

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 766**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/04** (2006.01)  
**C08F 2/18** (2006.01)  
**C08F 4/42** (2006.01)  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 10/14** (2006.01)  
**B01J 31/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2000 E 00967030 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1230274**

54 Título: **Composiciones de catalizador organometálicos**

30 Prioridad:

**29.09.1999 US 408904**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.08.2014**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 SIX PINES DRIVE  
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX, P.;  
COLLINS, KATHY, S.;  
SMITH, JAMES, L.;  
BENHAM, ELIZABETH, A.;  
JOHNSON, MARVIN, M.;  
EATON, ANTHONY, P.;  
JENSEN, MICHAEL, D.;  
MARTIN, JOEL, L. y  
HAWLEY, GIL, R.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 484 766 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de catalizador organometálicos

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Por "consiste esencialmente en" en la presente memoria se entiende que las etapas de proceso, sustancia o mezcla de sustancias citadas tras la presente frase no incluyen ninguna etapa respectiva adicional o componentes que podrían afectar materialmente al funcionamiento del proceso, las propiedades de la sustancia o combinación de sustancias producidas por medio del proceso o citados tras la presente frase.

La producción de polímeros es un negocio de muchos miles de millones de dólares. Este negocio produce millones de libras de polímeros cada año. Se han invertido millones de dólares en el desarrollo de tecnologías que puedan añadir valor a este negocio.

Una de estas tecnologías se denomina tecnología de catalizador de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno se conocen desde aproximadamente 1960. Sin embargo, su baja productividad no ha permitido su comercialización. Alrededor de 1975, se descubrió que la puesta en contacto de una parte de agua con dos partes de trimetilamonio para formar metil aluminoxano, y posteriormente la puesta en contacto de dicho metil aluminoxano con un compuesto de metaloceno, formaba un catalizador de metaloceno y tenía una mayor actividad. Sin embargo, pronto se apreció que se necesitaban grandes cantidades de metil aluminoxano costoso para formar un catalizador de metaloceno. Esto ha constituido un impedimento importante para la comercialización de los catalizadores de metaloceno.

Se han usado los compuestos de borato en lugar de grandes cantidades de metil aluminoxano. No obstante, esto no resulta satisfactorio, ya que los compuestos de borato son muy sensibles a los venenos y a la descomposición, y puede también resultar muy caros.

También debería apreciarse que es importante disponer de un catalizador heterogéneo. Esto es debido a que se requieren catalizadores heterogéneos para la mayoría de los procesos de polimerización comerciales. Además, los catalizadores heterogéneos pueden conducir a la formación de partículas poliméricas sustancialmente uniformes que tienen una elevada densidad aparente. Estos tipos de partículas sustancialmente uniformes resultan deseables ya que mejoran la eficacia de la producción y transporte del polímero. Se han llevado a cabo esfuerzos para producir catalizadores de metaloceno heterogéneos; no obstante, estos catalizadores no han resultado completamente satisfactorios.

El documento US 5.885.924 describe soportes halogenados y activadores sobre soporte.

Por tanto, es necesario en la industria de polímeros proporcionar un material rentable que active los catalizadores de metaloceno, y son necesarios catalizadores de metaloceno heterogéneos eficaces. Los inventores proporcionan la presente invención para contribuir a solucionar estos problemas.

## SUMARIO DE LA INVENCION

Resulta deseable proporcionar un proceso que produzca una composición de catalizador que se pueda usar para polimerizar al menos un monómero para producir un polímero.

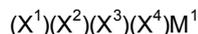
También resulta deseable proporcionar la composición de catalizador.

De nuevo, resulta deseable proporcionar un proceso que comprenda poner en contacto al menos un monómero y la composición de catalizador en condiciones de polimerización para producir el polímero.

Una vez más, resulta deseable proporcionar un artículo que comprenda el polímero producido con la composición de catalizador de la presente invención.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un proceso para producir una composición de catalizador. El proceso comprende (u opcionalmente, "consiste esencialmente en", o "consiste en") poner en contacto un compuesto organometálico, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro;

en el que el compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula general:



en la que  $M^1$  está seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio;

en la que  $(X^1)$  está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos;

en la que los sustituyentes sobre los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos de  $(X^1)$  están seleccionados entre el grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos de haluro de alquilo, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno;

en la que al menos un sustituyente de  $(X^1)$  puede ser un grupo de puente que conecta  $(X^1)$  y  $(X^2)$ ;

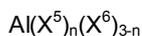
en la que  $(X^3)$  y  $(X^4)$  están seleccionados de manera independiente entre el grupo que consiste en haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos,

combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos alquilóxido, grupos alquilóxido sustituidos, grupos arilóxido, grupos arilóxido sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos;

5 en la que ( $X^2$ ) está seleccionado entre el grupo que consiste en ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos, haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos alquilóxido, grupos alquilóxido sustituidos, grupos arilóxido, grupos arilóxido sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos;

10 en la que los sustituyentes de ( $X^2$ ) están seleccionados entre el grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos de haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno;

15 en la que al menos un sustituyente de ( $X^2$ ) puede ser un grupo de puente que conecta ( $X^1$ ) y ( $X^2$ );  
en la que el compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula general:



20 en la que ( $X^5$ ) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

en la que ( $X^6$ ) es un haluro, hidruro o alcóxido; y

en la que "n" es un número de 1 a 3 incluidos;

25 en la que el compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro comprende fluoruro y un compuesto de óxido sólido;

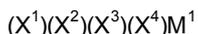
en la que el compuesto de óxido sólido está seleccionado entre el grupo que consiste en sílice-titania y sílice y circonia en la que se constata la ausencia de compuestos de aluminóxano y compuestos de borato.

30 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un proceso para poner en contacto al menos un monómero y la composición de catalizador en condiciones de polimerización para producir un polímero.

Estos objetivos, y otros objetivos, resultarán más evidentes para los expertos en la técnica tras la lectura de la presente divulgación.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35 Los compuestos organometálicos usados en la invención tienen la fórmula general siguiente:



40 En esta fórmula,  $M^1$  está seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio. Actualmente, el más preferido es cuando  $M^1$  es circonio.

En esta fórmula, ( $X^1$ ) está seleccionado, de manera independiente, entre el grupo que consiste en (en lo sucesivo "Grupo OMC-I"), ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, tales como, por ejemplo, tetrahidroindenilos, y fluorenilos sustituidos, tales como por ejemplo, octahidrofluorenilos.

45 Los sustituyentes de los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos de ( $X^1$ ) pueden estar seleccionados de manera independiente entre el grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos de haluro de alquilo, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno, con tal de que estos grupos no afecten de manera sustancial, y negativa, a la actividad de polimerización de la composición de catalizador.

50 Ejemplos apropiados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos apropiados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos y arenos. Grupos sililo sustituidos incluyen, pero sin limitarse a, grupos alquilsililo en los cuales cada grupo alquilo contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, grupos arilsililo y grupos arilalquilsililo. Los grupos de haluro de alquilo apropiados tienen grupos alquilo con 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los grupos organometálicos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, derivados de sililo sustituidos, grupos de estaño sustituidos, grupos de germanio sustituido y grupos de boro sustituidos.

55 Ejemplos apropiados de dichos sustituyentes son metilo, etilo, propilo, butilo, terc-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo, fenilo, cloro, bromo, yodo, trimetilsililo y feniloctilsililo.

60 En esta fórmula, ( $X^3$ ) y ( $X^4$ ) están seleccionados de forma independiente entre el grupo que consiste en (en lo sucesivo "Grupo OMC-II") haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos,

combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos alquilóxido, grupos alquilóxido sustituidos, grupos arilóxido, grupos arilóxido sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos, con tal de que estos grupos no afecten de manera sustancial y negativa a la actividad de

5

polimerización de la composición de catalizador. Ejemplos apropiados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos apropiados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos y arenos. Actualmente, se prefiere cuando ( $X^3$ ) y ( $X^4$ ) está seleccionado entre el grupo que consiste en haluros e hidrocarbilos, en los que dichos hidrocarbilos tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. No obstante, es lo más preferido cuando ( $X^3$ ) y ( $X^4$ ) están

10

seleccionado entre el grupo que consiste en fluoro, cloro y metilo. En esta fórmula, ( $X^2$ ) puede estar seleccionado bien entre grupo OMC-I o grupo OMC-II.

Al menos un sustituyente de ( $X^1$ ) o ( $X^2$ ) puede ser un grupo de puente que conecta ( $X^1$ ) y ( $X^2$ ), con tal de que el grupo de puente no afecte de manera sustancial y negativa a la actividad de la composición de catalizador. Grupos de puente apropiados incluyen, pero sin limitarse a, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos organometálicos, silicio, fósforo, boro y germanio.

15

Ejemplos apropiados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos apropiados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos y arenos. Los grupos organometálicos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, derivados de sililo sustituidos, grupos de estaño sustituidos, grupos de germanio sustituido y grupos de boro sustituidos.

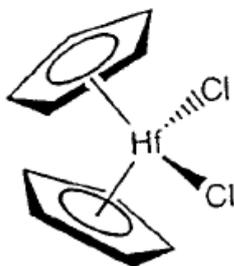
20

Se conocen varios procesos para preparar estos compuestos organometálicos. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 4.939.217; 5.210.352; 5.436.305; 5.401.817; 5.631.335, 5.571.880; 5.191.132; 5.480.848; 5.399.636; 5.565.592; 5.347.026; 5.594.078; 5.498.581; 5.496.781; 5.563.284; 5.554.795; 5.420.320; 5.451.649; 5.541.272; 5.705.478; 5.631.203; 5.654.454; 5.705.579; y 5.668.230.

Ejemplos específicos de dichos compuestos organometálicos son los siguientes:

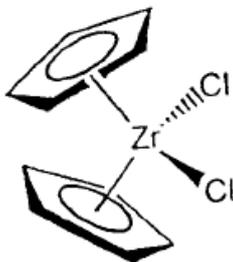
25

dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio;

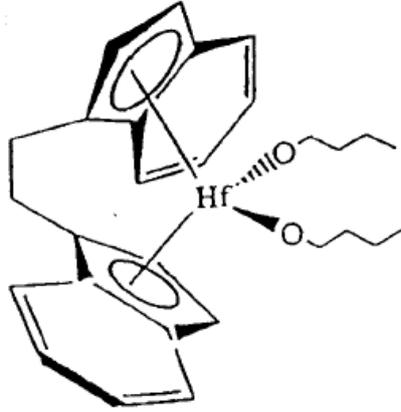


30

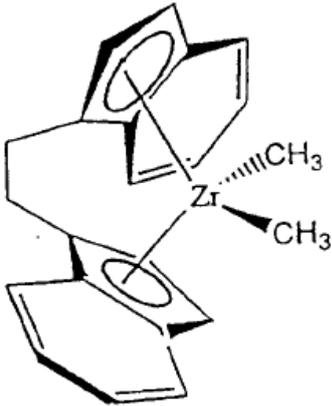
dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio;



1,2-etanodiilbis( $\eta^5$ -1-indenil)di-*n*-butoxyhafnio;

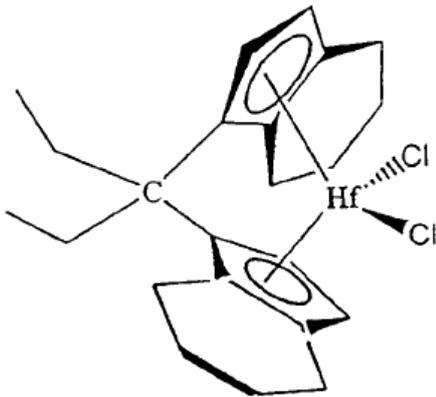


1,2-ethanodiilbis( $\eta^5$ -1-indenil)dimetilcirconio;



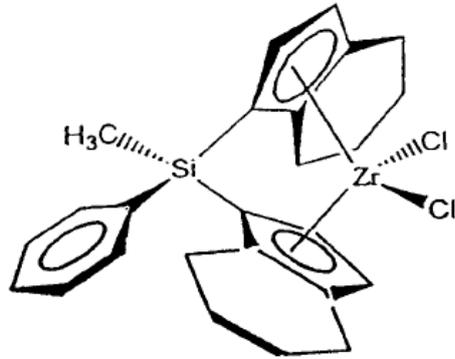
5

dicloruro de 3,3-pentanodiilbis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil)hafnio;

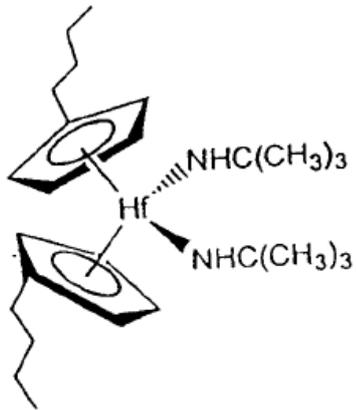


10

dicloruro de metilfenilsililbis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil)circonio;

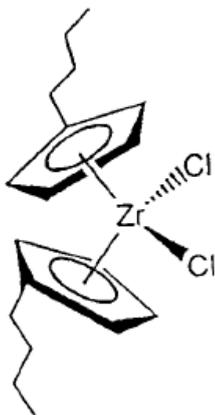


bis(*n*-butilciclopentadienil)bis(di-*t*-butilamido)hafnio;

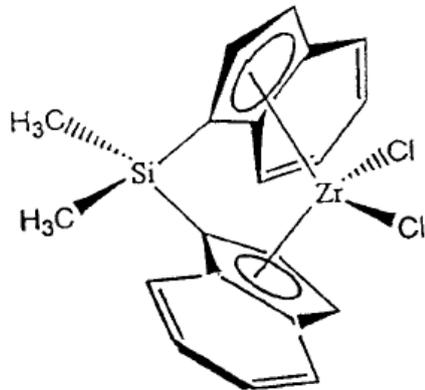


5

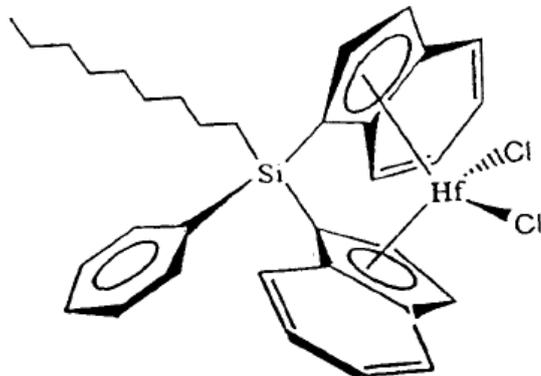
dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio;



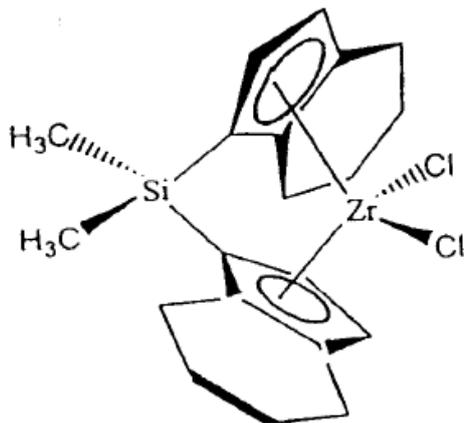
dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)circonio;



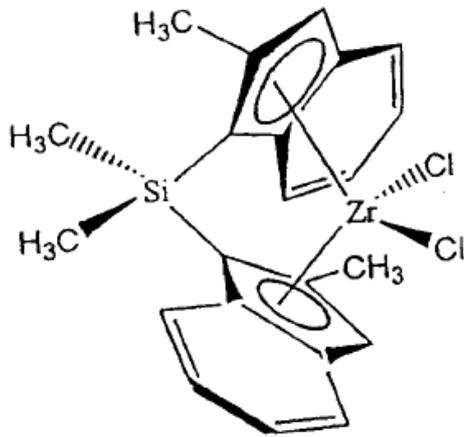
dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio;



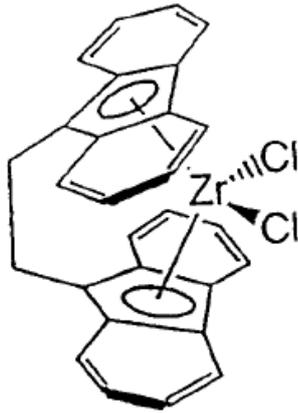
5 dicloruro de dimetilsililbis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil)circonio;



dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)circonio;

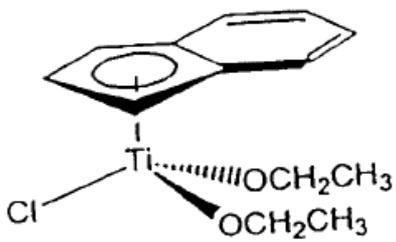


dicloruro de 1,2-etanodiilbis(9-fluorenil)circonio;



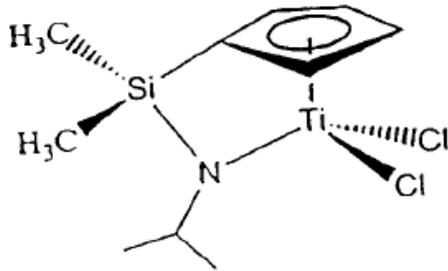
5

cloruro de indenil dietoxi titanio (IV);

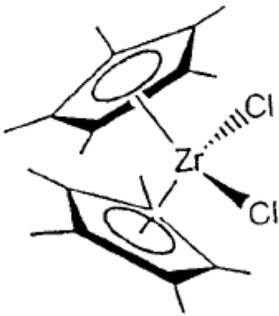


10

dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadieniltitanio;

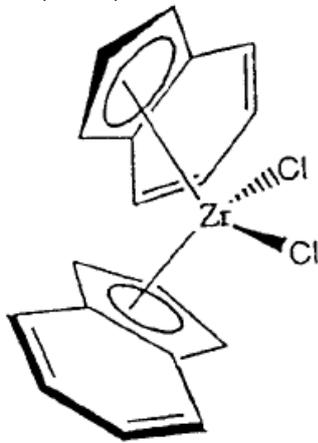


dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio;



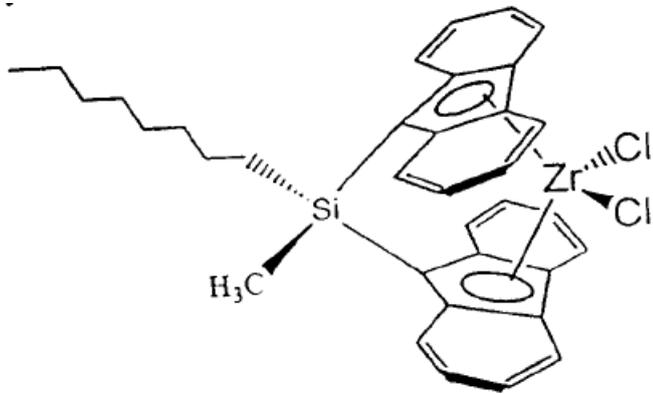
5

dicloruro de bis(indenil)circonio;



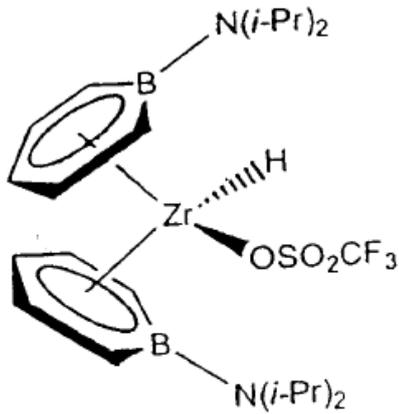
10

dicloruro de metiloctilsilil bis (9-fluorenil) circonio;



y

trifluorometilsulfonato de bis-[1-(*N,N*-diisopropilamino)boratabencen]hidrocirconio;



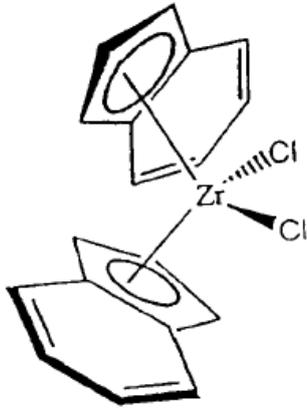
5

Preferentemente, dicho compuesto organometálico está seleccionado entre el grupo que consiste en dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio;

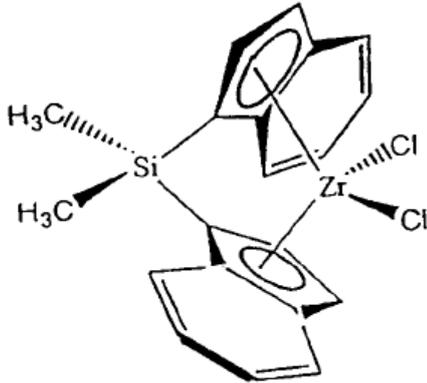


10

dicloruro de bis(indenil)circonio;

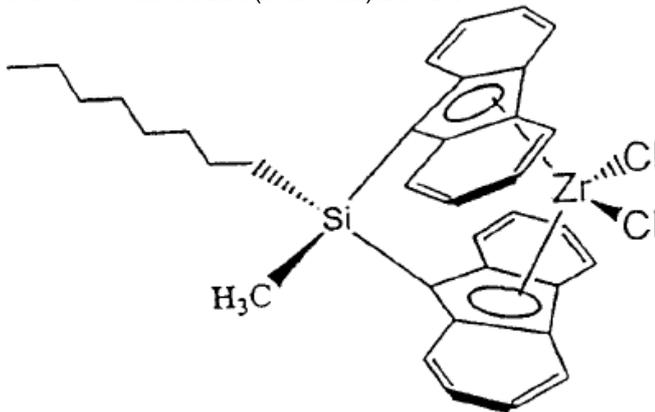


dicloruro de metilsililbis(1-indenil) circonio;



y

5 dicloruro de metiloctilsililbis(9-fluorenil)circonio.



Los compuestos organometálicos tienen la siguiente fórmula:



En esta fórmula, ( $\text{X}^5$ ) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Actualmente, se prefiere cuando ( $\text{X}^5$ ) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. No obstante, lo más preferido es cuando ( $\text{X}^5$ ) está seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo e isobutilo.

15 En esta fórmula, ( $\text{X}^6$ ) es un haluro, hidruro o alcóxido. Actualmente, es preferible cuando ( $\text{X}^6$ ) está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en fluoro y cloro. No obstante, lo más preferido es cuando ( $\text{X}^6$ ) es cloro.

En esta fórmula, "n" es un número de 1 a 3 incluidos. No obstante, se prefiere cuando "n" es 3. Ejemplos de dichos compuestos es como se muestra a continuación:

- 5 trimetilaluminio;  
 trietilaluminio (TEA);  
 tripropilaluminio;  
 etóxido de dietilaluminio;  
 tributilaluminio;  
 10 hidruro de triisobutilaluminio;  
 triisobutilaluminio;  
 hidruro de diisobutilaluminio; y  
 cloruro de dietilaluminio.

Actualmente, se prefiere TEA.

- 15 El óxido sólido que contiene fluoruro comprende fluoruro y un compuesto de óxido sólido. El compuesto de óxido sólido está seleccionado entre el grupo que consiste en sílice-titania y sílice-circonia. Sílice es el componente mayoritario del compuesto de óxido sólido.

- 20 El contenido de titania de la sílice-titania generalmente varía de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 30 % en peso de titanio, preferentemente, de aproximadamente 2,5 % a aproximadamente 15 % en peso de titanio, y del modo más preferido, de 4 a 10 % en peso de titanio.

- El contenido de circonia de la sílice-circonia generalmente varía de aproximadamente 1 % a aproximadamente 40 % en peso de circonio, preferentemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % en peso de circonio, y del modo más preferido de 8 a 20 % en peso de circonio.

- 25 El compuesto de óxido sólido debería tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, preferentemente mayor que aproximadamente 0,6 cc/g y del modo más preferido mayor que 1 cc/g.

- El compuesto de óxido sólido debería tener un área superficial de 100 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g, y del modo más preferido, de 200 m<sup>2</sup>/g a 800 m<sup>2</sup>/g.

- 30 El compuesto de óxido sólido se puede preparar por medio de cualquier método conocido en la técnica. En un primer método, el compuesto de óxido sólido se puede preparar por medio de co-formación de gel de materiales acuosos, como viene representado en las patentes de EE.UU. Nos. 3.887.494; 3.119.569; 4.405.501; 4.436.882; 4.436.883; 4.392.990; 4.081.407; 4.981.831; y 4.152.503. En este procedimiento, se disuelve una sal de titanio o circonio, tal como sulfato de titanilo, en un ácido, al cual se añade hasta tiene lugar la formación de gel a pH neutro. Curado durante varias horas a aproximadamente pH 7 a 10 y aproximadamente de 60 a aproximadamente 90 °C seguido de lavado y secado. El secado se puede conseguir gracias a cualquier medio conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, destilación azeotrópica, secado por pulverización, secado instantáneo, secado a vacío y similar.

- 35 En un segundo método, el compuesto de óxido sólido se puede preparar por medio de co-formación de gel o disolución anhidra como viene representado por medio de las patentes de EE.UU. Nos. 4.301.034; 4.547.557; y 4.339.559. Por medio de estas técnicas, se disuelve un silicato orgánico, tal como, por ejemplo, ortosilicato de tetraetilo, y un titanato orgánico o circonato orgánico, tal como, por ejemplo, tetraisopropóxido de titanio o circonio, en una disolución orgánica, tal como, por ejemplo, un alcohol, al cual se añade una pequeña cantidad de agua con un ácido o base para provocar la hidrólisis y la formación de gel del compuesto de óxido sólido. El orden de introducción de estos ingredientes se puede variar, y la adición de cada uno se puede dividir en etapas para lograr las propiedades deseadas. Con frecuencia, el curado y el secado dan como resultado una elevada porosidad de compuesto de óxido sólido.

- 45 En un tercer método, el compuesto de óxido sólido se puede preparar por medio de revestimiento de sílice con una capa de titania o circonia, como viene ejemplificado por medio de las patentes de EE.UU. Nos. 4.424.320; 4.405.768; 4.402.864; 4.382.022; 4.368.303; y 4.294.724. Se puede usar cualquier técnica conocida en la técnica. Un método particularmente conocido es tratar una sílice, que se ha secado a aproximadamente 200 °C para retirar el agua adsorbida, con una disolución orgánica de alcóxido de titanio o circonio, tal como, por ejemplo, isopropóxido de titanio, o un haluro de titanio o circonio, tal como, por ejemplo, tetracloruro de titanio. El secado y calcinación posteriores al aire a temperatura elevada convierten el titanio o el circonio en titania o circonia, que permanecen sustancialmente dispersados. Esta reacción también se puede conseguir en fase gas si el compuesto de titanio o circonio se vaporizan en una corriente de gas que posteriormente se deja entrar en contacto con la sílice.

- 50 Se puede usar cualquier método conocido en la técnica para la fluoración del compuesto de óxido sólido con un compuesto que contiene flúor en la presente invención. Una forma común es impregnar el compuesto de óxido sólido con una disolución acuosa de sal que contiene fluoruro, tal como, por ejemplo, fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F), bifluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), ácido fluorhídrico (HF), silicofluoruro de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), fluoroborato de amonio (NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>), fluorofosfato de amonio (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>), ácido fluorobórico (HBF<sub>4</sub>), y sus mezclas. Alternativamente, se puede disolver el compuesto que contiene flúor en un disolvente orgánico, tal como un alcohol, y se puede usar para impregnar el compuesto de óxido sólido con el fin de minimizar la retracción de los poros durante el secado. El secado se puede

conseguir por medio de cualquier método conocido en la técnica, tal como secado a vacío, secado por pulverización, secado instantáneo y similar.

El compuesto que contiene flúor también se puede incorporar al gel por medio de la adición al mismo de uno de los materiales acuosos antes de la formación de gel. Estos materiales acuosos se divulgaron en los métodos primero y segundo para la preparación de compuestos de óxido sólidos comentados anteriormente en la presente divulgación.

El compuesto que contiene fluoruro también se puede añadir a una suspensión que contiene un gel antes del secado. Se describió la formación de un gel en los métodos primero y segundo para preparar los compuestos de óxido sólidos comentados anteriormente en la presente divulgación.

También se puede añadir el compuesto que contiene flúor durante la calcinación. En esta técnica, el compuesto que contiene fluoruro se vaporiza para dar lugar a una corriente usada para fluidizar el compuesto de óxido sólido de manera que experimente formación de fluoruro a partir de la corriente de gas. Además de los diferentes compuestos que contienen fluoruro descritos anteriormente, se pueden usar fluoruros orgánicos volátiles a temperaturas por encima de los puntos de descomposición, o a temperaturas lo suficientemente elevadas para provocar la reacción. Por ejemplo, se puede vaporizar perfluorohexano, perfluorobenceno, ácido trifluoroacético, anhídrido trifluoroacético, hexafluoroacetilacetato y similares y se pueden poner en contacto con el compuesto de óxido sólido de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 °C en aire o nitrógeno. También se pueden usar los vapores que contienen fluoruro inorgánico, tales como, por ejemplo, ácido fluorhídrico o incluso gas de flúor elemental.

El compuesto de óxido sólido también se puede calcar a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 900 °C antes del tratamiento con fluoruro.

La cantidad de fluoruro presente antes de la calcinación es de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 % en peso de fluoruro basado en el peso de compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro antes de la calcinación. Preferentemente, es de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 % en peso, y del modo más preferido, es de 4 a 20 % en peso de fluoruro basado en el peso de compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro antes de la calcinación.

Es importante que el compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro se calcine. Generalmente, esta calcinación se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C, y durante un tiempo dentro de un intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. Preferentemente, el compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro se calcina a temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 700 °C y un tiempo dentro del intervalo de 1 hora a 50 horas, del modo más preferido, temperaturas de 350 °C a 600 °C, y un tiempo dentro del intervalo de 3 horas a 20 horas.

La calcinación se puede completar en cualquier atmósfera apropiada. Generalmente, la calcinación se completa en una atmósfera inerte. Alternativamente, la calcinación se puede completar en una atmósfera oxidante, tal como, oxígeno o aire, o en una atmósfera reductora, tal como, hidrógeno o monóxido de carbono. La calcinación también se puede llevar a cabo por etapas, por ejemplo, llevando a cabo el tratamiento con fluoruro en una fase gas a una temperatura baja, y posteriormente la calcinación a temperatura elevada. Alternativamente, la calcinación se puede llevar a cabo en primer lugar en una atmósfera oxidante, posteriormente en una atmósfera reductora a una temperatura diferente, o vice-versa.

Opcionalmente, se puede incluir una pequeña cantidad de cloruro en el tratamiento de calcinación o después del mismo para lograr una actividad más elevada en algunos casos, o para aumentar la contribución del titanio o circonio.

Las composiciones de catalizador de la presente invención se pueden producir poniendo en contacto el compuesto organometálico, el compuesto de organoaluminio y el compuesto de óxido sólido fluorado, juntos. Este contacto puede ocurrir de varias formas, tal como, por ejemplo, por medio de mezcla. Además, cada uno de estos compuestos se puede introducir en el interior del reactor de forma separada, o se pueden poner en contacto varias combinaciones de estos compuestos juntos antes de ponerlos en contacto de manera adicional en el reactor, o se pueden poner en contacto los tres compuestos juntos antes de introducirlos en el reactor.

Actualmente, un método consiste en poner en contacto por primera vez el compuesto organometálico y el compuesto de óxido sólido fluorado juntos, durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, preferentemente de 1 minuto a 1 hora, a una temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente de 15 °C a 80 °C, para formar una primera mezcla, y posteriormente poner en contacto esta primera mezcla con un compuesto de organoaluminio para formar la composición de catalizador.

Otro método es poner en pre-contacto el compuesto organometálico, el compuesto de organoaluminio y el compuesto de óxido sólido fluorado antes de la inyección en el interior de un reactor de polimerización durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, preferentemente, 1 minuto a 1 hora, a una temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente de 20 °C a 80 °C.

Una proporción en peso del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro en la composición de catalizador varía de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1000, preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100, y del modo más preferido de 1:1 a 1:50.

Una proporción en peso del compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro con respecto al compuesto organometálico en la composición de catalizador varía de aproximadamente 10.000:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 10:1, y del modo más preferido de 250:1 a 20:1. Las proporciones están basadas en la cantidad de los componentes para proporcionar la composición de catalizador.

Tras el contacto, la composición de catalizador comprende un compuesto organometálico posterior al contacto, un compuesto de organoaluminio posterior al contacto, y un compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro posterior al

contacto. Debería apreciarse que el compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro posterior al contacto es mayoritario, en peso, en la composición de catalizador. Con frecuencia, los componentes específicos de un catalizador no se conocen, por tanto, para la presente invención, se describe la composición de catalizador como que comprende los compuestos posteriores al contacto.

5 Una proporción en peso del compuesto de organoaluminio posterior al contacto con respecto al compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro posterior al contacto en la composición de catalizador varía de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1000, preferentemente, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100, y del modo más preferido de 1:1 a 1:50.

10 Una proporción en peso del compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro posterior al contacto con respecto al compuesto organometálico posterior al contacto en la composición de catalizador varía de aproximadamente 10.000:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente, de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 10:1, y del modo más preferido de 250:1 a 20:1.

15 La composición de catalizador de la presente invención tiene una actividad mayor que una composición de catalizador que usa el mismo compuesto organometálico, y el mismo compuesto de organoaluminio, pero usa sílice o titanía que se han impregnado con fluoruro como se muestra en los ejemplos comparativos 4 y 5. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, y con una temperatura de polimerización de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C, y una presión de etileno de aproximadamente 2,85 a 5,61 MPa (de 400 a aproximadamente 800 psig). El reactor no debería tener indicación sustancial de formación de incrustaciones de pared, revestimiento u otras formas de suciedad.

20 No obstante, es preferible que la actividad sea mayor que aproximadamente 1000 gramos de polímero por gramo de compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro por hora, más preferentemente mayor que 2000, y del modo más preferido mayor que 2.500. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, y con una temperatura de polimerización de 90 °C, y una presión de etileno de 3,893 MPa (550 psig). El reactor no debería tener indicación sustancial de formación de incrustaciones de pared, revestimiento u otras formas de suciedad.

25 Uno de los aspectos importantes de la presente invención es que no se usa aluminóxano con el fin de formar la composición de catalizador. El aluminóxano es un compuesto caro que aumenta en gran medida los costes de producción del polímero. Esto también significa que no se necesita agua para contribuir a la formación de dichos aluminóxanos. Esto resulta beneficioso ya que, en ocasiones, el agua inactiva un proceso de polimerización. De manera adicional, debería apreciarse que no se usan compuestos de borato con el fin de formar la composición de catalizador. En resumen, esto significa que la composición de catalizador, que es heterogénea, y que se puede usar para polimerizar los monómeros o monómeros y uno o más monómeros, se puede producir de forma sencilla y barata debido a la ausencia de cualesquiera compuestos de aluminóxano o compuestos de borato. De manera adicional, no es necesario añadir ningún compuesto de organocromo, ni tampoco  $MgCl_2$  para formar la invención. Aunque no se necesiten compuestos de organocromo o  $MgCl_2$  en las realizaciones preferidas, se pueden usar estos compuestos en otras realizaciones de la presente invención.

30 En otra realización de la presente invención, se proporciona un proceso que comprende al menos un monómero y la composición de catalizador para producir al menos un polímero. El término "polímero" según se usa en la presente divulgación incluye homopolímeros y copolímeros. La composición de catalizador se puede usar para polimerizar al menos un monómero para producir un homopolímero o un copolímero. Normalmente, los homopolímeros están formados por residuos de monómero, que tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono por molécula. Actualmente, es preferible cuando al menos un monómero está seleccionado entre el grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y sus mezclas.

40 Cuando se desea un homopolímero, los más preferido es polimerizar etileno o propileno. Cuando se desea un copolímero, el copolímero comprende residuos monoméricos y uno o más residuos comonoméricos, que tienen cada uno de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. Comonomeros apropiados incluyen, pero sin limitarse a, 1-olefinas alifáticas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono por molécula, tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 1-octeno y otras olefinas y diolefinas conjugadas y no conjugadas tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,7-hexadieno y otras de las citadas diolefinas y sus mezclas. Cuando se desea un copolímero, es preferible polimerizar etileno y al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. La cantidad de comonómero introducida en la zona del reactor para producir un copolímero es generalmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total de monómero y comonómero, preferentemente, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5, y del modo más preferido de 0,1 a 4. Alternativamente, se puede usar una cantidad suficiente para proporcionar las concentraciones anteriormente descritas, en peso, en el copolímero producido.

45 Los procesos que pueden polimerizar al menos un monómero para producir un polímero se conocen en la técnica, tal como, por ejemplo, polimerización en suspensión, polimerización en fase gas y polimerización en disolución. Es preferible llevar a cabo la polimerización en suspensión en una zona de reacción de bucle. Los diluyentes apropiados usados en la polimerización en suspensión se conocen en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos en las

60

condiciones de reacción. El término "diluyente" según se usa en la presente divulgación no necesariamente significa un material inerte. Es posible que un diluyente pueda contribuir a la polimerización. Hidrocarburos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Además, lo más preferido es usar isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión. Ejemplos de dicha tecnología se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. Nos. 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280; y 5.597.892.

Las composiciones de catalizador usadas en el presente proceso producen partículas poliméricas de alta calidad sin obstruir sustancialmente el reactor. Cuando se usa la composición de catalizador en una zona de reactor de bucle en condiciones de polimerización, es preferible cuando el tamaño de partícula del compuesto de óxido sólido se encuentra dentro del intervalo de 10 a aproximadamente 1000 micrómetros, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 micrómetros, y del modo más preferido, de 50 a 200 micrómetros, para lograr el mejor control durante la polimerización.

En una realización específica de la presente invención, se proporciona un proceso para producir una composición de catalizador, comprendiendo el proceso (opcionalmente "consistiendo esencialmente en" o "consistiendo en"):

- (1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un bifluoruro de amonio que contiene agua para producir un compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro; en el que el compuesto de óxido sólido está seleccionado entre el grupo que consiste en sílice-titania y sílice-circonia;
- (2) calcinar el compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro a una temperatura dentro del intervalo de 350 a 600 °C, para producir una composición calcinada que tiene de 4 a 20 por ciento en peso de fluoruro basado en el peso del compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro antes de la calcinación;
- (3) combinar la composición calcinada y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio a una temperatura dentro del intervalo de 15 °C a 80 °C para producir una mezcla; y
- (4) después de un tiempo entre 1 minuto y 1 hora, combinar la mezcla y el trietilamonio para producir la composición de catalizador.

Se puede usar hidrógeno en la presente invención en un proceso de polimerización para controlar el peso molecular del polímero.

Una de las características de la presente invención es que el compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro activa el compuesto organometálico de manera mucho más eficaz que la sílice, sílice-titania o sílice-circonia solas. De este modo, titania o circonia contribuyen a la activación del compuesto organometálico. Una segunda característica de la presente invención es que titania o circonia es un catalizador de polimerización débil por sí mismo, lo que proporciona un componente de elevado peso molecular sobre una distribución de peso molecular simétrica del polímero producido por medio del compuesto organometálico. Este componente de elevado peso molecular, o distribución de peso molecular oblicua, imparte una mayor resistencia en masa fundida y respuesta de cizalladura al polímero que se podría obtener a partir de compuestos organometálicos típicos. Estos polímeros pueden variar en cuanto a distribución de peso molecular dependiendo del compuesto organometálico usado y de la contribución relativa de titanio o circonio. Una característica especial de la presente invención, por tanto, es que se pueden producir polidispersidades de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 4,0 y valores de HLM/MI de aproximadamente 25 a 50, a partir de compuestos organometálicos que, de lo contrario, proporcionarían polidispersidades de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 2,5, y valores de HLM/MI menores que aproximadamente 20.

Una vez que se han producido los polímeros, se pueden formar para dar lugar a varios artículos tales, como por ejemplo, recipientes domésticos y utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Varios procesos pueden formar estos artículos. Normalmente, se añaden aditivos y modificadores, al polímero con el fin de proporcionar los efectos deseados. Se piensa que por medio del uso de la invención descrita en la presente memoria, se pueden producir artículos a un coste menor, al tiempo que se mantienen la mayoría, si no todas, las propiedades de los polímeros producidos con los compuestos organometálicos.

## EJEMPLOS

### Métodos de Ensayo

Se usó un "Instrumento de Distribución de Tamaño de Poro de Nitrógeno Autosorb-6 Quantachrome" para determinar el área superficial y el volumen de poro de los soportes. Este instrumento se adquirió en Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

Se determinó la densidad del polímero en gramos por centímetro cúbico (g/cc) sobre una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 minutos a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928, Procedimiento C.

Se determinó el índice en masa fundida con carga elevada (HLM, g/10 minutos) de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

Se determinó el índice en masa fundida (MI, g/10 min) de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2.160 gramos.

#### Descripción de las Operaciones de Polimerización

5 Se llevaron a cabo las operaciones de polimerización en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador magnético que se movía a 400 revoluciones por minuto (rpm). El reactor estaba rodeado por una camisa de acero que contenía metanol en ebullición con una conexión a un condensador de acero. Se controló el punto de ebullición del metanol variando la presión de nitrógeno aplicada al condensador y la camisa, lo que permitió un control preciso de la temperatura hasta medio grado centígrado, con ayuda de instrumentos electrónicos de control.

10 A menos que se afirme lo contrario, en primer lugar se introdujo una pequeña cantidad (de 0,01 a 0,10 gramos normalmente) de un compuesto de óxido o del compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro de la invención bajo nitrógeno en un reactor seco. A continuación, se añadieron dos mililitros de una disolución de un compuesto organometálico que contenía 0,5 gramos de un compuesto organometálico (normalmente dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio) por cada 100 mililitros de tolueno por medio de una jeringa. Posteriormente, se introdujeron 1,2 litros de líquido de isobutano en un reactor, y se calentó el reactor a 90 °C. Se añadieron un mililitro o dos mililitros de TEA en forma de disolución de 15 % en peso (1 molar) en heptano o dicloruro de etil aluminio (EADC) en forma de disolución de 25 % en peso (1,5 molar) en heptano en el momento medio de la adición de isobutano. Finalmente, se añadió etileno al reactor para igualar una presión fijada, normalmente de 3,893 MPa (550 psig), que se mantuvo durante el experimento. Se dejó continuar la agitación durante el tiempo especificado, normalmente alrededor de una hora, y se apreció la actividad por medio del registro del flujo de etileno en el interior del reactor para mantener la presión.

20 Tras el tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno, se despresurizó lentamente el reactor y se abrió para recuperar un polímero granular. En todos los casos, el reactor estuvo limpio sin indicativo de ninguna incrustación de pared, revestimiento u otras formas de suciedad. Posteriormente, se retiró el polímero y se pesó.

#### Ejemplos Comparativos 1 & 2 (Sin Compuesto de Óxido)

Este ejemplo demuestra que una disolución de compuesto organometálico añadida a un reactor con un compuesto de organoaluminio pero sin compuesto de óxido no proporciona ninguna actividad. Se llevó a cabo una operación de polimerización como se ha descrito anteriormente. En primer lugar, se añadieron 2 mililitros de dicloruro de una disolución de bis(n-butilciclopentadienil)circonio (0,5 gramos de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio por cada 100 ml de tolueno). Posteriormente, se añadieron medio mililitro de isobutano seguido de 2 mililitros de TEA de 15 % en peso en el ejemplo 1 o 2 mililitros de dicloruro de etilamonio de 25 % (EADC) en el ejemplo 2. Se añadió la otra mitad del isobutano y, finalmente, etileno. No se observó actividad. Tras una hora de agitación, se despresurizó el reactor y se abrió, pero en cada caso, no se encontró polímero alguno. La Tabla 1 muestra estos resultados.

#### Ejemplo Comparativo 3 (Sílice)

Este ejemplo demuestra el uso de sílice como activador para un compuesto organometálico cuando se usa con un compuesto de organoaluminio.

40 Se obtuvo sílice a partir de W. R Grace, calidad 952, que tenía un volumen de poros de 1,6 cc/g y un área superficial de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo. Se introdujeron aproximadamente 10 gramos de sílice en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Al tiempo que se colocó la sílice sobre el soporte en el disco, se insufló aire seco a través del disco con una tasa lineal de aproximadamente 1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora. Posteriormente se encendió un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo, y se elevó la temperatura a la tasa de 400 °C por hora hasta una temperatura de 600 °C. A esta temperatura, se permitió que la sílice se fluidificara durante tres horas en aire seco para producir una sílice calcinada. Posteriormente, se recogió la sílice y se almacenó en nitrógeno seco. No tuvo lugar exposición alguna a la atmósfera.

45 A continuación, se añadió la sílice calcinada al reactor, seguido de una disolución de un compuesto organometálico y una disolución de TEA como se ha descrito anteriormente. Estas operaciones se muestran en la Tabla 1, que lista la cantidad de sílice calcinada introducida, el tiempo de operación en minutos y la cantidad de polímero producido. La sílice calcinada no produjo apenas polímero.

#### Ejemplo Comparativo 4 (Sílice que contiene fluoruro)

55 Se impregnó una muestra de 50 gramos de sílice de calidad 952 como se ha descrito previamente con 100 mililitros de una disolución acuosa que contenía 5 gramos de bifluoruro de amonio disuelto para producir una sílice que contiene fluoruro. Esto proporcionó a la muestra una consistencia arenosa húmeda que posteriormente se secó bajo media atmósfera de vacío a 110 °C durante la noche. A continuación, se calcinó la sílice que contiene fluoruro en aire seco a 600 °C por medio de los procedimientos descritos en el Ejemplo 3. La sílice que tiene fluoruro tenía un área superficial de aproximadamente 192 metros cuadrados por gramo y un volumen de poro de aproximadamente 1,29 cc/g.

A continuación, se sometió a ensayo una muestra de esta sílice que contiene fluoruro como activador para un compuesto organometálico y un compuesto organometálico en un experimento de polimerización. Como se muestra en la Tabla 1, no proporcionó actividad alguna.

#### 5 Ejemplo Comparativo 5 (Titania que contiene fluoruro)

Se obtuvo una muestra de 5 gramos de titania Aerosil a partir de Degussa, Inc., y se calcinó en aire seco a 600 °C durante tres horas como se describe en el Ejemplo 3. Durante esta calcinación, se inyectó un mililitro de perfluorohexano en el interior de una corriente de gas aguas arriba del lecho de titania. A medida que aumentó el vapor de perfluorohexano en el lecho de 600 °C, se produjo la descomposición, formándose un depósito de fluoruro sobre la superficie de titania. Esto produjo titania que contiene fluoruro.

Posteriormente, se sometió a ensayo una muestra pequeña de esta titania que contiene fluoruro como activador para un compuesto organometálico en un experimento de polimerización. Como se observa en la Tabla 1, no se proporcionó apenas actividad.

#### 15 Ejemplo Comparativo 6 (Sílice-Titania)

Se preparó sílice-titania por medio de co-formación de gel como se describe en Deitz, patente de EE.UU. 3.887.494. Se disolvió sulfato de titanilo en ácido sulfúrico concentrado, al cual se añadió una disolución de silicato de sodio lentamente con agitación intensa. Cuando el pH alcanzó aproximadamente 6, la mezcla formó un gel para dar lugar a una masa transparente homogénea. Posteriormente, se sometió esto a curado a 80 °C y pH 7 durante tres horas, después se lavó nueve veces con agua y dos veces en nitrato de amonio de 1 % en peso. Posteriormente, se secó este gel de forma azeótropa en acetato de etilo para producir sílice-titania. La sílice-titania contenía aproximadamente de 8 % de titanio y tenía un área superficial de aproximadamente 450 metros cuadrados por gramo y un volumen de poros de aproximadamente 2,0 cc/g. A continuación, se calcinó una muestra de 10 gramos de sílice-titania a 600 °C durante tres horas en aire seco de fluidización. Posteriormente, se sometió a ensayo la actividad de polimerización de una pequeña muestra de sílice-titania con una disolución de compuesto organometálico. Como se muestra en la Tabla 1, no se exhibió actividad apreciable alguna.

#### 30 Ejemplo de la Invención 7 (Sílice-Titania que contiene fluoruro calcinada a 600 grados. C.)

Se calcinó una muestra de 8,51 gramos de sílice-titania del Ejemplo 5 por medio de fluidización en aire seco a 600 °C durante tres horas. A continuación, se impregnó con 35 mililitros de una disolución preparada disolviendo 2,50 gramos de bifluoruro de amonio en 100 mililitros de metanol. Esto llevó la sílice-titania hasta sequedad incipiente y constituyó un equivalente de 3,9 milimoles de fluoruro por gramo para producir una sílice-titania que contiene fluoruro. A continuación, se evaporó el metanol y se calcinó de nuevo la sílice-titania que contiene fluoruro en aire a 600 °C durante tres horas como se descrito anteriormente.

Posteriormente, se introdujeron en primer lugar 0,1166 gramos de sílice-titania que contiene fluoruro en nitrógeno en un reactor seco. Posteriormente, se añadieron con una jeringa dos mililitros de una disolución de compuesto organometálico que contenía 0,5 gramos de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio por cada 100 mililitros de tolueno. Posteriormente, se introdujeron 1,2 litros de isobutano y se calentó el reactor hasta 900 °C. Se añadió un mililitro de TEA de 15 % a la mitad de la adición de isobutano. Finalmente, se añadió etileno al reactor para igualar 3,893 MPa (550 psig) de presión que se mantuvo durante el experimento. Se permitió que la agitación continuara durante una hora, y se apreció la actividad registrando el flujo de etileno al interior del reactor para mantener la presión.

Tras el tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno, y se despresurizó lentamente el reactor y se abrió para recuperar un polímero granular. El reactor estuvo limpio sin indicación alguna de incrustaciones de pared, revestimiento u otras formas de suciedad. Se retiró el polímero y se pesó dando lugar a 137,5 gramos. De este modo, se comprobó que la actividad fue de 1164 gramos de polímero producido por gramo de sílice-titania que contiene fluoruro introducida por hora. La Tabla 1 muestra los datos.

El polímero presentó una distribución de peso molecular más amplia que los polímeros producidos por medio de compuestos organometálicos típicos. Tuvo un índice en masa fundida de 0,04 g/10 minutos y tuvo un índice en masa fundida de carga elevada de 1,72 g/10 minutos, lo que aporta una proporción de cizalladura de 42,5, que es más elevada que la proporción normal de 16-17 obtenida a partir de los compuestos organometálicos. Se comprobó que el peso molecular medio expresado en número fue de 66.000, y el peso molecular medio expresado en peso fue de 178.000, lo que proporciona una polidispersidad (Mw/Mn) de 2,7. Estos datos se muestran en la Tabla 2.

#### Ejemplos de la Invención 8 & 9 (Sílice-Titania Que Contiene Fluoruro Calcinada a 450 grados. C.)

Se calcinó otra muestra de sílice-titania que contiene fluoruro descrita en el Ejemplo 7 a 450 °C en lugar de a 600 °C. También se sometió a ensayo en una operación de polimerización, y se comprobó que la actividad aumentó hasta 1834 gramos de polímero obtenido por gramos de sílice-titania que contiene fluoruro introducida por hora (Tabla 1, Ejemplo 8).

Se sometió de nuevo a ensayo esta sílice-titania que contiene fluoruro y calcinada a 450 °C, exceptuando que se dejó reaccionar con TEA y el compuesto organometálico a 90 °C en un reactor durante 20 minutos antes de añadir el etileno. Esta etapa aumentó la actividad medida hasta 2837 gramos de polímero por gramo de sílice-titania que contiene fluoruro por hora (Tabla 1, Ejemplo 9).

5

Ejemplos Comparativos 10 & 11 ( Sílice-Circonia)

Se preparó sílice-circonia por medio del siguiente procedimiento. Se obtuvo una sílice procedente de W.R. Grace de calidad 952 que tenía un área superficial de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo y un volumen de poros de aproximadamente 1,6 cc/g. Se secó una muestra de 26,3 gramos durante tres horas a 200 °C en nitrógeno de fluidización. Posteriormente, se añadieron 50 mililitros de disolución de heptano que contenía 11,72 gramos de propóxido de circonio a la muestra. Posteriormente, se evaporó el heptano bajo nitrógeno a 60 grados C hasta que la muestra estuvo seca para producir sílice-circonia. Posteriormente, se calcinó al aire a 600 °C durante tres horas. En dos ensayos, se comprobó que la actividad de polimerización de esta sílice-circonia produjo 35 y 78 gramos de polímero por gramo de sílice-circonia por hora.

10

15

Ejemplo de la Invención 12 (Sílice-Circonia Que Contiene Fluoruro)

Posteriormente se sometió a tratamiento con fluoruro la sílice-circonia usada en los Ejemplos 10 y 11 por medio del siguiente procedimiento. Se saturaron 14,3 gramos de sílice-circonia, que ya se habían calcinado a 600 °C, con una disolución acuosa que contenía 0,82 gramos de bifluoruro de amonio, lo que dió como resultado una sílice-circonia que contiene fluoruro que tenía una consistencia de arena húmeda. Se secó la sílice-circonia que contiene fluoruro a vacío a 120 °C durante la noche, posteriormente se calcinó en aire seco a 500 °C durante tres horas antes de someter a ensayo la actividad. La actividad aumentó a 465 gramos de polímero producidos por gramo de sílice-circonia por hora.

20

25

Ejemplo Comparativo 13 (Sílice-Circonia)

Se preparó una sílice-circonia que contenía 10 por ciento en peso de circonio por medio de formación de gel anhidro como se detalla en el siguiente procedimiento. Se añadió un mol (aproximadamente 200 ml) de ortosilicato de tetraetilo a 500 mililitros de n-propanol. Posteriormente, se añadió un mililitro de ácido sulfúrico junto con 30 mililitros de agua, lo que es aproximadamente 85 % de la cantidad requerida para la hidrólisis completa. Se agitó esta disolución durante treinta minutos para permitir la reacción. Se calentó ligeramente, indicando que tuvo lugar la hidrólisis. Posteriormente, se añadieron 71 mililitros de propóxido de circonio, pero no tuvo lugar precipitación alguna de circonio, lo que indica que se consumió sustancialmente todo el agua por medio de reacción con ortosilicato de tetraetilo. Se agitó la disolución 15 minutos, y se añadieron otros 50 mililitros de agua, pero de nuevo, no precipitó nada de circonio, lo que indica que se había incorporado a la sílice. Se dejó la disolución en agitación durante otros 15 minutos, posteriormente se añadió hidróxido de amonio hasta que tuvo lugar la formación de gel, lo que provocó la formación de un gel transparente. Se secó el gel en un horno de vacío a 120 °C durante la noche, posteriormente se calcinó la muestra en aire seco a 600 °C durante tres horas. Esta muestra produjo una actividad de 230 gramos de polímero por gramo de sílice-circonia por hora, cuando se sometió a ensayo la actividad de polimerización con un compuesto organometálico normal y un compuesto de organoaluminio.

30

35

40

Ejemplos de la Invención 14 & 15 (Sílice-Circonia Que Contiene Fluoruro)

Se impregnaron dos muestras de sílice-circonia descritas en el Ejemplo 12, una obtenida antes de la calcinación a 600 °C (Ejemplo 14) y la otra obtenida posteriormente (Ejemplo 15), con una disolución de metanol que contenía suficiente bifluoruro de amonio para igualar 10 % del peso de la muestra. Ambas muestras se secaron a 120 °C durante la noche a vacío, posteriormente se calcinaron a 500 °C durante tres horas al aire. Cuando se sometió a ensayo la actividad de polimerización con un compuesto organometálico y un compuesto de organoaluminio, ambas dieron lugar a una actividad elevada de entre 3000 y 5000 gramos de polímero por gramo de sílice-circonia que contiene fluoruro por hora.

45

50

TABLA 1 Resultados de Polimerización

Ejemplo	Compuesto de Ensayo*	Temp. Calcinación (°C)	Compuesto de Ensayo Introducido (g)	Compuesto de Organoaluminio (mmol)	Polímero (g)	Tiempo de Operación (min)	Actividad (g/g/h)
1-Control	Sin Compuesto de Óxido		0,0000	2 TEA	0	61,1	0
2-Control	Sin Compuesto de Óxido		0,0000	2 EADC	0	28,0	0

ES 2 484 766 T3

3-Control	Sílice	600	0,5686	2 TEA	0,7	63,0	1
4-Control	Sílice Que Contiene Fluoruro	600	0,4350	1TEA	0	24,5	0
5-Control	Titania Que Contiene Fluoruro	600	0,1461	1TEA	0,2	34,1	2
6-Control	Sílice-Titania	600	0,1392	2 TEA	0	60,0	0
7-Invención	Sílice-Titania Que Contiene Fluoruro	600	0,1166	1TEA	135,7	60,0	1164
8-Invención	Sílice-Titania Que Contiene Fluoruro	450	0,0090	1TEA	17,0	61,8	1834
9-Invención	Sílice-Titania Que Contiene Fluoruro	450	0,1893	1TEA	179,0	20,0	2837
10-Control	Sílice-Circonia	600	0,1663	1TEA	13,0	60,0	78
11-Control	Sílice-Circonia	600	0,2493	1TEA	6,0	41,5	35
12-Invención	Sílice-Circonia Que Contiene Fluoruro	500	0,2108	1TEA	98,0	60,0	465
13-Control	Sílice-Circonia	600	0,2229	1TEA	67,8	58,0	230
14-Invención	Sílice-Circonia Que Contiene Fluoruro	500	0,0277	1TEA	98,0	70,0	3033
15-Invención	Sílice-Circonia Que Contiene Fluoruro	500	0,1129	1TEA	257,0	30,9	4420
<p>Polimerización a 90°C, 3,893 MPa (550 psig) y 1,2 litros de isobuteno;                  Compuesto Organometálico = 25 micromoles de dicloruro de bis(n-butil ciclopentadienil) circonio, o 2,3 mg Zr                  Compuesto de Organoaluminio = 1 ó 2 de TEA o 2 mls de EADC                  Compuesto de Organoaluminio = 1 ó 2 ml de TEA o 2 ml de EADC</p> <p>*Compuesto de Ensayo = compuesto de óxido o compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro                  *Actividad = gramos de polímero por gramo de compuesto de óxido o compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro por hora (g/g/h).</p>							

Tabla 2

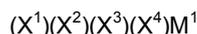
Compuesto de Ensayo	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	Peso Molecular Medio Expresado en Número (Mn)	Peso Molecular Medio Expresado en Peso (Mn)	Mw/Mn
Sílice-Titania Que Contiene Fluoruro	1,72	42,5	66.000	178.000	2,7

Aunque se ha descrito la presente invención con detalle con fines de ilustración, no se pretende que quede limitada por la misma sino que se pretende que abarque todos los cambios y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la misma.

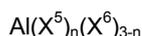
5

## REVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una composición de catalizador, comprendiendo dicho proceso poner en contacto respectivamente un compuesto organometálico, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro para producir una composición de catalizador,  
 5 en el que el compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula general:



- 10 en la que  $M^1$  está seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio;  
 en la que  $(X^1)$  está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos;  
 en la que los sustituyentes sobre dichos ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorofenilos sustituidos de  $(X^1)$  están seleccionados entre el grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos  
 15 alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos de haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno;  
 en la que al menos un sustituyente de  $(X^1)$  puede ser un grupo de puente que conecta  $(X^1)$  y  $(X^2)$ ;  
 en la que  $(X^3)$  y  $(X^4)$  están seleccionados de manera independiente entre el grupo que consiste en haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y  
 20 grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos alquilóxido, grupos alquilóxido sustituidos, grupos arilóxido, grupos arilóxido sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos;  
 en la que  $(X^2)$  está seleccionado entre el grupo que consiste en ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos, haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos  
 25 sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos alquilóxido, grupos alquilóxido sustituidos, grupos arilóxido, grupos arilóxido sustituidos, grupos organometálicos y grupos organometálicos sustituidos;  
 30 en la que los sustituyentes de  $(X^2)$  están seleccionados entre el grupo que consiste en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos de haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, silicio, fósforo, boro, germanio e hidrógeno;  
 en la que al menos sustituyente de  $(X^2)$  puede ser un grupo de puente que conecta  $(X^1)$  y  $(X^2)$ ;  
 35 en la que dicho compuesto de organoaluminio tiene la fórmula general:



- 40 en la que  $(X^5)$  es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;  
 en la que  $(X^6)$  es un haluro, hidruro o alcóxido; y  
 en la que "n" es un número de 1 a 3 incluidos; y  
 en la que dicho compuesto de óxido sólido comprende fluoruro y un compuesto de óxido sólido;  
 en la que dicho compuesto de óxido sólido está seleccionado entre el grupo que consiste en sílice-titania y sílice-circonia;  
 45 en la que se constata la ausencia de compuestos de aluminóxano y compuestos de borato.

2. Un proceso que comprende:

- 50 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un bifluoruro de amonio que contiene agua para producir un compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro;  
 en el que dicho compuesto de óxido sólido está seleccionado entre el grupo que consiste en sílice-titania y sílice-circonia;  
 2) calcinar dicho compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro a una temperatura dentro del intervalo de 350 a 600 °C para producir una composición calcinada que tienen de 4 a 20 por ciento en peso de fluoruro basado en  
 55 el peso de dicho compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro antes de la calcinación;  
 3) combinar dicha composición calcinada y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) circonio a una temperatura dentro del intervalo de 15 °C a 80 °C para producir una mezcla; y  
 4) transcurridos entre 1 minuto y 1 hora, combinar dicha mezcla y trietilaluminio para producir dicha composición de catalizador.  
 60 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho proceso consiste esencialmente en las etapas (1), (2), (3) y (4).

4. Una composición de catalizador producida por medio del proceso de la reivindicación 1.
- 5 5. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicha composición de catalizador tiene una actividad mayor que aproximadamente 1000 gramos de polímero por gramo de compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro por hora, en condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización de 90 °C, y una presión de etileno de 550 psig.
- 10 6. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicha composición de catalizador tiene una actividad mayor que aproximadamente 2500 gramos de polímero por gramo de compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro por hora, en condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización de 90 °C, y una presión de etileno de 550 psi
- 15 7. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la proporción en peso de dicho compuesto de organoaluminio con respecto a dicho compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro de dicha composición de catalizador varía de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100.
1. 8. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicha proporción en peso de dicho compuesto de organoaluminio con respecto a dicho compuesto de óxido sólido en dicha composición de catalizador varía de 1:1 a 1:50.
- 20 9. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la proporción en peso de dicho compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro con respecto a dicho compuesto organometálico de dicha composición de catalizador varía de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 10:1.
- 25 10. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicha proporción en peso de dicho compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro con respecto a dicho compuesto organometálico de dicha composición de catalizador varía de 250:1 a 20:1.
- 30 11. Una composición de catalizador que comprende un compuesto organometálico posterior al contacto, un compuesto de organoaluminio posterior al contacto, y un compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro posterior al contacto en el que el compuesto organometálico, el compuesto de organoaluminio y el compuesto de óxido sólido que contiene fluoruro son como se define en la reivindicación 1, y en el que se constata la ausencia de compuesto de aluminóxano y compuestos de borato.
- 35 12. Un proceso de polimerización que comprende poner en contacto al menos un monómero y dicha composición de catalizador de la reivindicación 4 en condiciones de polimerización para producir al menos un polímero.
- 40 13. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichas condiciones de polimerización comprenden condiciones de polimerización en suspensión.
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la puesta en contacto se lleva a cabo en una zona de reacción de bucle.
- 45 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha puesta en contacto se lleva a cabo en presencia de un diluyente que comprende, en su mayor parte, isobutano.
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que al menos un monómero es etileno.
- 50 17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho al menos un monómero comprende etileno y una 1-olefina alifática que tiene de 3 a 20 átomos de carbono por molécula.
- 55 18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho polímero tiene una polidispersidad que varía de aproximadamente 2,5 a 4,0 y una proporción de cizalladura (HLM/MI) que varía de aproximadamente 25 a aproximadamente 50.