

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 472**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 27/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2008 E 08754305 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2146799**

54 Título: **Métodos para preparar un catalizador de polimerización**

30 Prioridad:

16.05.2007 US 749663

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2015

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.;
BENHAM, ELIZABETH A. y
MUNINGER, RANDALL S.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 534 472 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

Métodos para preparar un catalizador de polimerización

Campo de la invención

La presente descripción se refiere a composiciones catalíticas. Más específicamente, la presente descripción se refiere a métodos para preparar composiciones catalíticas de polimerización.

Antecedentes de la invención

Se emplean comúnmente catalizadores de polimerización soportados para preparar poliolefinas que tienen características deseables. Se han descrito en la técnica diversos soportes para catalizadores de polimerización. El soporte particular usado puede afectar a las propiedades del polímero que se forma. Se han usado principalmente soportes de sílice, debido a su capacidad para formar catalizadores de polimerización altamente activos. Los soportes de fosfato de aluminio son similares a los soportes de sílice en que forman catalizadores altamente activos. La preparación de estos soportes para el uso en un catalizador de polimerización o en un sistema catalítico de polimerización emplea a menudo tratamientos tanto químicos como térmicos. Las metodologías convencionales que emplean tratamiento con productos químicos cáusticos o corrosivos tienen sus inconvenientes, que incluyen, por ejemplo, problemas de efecto medioambiental. Además, las metodologías elaboradas para tratar estos soportes pueden impactar negativamente en la economía del procedimiento de polimerización global. Por tanto, hay una continua necesidad de desarrollar nuevos métodos para preparar soportes de catalizadores.

Hochmann et al, "Preparation of strong acid catalysts by sulfate treatment of calcined boehmite", Collect Czech Chem Comm, vol 57, 31 de diciembre de 1992, páginas 2241-2247, describe la preparación de catalizadores de ácido fuerte mediante un tratamiento con sulfato de boehmita calcinada, con ácido sulfúrico o bien sulfato de aluminio anhidro.

El documento EP-A-0925830 se refiere a un catalizador ácido sólido y el procedimiento para su preparación. En el Ejemplo 9, se añadió alúmina hidratada en polvo (pseudoboehmita) a polvo de circonia hidratada seco, seguido de sulfato de amonio. La mezcla obtenida se amasó en un amasador equipado con cuchillas agitadoras durante 2 horas, mientras se añadía agua al mismo. La mezcla amasada se extruyó desde un extrusor a través de un orificio circular, se secó, y se calcinó a 650°C durante 2 horas para dar un catalizador de circonia/alúmina sulfatado. Se roció una disolución acuosa de ácido cloroplatínico sobre este catalizador para dar un contenido de platino del catalizador de 0,5%. El catalizador resultante se secó y se calcinó a 550°C durante 2 horas para dar un catalizador de circonia/alúmina sulfatado que contenía platino.

Compendio de la invención

Se describe en la presente memoria un método para preparar una composición que comprende mezclar en seco alúmina de calidad comercial y un agente sulfatante sólido para formar una mezcla, y calcinar la mezcla para formar un soporte de alúmina sulfatado, en donde el agente sulfatante sólido comprende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ o combinaciones de los mismos.

Los diversos métodos descritos en la presente memoria pueden comprender deshidratar boehmita para producir una alúmina u obtener de otro modo una alúmina de calidad comercial; mezclar en seco la alúmina con un agente sulfatante sólido para producir una alúmina contactada con sulfato, en donde el agente sulfatante sólido comprende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ o combinaciones de los mismos; calcinar la alúmina contactada con sulfato para producir una alúmina sulfatada calcinada; poner en contacto la alúmina sulfatada calcinada con al menos un compuesto organometálico (p.ej., un compuesto que puede formar un complejo metálico activo) y opcionalmente un co-catalizador para formar un sistema catalítico de polimerización; poner en contacto el sistema catalítico de polimerización con al menos un monómero olefínico bajo condiciones suficientes para polimerizar el monómero olefínico; y recuperar el producto polimerizado.

Descripción detallada

Se describen en la presente memoria composiciones catalíticas de polimerización que comprenden un soporte de alúmina sulfatada (SAS) y métodos para preparar el mismo. En una realización, el SAS se prepara mezclando en seco una alúmina de calidad comercial (ACC) o un precursor de la alúmina con una fuente de sulfato sólida que comprende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ o combinaciones de los mismos para formar una mezcla, y posteriormente tratar térmicamente (p.ej., calcinar) la mezcla. El SAS puede ser combinado después con uno o más componentes adicionales (p.ej., un compuesto metálico y/o un cocatalizador) para formar un sistema catalítico de polimerización. Estos componentes y métodos de preparación y utilización del sistema catalítico de polimerización serán descritos en más detalle en la presente memoria.

En una realización, el SAS comprende alúmina (Al_2O_3), que puede incluir diversas formas de alúmina cristalina o precursores de alúmina tales como boehmita (AlOOH), Gibsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] o alúmina gamma. La alúmina también puede comprender cantidades menores de otros materiales que se pueden añadir por diversas razones, tales como

fluoruro, fosfato, sílice, magnesita y/o titanita. Estos materiales se pueden añadir en la forma de co-gelación o por tratamiento superficial. La alúmina se puede preparar usando diversos métodos conocidos por un experto habitual en la técnica. Ejemplos de métodos de preparación de alúmina incluyen: hacer reaccionar aluminato de sodio, que es básico, con sulfato de aluminio, que es ácido; neutralizar una sal de aluminio con una base tal como amoníaco o hidróxido de amonio; realizar hidrólisis en llama de un compuesto de aluminio; o realizar hidrólisis de una disolución orgánica de un compuesto de aluminio, p.ej., añadiendo agua a una disolución en alcohol de isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$). Tales procedimientos pueden producir una forma hidratada de alúmina, por ejemplo boehmita y gibbsita. Antes de ser comercializadas, las formas hidratadas de alúmina pueden ser deshidratadas, por ejemplo por tratamiento con calor o calcinación, para formar alúmina anhidra. Tras completarse el proceso de fabricación comercial, el material resultante que está listo para la venta, se ofrece para la venta o la entrega a un comprador se denomina en la presente memoria alúmina de calidad comercial (ACC). Por tanto, en algunos casos, la ACC puede tener una historia térmica inicial o de post-producción como resultado de tratamientos con calor previos asociados con la formación comercial o fabricación de la misma.

Después de la fabricación, la ACC puede llegar a rehidratarse parcialmente por exposición accidental a la humedad ambiental, por ejemplo durante el almacenamiento y/o transporte de la ACC. La rehidratación por exposición accidental está en contraste con la rehidratación intencionada o deseada por un procedimiento afirmativo. Como resultado de la exposición accidental, el número de moléculas de agua asociadas con la ACC puede aumentar con el tiempo. Por lo tanto, la ACC hecha disponible para el usuario (p.ej., en el momento de la compra y/o en el momento del uso final) puede comprender alúmina rehidratada, alternativamente puede comprender una cantidad de agua mayor que la cantidad de agua presente tras completarse la fabricación, o alternativamente puede comprender una cantidad de alúmina hidratada mayor que la cantidad de alúmina hidratada presente tras completarse la fabricación. La ACC puede continuar hidratándose después de la preparación para dar un material que comprende una mezcla de alúmina anhidra y alúmina hidratada. Como entenderá un experto habitual en la técnica, la hidratación de la ACC alcanzará un máximo en algún punto en el tiempo, es decir, un equilibrio, que será dependiente de diversos factores, que incluyen por ejemplo la temperatura y humedad relativas. Además, es de entender que algunas ACCs disponibles en el mercado pueden ser provistas con un desecante en la proximidad de la ACC. Por ejemplo, se puede incluir un paquete que contiene gel de sílice o sulfato de magnesio en el envase que contiene la ACC. La presencia de tales desecantes puede reducir el grado de hidratación de la ACC sin dar como resultado una ACC anhidra. Colectivamente, la ACC que tiene una cantidad de agua y/o alúmina hidratada mayor que la cantidad presente tras completarse la fabricación se denominará en la presente memoria ACC hidratada (H-ACC). En una realización, una ACC y/o una H-ACC adecuada para el uso en esta descripción tiene una historia térmica inicial como resultado de su fabricación, a condición sin embargo de que la H-ACC no tenga tratamiento por calor adicional, deshidratación o calcinaciones antes del uso descrito en la presente memoria. Por ejemplo, la ACC se prepara y se vende en el mercado, la ACC puede sufrir opcionalmente una hidratación parcial durante el transporte y/o almacenamiento para formar H-ACC, y la ACC y/o H-ACC es usada por un comprador como se describe en la presente memoria para formar una composición, en donde la ACC y/o H-ACC no sufre ningún tratamiento por calor adicional o etapas de deshidratación antes de las descritas en la presente memoria con respecto a la preparación del SAS. En una realización, la ACC y/o H-ACC no sufre ningún tratamiento por calor adicional a temperaturas mayores que la temperatura ambiente, alternativamente a temperaturas iguales a o mayores que 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, o 1.000 °C.

En una realización, la ACC se prepara mediante la deshidratación parcial o completa de boehmita para formar alúmina. La deshidratación de boehmita se puede llevar a cabo en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, alternativamente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, alternativamente de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 10 min a aproximadamente 24 horas, alternativamente de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 12 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas. Alternativamente, la ACC se prepara mediante la deshidratación completa de boehmita para producir una ACC que comprende alúmina anhidra, que puede hidratarse parcialmente después para formar una H-ACC. Las ACCs adecuadas para el uso en esta descripción incluyen por ejemplo y sin limitación VGL 250, que es una ACC disponible en UOP LLC, y Alumina A, disponible en W.R. Grace and Company.

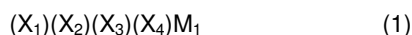
La preparación del SAS comprende además poner en contacto una ACC y/o una H-ACC con una fuente de aniones sulfato, denominada en la presente memoria agente sulfatante. El agente sulfatante (AS) está en una forma sólida, y comprende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ y combinaciones de los mismos. En una realización, el agente sulfatante es una sal de sulfato en forma sólida, tal como por ejemplo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. En una realización, un agente sulfatante sólido, p.ej., una sal de sulfato tal como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, se puede poner en contacto con la ACC y/o una H-ACC por mezcla o combinación en seco de los dos componentes para formar una combinación alúmina-AS. Como se emplea en la presente memoria, mezclar o combinar en seco se refiere a poner en contacto íntimamente dos o más componentes en estado sólido (p.ej., forma de polvo o de partículas) para formar una mezcla o combinación homogénea. La combinación alúmina-AS se puede preparar usando cualquier dispositivo de mezcla compatible con la ACC y/o H-ACC y el agente sulfatante. La ACC y/o H-ACC pueden estar presentes en la combinación alúmina-AS en una cantidad de aproximadamente 99% a aproximadamente 50%, alternativamente de aproximadamente 95% a aproximadamente 75%, alternativamente de aproximadamente 90% a aproximadamente 80%. El agente sulfatante puede estar presente en la combinación alúmina/AS en una cantidad de aproximadamente 1% a aproximadamente

50%, alternativamente de aproximadamente 5% a aproximadamente 25%, alternativamente de aproximadamente 10% a aproximadamente 20%. En una realización, la alúmina y el agente sulfatante se pueden combinar usando un lecho fluidizado durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, alternativamente de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 15 horas, alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 12 horas, en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, alternativamente de aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C, alternativamente de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C.

La combinación alúmina/AS puede ser calcinada para formar un soporte de alúmina sulfatada (SAS). La combinación alúmina/AS puede ser calcinada calentándola en una atmósfera oxidante, por ejemplo, en presencia de oxígeno (O₂), a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1.000°C, alternativamente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. El tratamiento de calcinación también puede implicar reducción u otras etapas, tales como tratamiento con agentes halogenantes. En algunas realizaciones, el agente sulfatante (p.ej., una sal de sulfato) usado para preparar la combinación alúmina/AS puede comprender un material que, cuando se calcina como se describe, se descompondrá para dejar aniones sulfato unidos al soporte de alúmina. En una realización, el agente sulfatante es sulfato de amonio sólido, (NH₄)₂SO₄. Sin desear estar limitado por una teoría, el (NH₄)₂SO₄ sólido se puede descomponer durante la etapa de calcinación en SO₃ (o su forma hidratada) y ser absorbido por la alúmina para formar un SAS. Además, el tratamiento de calcinación puede dar como resultado adicionalmente la deshidratación de un componente H-ACC de la combinación alúmina/AS.

La composición catalítica de polimerización puede comprender además uno o más compuestos organometálicos (OMC). El OMC puede estar co-soportado en el SAS, y puede ser puesto en contacto o combinado con el SAS y otros componentes como se describe en más detalle en la presente memoria.

En una realización, el OMC comprende un compuesto de metalloceno. En otra realización, el OMC tiene la fórmula general dada en la ecuación 1:



En esta fórmula, M₁ es un titanio, circonio o hafnio. Alternativamente, M₁ es circonio. En esta fórmula X₁ es independientemente (en lo sucesivo "Grupo I") un ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tal como, por ejemplo, tetrahidroindenilo, o fluorenilo sustituido, tal como, por ejemplo, octahidrofluorenilo. Los sustituyentes en los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, y fluorenilos sustituidos, pueden ser grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, y grupos organometálicos, siempre y cuando estos grupos no afecten sustancialmente, y adversamente, a la actividad de polimerización de la composición. Adicionalmente, el hidrógeno puede ser un sustituyente. Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, y arenos. Adicionalmente, también se pueden usar grupos alquilsililo, donde cada, grupos haluro de alquilo, donde cada alquilo contiene 1-12 átomos de carbono, o haluros. Ejemplos adecuados de tales sustituyentes son metilo, etilo, propilo, butilo, terc-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo, fenilo, fluoro, cloro, bromo y yodo. En esta fórmula X₃ y X₄ son independientemente (en lo sucesivo "Grupo II") haluros, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, o grupos organometálicos, siempre y cuando estos grupos no afecten sustancialmente, y adversamente, a la actividad de polimerización de la composición. Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, y arenos. En una realización, X₃ y X₄ son haluros o hidrocarbilos, donde tales hidrocarbilos tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Alternativamente, X₃ y X₄ son fluoro, cloro o metilo. En esta fórmula, X₂ se puede seleccionar independientemente del Grupo I o bien del Grupo II. Cuando X₂ se selecciona del Grupo I, se debe apuntar que X₁ y X₂ pueden estar unidos con un grupo formador de puente, tal como, por ejemplo, grupos formadores de puente alifáticos, grupos formadores de puente cíclicos, combinaciones de grupos formadores de puente alifáticos y cíclicos, y grupos formadores de puente organometálicos, siempre y cuando el grupo formador de puente no afecte sustancialmente, y adversamente, a la actividad de polimerización de la composición. Ejemplos adecuados de grupos formadores de puente alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos formadores de puente cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, y arenos. Adicionalmente, se debe apuntar que el silicio y el germanio son también buenas unidades formadoras de puente. Se conocen diversos procedimientos para preparar estas composiciones. Véanse, 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; 5.668.230; y 7.119.043, las descripciones enteras de las cuales se incorporan por la presente memoria por referencia. Complejos de metalloceno adecuados incluyen por ejemplo y sin limitación dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio, bis(indenil)circonio dimetilo, dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η⁵-ciclopentadienil)(η⁵-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η⁵-ciclopentadienil)(η⁵-2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η⁵-ciclopentadienil)(η⁵-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η⁵-ciclopentadienil)(η⁵-2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-5-hexenilmetiliden(η⁵-ciclopentadienil)(η⁵-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-5-

hexenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-5-hexenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-5-hexenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-3-butenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-4-pentenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-5-hexenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-6-heptenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-7-octenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; o cualquier combinación de los mismos.

La composición catalítica de polimerización puede comprender además uno o más co-catalizadores. El SAS, OMC y co-catalizador pueden ser puestos en contacto o combinados como se describe en más detalle en la presente memoria.

De manera general, el cocatalizador puede ser cualquier compuesto organometálico capaz de activar los OMCs descritos en la presente memoria para polimerizar olefinas. En una realización, el cocatalizador es un alquilo metálico. El alquilo metálico puede tener cualquier número de átomos de carbono. Sin embargo, debido a la disponibilidad comercial y facilidad de uso, el alquilo metálico comprenderá usualmente menos que aproximadamente 70 átomos de carbono por molécula de alquilo metálico, y alternativamente menos que aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de cocatalizadores adecuados incluyen compuestos de organoaluminio tales como trietilaluminio, triisobutilaluminio y combinaciones de los mismos. Otros compuestos de organoaluminio adecuados incluyen alquilos de aluminio tales como compuestos R_3^4Al , R_2^4AlX , y R^4AlX_2 , donde R^4 es un radical hidrocarbilo de 1 a 12 átomos de carbono y X es un halógeno tal como cloro. El cocatalizador puede ser, por ejemplo, cloruro de dietilaluminio o dicloruro de etilaluminio.

El cocatalizador puede ser premezclado con el catalizador, o alternativamente puede ser introducido en la zona de reacción como una corriente independiente. La cantidad de cocatalizador presente en la zona de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 250 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 partes por millón en peso en base al peso del disolvente o diluyente en sistemas que emplean tal disolvente o diluyente. Cuando no se usa disolvente o diluyente, el catalizador puede ser impregnado con el cocatalizador en una cantidad que proporcione una relación molar cocatalizador a OMC en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000, alternativamente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:100, o alternativamente de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:30.

Como se describe en la presente memoria, un método para preparar un sistema catalítico de polimerización comprende poner en contacto un SAS, un OMC y opcionalmente un cocatalizador. La cantidad de cada componente usada para preparar el sistema catalítico de polimerización puede ser cualquier cantidad tal que, cuando se combinan para formar el sistema catalítico, se produce polimerización tras el contacto con una o más olefinas. El contacto de los componentes catalíticos se puede hacer bajo cualesquiera condiciones suficientes para poner en contacto completamente los componentes. Por regla general, el contacto se realiza en una atmósfera inerte, tal como, por ejemplo, en nitrógeno y/o argón. La temperatura de reacción para preparar un sistema catalítico de polimerización puede ser cualquier temperatura. Por facilidad de operación, se puede emplear la temperatura ambiente.

En las diversas realizaciones descritas en la presente memoria, el contacto de los componentes catalíticos (p.ej., un SAS, OMC y el cocatalizador opcional) se puede producir en una o más zonas de contacto. Una zona de contacto es una zona en la que los componentes son mezclados y/o combinados, y de este modo puestos en contacto. La zona de contacto puede estar dispuesta en un recipiente, p.ej., un tanque de almacenamiento, bolsa, contenedor, recipiente mezclador, reactor, etc.; un trozo de tubería, p.ej., una te, entrada, orificio de inyección, o colector para combinar líneas de alimentación de componentes a una línea común; o cualquier otro aparato adecuado para llevar al contacto los componentes. Como se emplea en la presente memoria, los términos contactados y combinados se refieren a cualquier secuencia de adición, orden o concentración para poner en contacto o combinar dos o más componentes catalíticos. Como resultado de tal contacto o combinación, los componentes catalíticos pueden permanecer en partículas discretas, no unidas o no ligadas, o pueden por el contrario combinarse físicamente, unirse, ligarse, co-soportarse, aglomerarse, etc. En algunas realizaciones, el contacto de los componentes se puede producir en una o más zona(s) de contacto corriente arriba antes de contactar adicionalmente con otro(s) componente(s) catalítico(s) en una o más zona(s) de contacto corriente abajo. Cuando se emplea una pluralidad de zonas de contacto, el contacto se puede producir simultáneamente a través de las zonas de contacto, secuencialmente a través de las zonas de contacto, o ambos, como sea adecuado para una realización dada. El contacto se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo o continuo, como sea adecuado para una realización dada.

En realizaciones que utilizan un recipiente para poner en contacto los componentes, los componentes pueden ser mezclados opcionalmente mediante un mezclador dispuesto en el recipiente, y la mezcla formada puede ser retirada después para un procesamiento posterior. En realizaciones, utilizando una te u otros medios para combinar líneas tales como un colector, se puede colocar un mezclador en línea opcional en la línea de alimentación del catalizador mezclado para asegurar que tiene lugar un contacto adecuado de los componentes combinados, y la mezcla es así formada según pasa a través de la línea de alimentación mezclada. Donde un método para preparar un catalizador

cita el contacto o combinación de componentes catalíticos, tal se puede llevar a cabo poniendo en contacto o combinando todos o una parte de tales componentes en diversas realizaciones. En una realización, el SAS, OMC y cocatalizador pueden ser introducidos en un recipiente pre-reactor y ser dejados contactar *ex situ* durante algún periodo de tiempo antes de poner en contacto los componentes adicionales para la polimerización de una olefina. Alternativamente, el SAS, OMC y cocatalizador opcional pueden ser utilizados *in situ* y alimentados directamente a un sistema que tiene los componentes necesarios para la polimerización de una olefina.

En una realización, el sistema catalítico comprende un SAS, un OMC que comprende un compuesto de metalloceno del tipo descrito en la presente memoria y un cocatalizador de trialkilaluminio. En algunas realizaciones, el OMC que comprende un compuesto de metalloceno del tipo descrito en la presente memoria puede ser pretratado con un agente de alquilación, de tal modo que el OMC es alquilado antes de su introducción en un recipiente reactor para el uso en un sistema catalítico de polimerización. En tales realizaciones, el sistema catalítico de polimerización no necesita incluir un cocatalizador descrito en la presente memoria.

Los catalizadores de la presente descripción están destinados para cualquier método de polimerización conocido en la técnica, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se emplea en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se denominan resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen los que se pueden denominar reactores discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores de fases horizontales. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores posteriores para polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, que incluye, pero no se limita a, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples de gas, una combinación de reactores de bucle y de gas, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o de gas. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la descripción, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Tales reactores pueden comprender bucles verticales u horizontales. Se puede alimentar continuamente monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. De manera general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización, y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser tratado de manera rápida para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, tratamiento rápido, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o bien un hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un procedimiento de polimerización en suspensión típico (también conocido como procedimiento en forma de partículas), que es bien conocido en la técnica, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

Diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle se pueden producir bajo condiciones de masa, donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno descrita en la patente de EE.UU. N° 5.455.314, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Según aún otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas son conocidos en la técnica, y pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros circulados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del

catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede ser extraída del lecho fluidizado y reciclada de vuelta al reactor. Simultáneamente, el polímero producto puede ser extraído del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para polimerización en fase gaseosa multietapas de olefinas, en la que se polimerizan olefinas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Se describe un tipo de reactor de fase gaseosa en las patentes de EE.UU. Nos. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

Según aún otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos de los cuales se conocen en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para la polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según aún otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de disolución, en donde el monómero es puesto en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, puede ser llevado en fase gaseosa al contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización es mantenida a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores son conocidos en la técnica.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas para purificación de materias primas, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio, y control de procesos.

Las condiciones que son controladas para la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades de la resina incluyen temperatura, presión y la concentración de los diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Por regla general, esta incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el reactor y el tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6,89 MPa (1.000 psig). La presión para polimerización en fase gaseosa está usualmente en 1,38 MPa a 3,45 MPa (200-500 psig). La polimerización de alta presión en reactores tubulares o de autoclave se ejecuta generalmente a aproximadamente 137,9 a 517,1 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que aparece generalmente a temperaturas y presiones más altas. La operación por encima del punto crítico de un diagrama presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de los diversos reaccionantes puede ser controlada para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que será formado por la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, de flexión, de impacto, de fluencia, de relajación de la tensión y de dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización del fundido, densidad, estereorregularidad, resistencia al crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donadores de electrones son importantes en la producción de estas propiedades de la resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se usa para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores se pueden usar para alquilar, depurar venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar propiedades del producto, y los donadores de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos debe ser minimizada, dado que impactan en las reacciones y propiedades del producto.

Después de la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero, para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y unas propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficies, tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, agentes de control de la pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento, tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes de fuego, antiestáticos, depuradores, absorbentes, potenciadores del olor, y agentes de degradación.

En una realización, se emplea un procedimiento de polimerización en suspensión, en el que el catalizador se suspende en un medio orgánico inerte y se agita para mantenerlo en suspensión a lo largo de todo el procedimiento de polimerización. El medio orgánico puede ser, p.ej., una parafina, una cicloparafina o un aromático. Para la producción de polímeros de etileno, el procedimiento de polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en una zona de reacción a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C, y a una presión en el intervalo de aproximadamente 689,48 kPa (100 psia) a aproximadamente 4,83 MPa (700 psia) o superior. Se pone al menos un monómero en la fase líquida de la suspensión en la que el catalizador está suspendido, proporcionando así un contacto entre el monómero y el catalizador. La actividad y la productividad del catalizador son relativamente altas. Como se emplea en la presente memoria, la actividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado.

En una realización, el monómero es puesto en contacto con el co-catalizador además del SAS y el OMC. El co-catalizador puede ser puesto en contacto con el SAS y el OMC antes o bien después de la entrada en la zona de reacción. Por ejemplo, cada uno del SAS, OMC y co-catalizador pueden ser alimentados independientemente a un recipiente mezclador delante del reactor, donde se deja que contacten previamente unos con otros en un disolvente hidrocarbonado durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas a temperaturas que oscilan de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C. Después de este periodo, el SAC, OMC y co-catalizador puestos en contacto son alimentados a la zona de reacción. Dado que cada corriente de alimentación puede ser medida y controlada independientemente, poner en contacto previamente el SAC, el OMC y el co-catalizador proporciona un método para controlar continuamente la composición del sistema catalítico de polimerización, y de este modo las propiedades del polímero producido. Alternativamente, algo o todo del SAC, el OMC y el co-catalizador también puede ser alimentado directamente a la zona de reacción, donde contactan unos con otros por primera vez en presencia del monómero. En otra realización, el monómero puede ser puesto en contacto con más que un OMC.

Se pueden producir polímeros tales como homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con otras mono-olefinas de la manera descrita anteriormente. Las resinas poliméricas producidas como se describe en la presente memoria pueden ser formadas en artículos de fabricación o artículos de uso final usando técnicas conocidas en la técnica, tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoformación y colado. Por ejemplo, una resina polimérica puede ser extruida hasta una lámina, que es termoformada después hasta un artículo de uso final tal como un recipiente, una copa, una bandeja, un palé, un juguete, o un componente de otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en los que se pueden formar las resinas poliméricas incluyen tuberías, películas, botellas, fibras, etcétera. Serían evidentes para los expertos en la técnica artículos de uso final adicionales.

Ejemplos

Habiendo sido descrita de manera general la invención, se dan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención, y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Es de entender que los ejemplos se dan a modo de ilustración, y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones que siguen de ninguna manera.

Ejemplo 1

Se preparó un soporte de alúmina sulfatada mezclando en seco 20 g de boehmita de calidad comercial, obtenida de W.R. Grace bajo el nombre Alumina-A, con la cantidad indicada de sulfato de amonio, Tabla 1. Después, se calcinó la mezcla a 600 °C durante 3 horas. La alúmina sulfatada calcinada resultante se puso en contacto con 3,3 mg del metaloceno dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)circonio y 0,5 ml de trisobutilaluminio 1M, y se usó para polimerizar etileno y 45 g de hexano a 90 °C y 3,10 MPa (450 psig). La Tabla 1 presenta los resultados de los experimentos de la reacción de polimerización (Muestras nº 1 y nº 2) en comparación con un experimento por lo demás idéntico (Muestra nº 3), realizado usando un sistema catalítico de polimerización que comprendía un soporte de alúmina que fue calcinado tanto antes (precalcinado) como después del contacto con un agente sulfatante.

Tabla 1

	Muestra nº 1	Muestra nº 2	Muestra nº 3
Método de preparación	Mezcla en seco	Mezcla en seco	Mezcla en seco
SO ₄ añadido, mmol/g	1,56	3,10	1,56
Precalcinada	No	No	Sí
Área superficial	340	308	288
Volumen de poro	1,30	1,40	1,33
mmol de SO ₄ /g de Al ₂ O ₃ por XRF	1,39	2,01	1,18
Actividad, kg/g-h	4.874	4.819	4.827
Índice de fusión	0,00	0,00	0,00
HLMI (Índice de Fusión de Alta Carga)	1,00	0,89	0,80

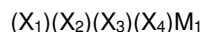
Los resultados demuestran que los sistemas catalíticos de polimerización que comprendían un soporte de alúmina mezclado en seco con un agente sulfatante sólido y calcinado después tuvieron una actividad catalítica comparable a un sistema catalítico de polimerización que comprendía un soporte de alúmina calcinado antes de y después del contacto con un agente sulfatante.

Aunque se han mostrado y descrito diversas realizaciones, un experto en la técnica puede hacer modificaciones de las mismas sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la invención. Las realizaciones descritas en la presente memoria son ilustrativas solamente, y no pretenden ser limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en la presente memoria, y están dentro del alcance de la invención. Donde se indican expresamente intervalos o limitaciones numéricos, debe entenderse que tales intervalos o limitaciones expresados incluyen intervalos o limitaciones iterativos de magnitud similar que caen dentro de los intervalos o limitaciones numéricos indicados expresamente (p.ej., de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). El uso del término "opcionalmente", con respecto a cualquier elemento de una reivindicación, pretende significar que el elemento en cuestión se requiere, o alternatively, no se requiere. Ambas alternativas pretenden estar dentro del alcance de la reivindicación. Debe entenderse que el uso de términos más amplios, tales como comprende, incluye, que tiene, etc. proporciona soporte para términos más estrechos, tales como que consiste en, que consiste esencialmente en, comprendido sustancialmente de, etc.

Por consiguiente, el alcance de la protección no está limitado por la descripción expuesta anteriormente, sino que está limitado solamente por las reivindicaciones que siguen, incluyendo ese alcance todos los equivalentes del tema de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. Por tanto, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las realizaciones de la presente descripción. La discusión de una referencia en la descripción no es una admisión de que es técnica anterior a la presente descripción, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación posterior a la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente memoria se incorporan por referencia por la misma, en el grado en que proporcionen detalles ilustrativos, de procedimiento u otros suplementarios a los expuestos en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición, que comprende mezclar en seco alúmina de calidad comercial y un agente sulfatante sólido para formar una mezcla y calcinar la mezcla para formar un soporte de alúmina sulfatada, en donde el agente sulfatante sólido comprende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ o combinaciones de los mismos.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la alúmina de calidad comercial es boehmita o se prepara a partir de la deshidratación de boehmita.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la alúmina de calidad comercial no sufre tratamiento con calor adicional antes de la mezcla con el agente sulfatante sólido.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el agente sulfatante se descompone tras el tratamiento térmico para dejar aniones sulfato unidos a la alúmina.
5. El método de la reivindicación 1, en donde la alúmina de calidad comercial está presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 99% a aproximadamente 50%.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el agente sulfatante está presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 1% a aproximadamente 50%.
7. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla se calcina a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y/o durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.
8. El método de la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto el soporte de alúmina sulfatada con un compuesto organometálico, preferiblemente un compuesto de metaloceno.
9. El método de la reivindicación 8, en donde el compuesto organometálico tiene la fórmula:



- en donde M_1 es titanio, circonio o hafnio; X_1 es independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, o fluorenilo sustituido; X_3 y X_4 son independientemente haluros, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, o grupos organometálicos; y X_2 es independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, haluro, grupo alifático, grupo cíclico, combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un grupo organometálico; en donde los grupos alifáticos comprenden preferiblemente hidrocarbilos, grupos alquilsililo, donde cada alquilo contiene 1-12 átomos de carbono, grupos haluro de alquilo, donde cada alquilo contiene 1-12 átomos de carbono, haluros, o combinaciones de los mismos.

10. El método de la reivindicación 8, en donde el compuesto organometálico comprende dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio, bis(indenil)circonio dimetilo, dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-5-hexenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-5-hexenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-5-hexenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio; dicloruro de fenil-5-hexenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio; dicloruro de metil-3-butenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-4-pentenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-5-hexenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-6-heptenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; dicloruro de metil-7-octenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)circonio; o cualquier combinación de los mismos.

11. El método de la reivindicación 8, que comprende además poner en contacto el soporte de alúmina sulfatada, el compuesto organometálico o ambos con un cocatalizador, en donde el cocatalizador comprende preferiblemente un alquilo metálico, tal como un compuesto de organoaluminio.

12. El método de la reivindicación 11, en donde el cocatalizador está presente en una cantidad que proporciona una relación cocatalizador:organometal de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.

13. El método de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, que comprende además poner en contacto uno o más monómeros y el soporte de alúmina sulfatada contactado bajo condiciones de reacción adecuadas para formar un polímero.