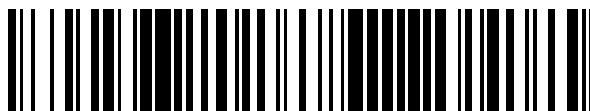


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 117**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2011 E 11793570 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2643366**

54 Título: **Composiciones de activador, su preparación, y su uso en catálisis**

30 Prioridad:

22.11.2010 US 416092 P

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

08.07.2015

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

LUO, LUBIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 540 117 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 activador, su preparación, y su uso en catálisis

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de precursor de activador, composiciones de activador, su preparación, y su uso en catálisis para polimerización de olefinas.

Antecedentes

10 Los compuestos de alquilaluminio parcialmente hidrolizados conocidos como aluminóxanos (también denominados alumóxanos) son eficaces en la activación de metalocenos para la polimerización de olefinas. El metilaluminóxano (también denominado metilalumóxano) ha llegado a ser el cocatalizador de aluminio de elección en la industria. Está disponible en el mercado en forma de soluciones de un 10 a un 30 % del peso en un disolvente aromático, por lo general tolueno.

15 Se ha dedicado un esfuerzo considerable para mejorar la eficacia de los sistemas de catalizador para la polimerización de olefinas basados en el uso de aluminóxanos o aluminóxanos modificados. A este respecto, el documento de Patente WO 2009/029857 muestra la formación del catión dimetilaluminio a partir de metilaluminóxano después de tratamiento del metilaluminóxano con una base de Lewis, por ejemplo, tetrahidrofurano, en una solución de tolueno. Los cationes dialquilaluminio estabilizados con base de Lewis también pueden derivar de fuentes que no son aluminóxano y usarse como activadores de catalizadores de metaloceno; véase, por ejemplo, Klosin y col., el documento de Patente WO 2000/011006, y Organometallics, 2000, 19, 4684-4686. Cuando se hace reaccionar un metilaluminóxano con un metaloceno, forman un catión metaloceno-dialquilaluminio, por ejemplo, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ o $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$. Véase a este respecto Babushkin y Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 12869-12873, y Sarzotti y col., J. Polymer Sci. A, 2007, 45, 1677-1690, que describen la activación de un precursor de catalizador de circonoceno mediante metilaluminóxano; véase también Bryliakov, Talsi, y Bochmann, Organometallics, 2004, 23, 149-152, que describe la activación de un precursor de catalizador de titanoceno mediante metilaluminóxano.

25 El metilaluminóxano soportado sobre sílice es actualmente un activador de catalizador de metaloceno disponible en el mercado preferente. Sin embargo, el metilaluminóxano soportado sobre sílice solo puede activar una pequeña cantidad de metaloceno, dando como resultado una eficacia relativamente baja para tales sistemas. Se cree que la baja eficacia está causada por la necesidad de un gran exceso de metilaluminóxano (por ejemplo, una proporción atómica de Al:Zr mayor de 400:1) para activar eficazmente las moléculas de metaloceno, y/o por la pequeña cantidad de metilaluminóxano que puede estar soportado sobre las calidades de sílice convencionales (por ejemplo, < 20 % de Al).

30 Las mejoras de los aluminóxanos se buscan continuamente en la técnica, particularmente para aumentar su estabilidad y/o eficacia de activación.

Sumario de la invención

35 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de precursor de activador y composiciones de activador, que proporcionan sistemas de catálisis que tienen alta eficacia. Por lo general, tales composiciones son estables en condiciones inertes y anhidras y están habitualmente en forma sólida. Además de estas características deseables, las composiciones de la invención también rinden considerablemente mejor que los aluminóxanos soportados habituales cuando se usan como cocatalizadores en la polimerización de olefinas. Más particularmente, las composiciones de activador resultantes de la presente invención interactúan con metalocenos para producir sistemas de catalizador altamente activos. Por ejemplo, un sistema de catalizador de la presente invención proporciona cargas de aluminio controlables en un intervalo comparable a o casi un 60 % mayor que un sistema activado con un metilaluminóxano soportado disponible en el mercado, y un aumento de productividad de más de 200-400 % comparado con tales sistemas activados con un metilaluminóxano soportado disponible en el mercado.

45 Una realización de la presente invención es una composición de precursor de activador que comprende

- i) un material de soporte en contacto con un compuesto de organoaluminio, y
- ii) un compuesto polifuncional.

Los compuestos polifuncionales tienen al menos dos grupos aromáticos, y al menos dos de los grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos.

50 Otra realización de la presente invención es una composición de activador que comprende un aluminóxano y una composición de precursor de activador descrita anteriormente.

La presente invención también proporciona procedimientos para formar composiciones de precursor de activador, composiciones de activador, y composiciones de catalizador, así como composiciones de catalizador, procedimientos de polimerización que utilizan las composiciones de catalizador de la presente invención, y polímeros

formados mediante los mismos.

Estas y otras realizaciones y características de la presente invención serán aún más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas.

Descripción más detallada de la invención

5 Es preferente que los componentes usados en la formación de las composiciones de precursor de activador y las composiciones de activador así como las propias composiciones de precursor de activador y composiciones de activador resultantes se manejen en un entorno inerte, exento de humedad y exento de oxígeno tal como argón, nitrógeno, o helio debido la sensibilidad de tales componentes y composiciones a la humedad y al oxígeno.

10 Las operaciones que implican la formación y/o la manipulación de las composiciones de precursor de activador de la presente invención y de las composiciones de activador de la presente invención se realizan habitualmente en un entorno inerte y anhidro. Por lo general, el entorno inerte y anhidro es un disolvente de hidrocarburo líquido anhidro, preferentemente un hidrocarburo aromático. Algunos hidrocarburos alifáticos adecuados incluyen isobutano, butano, pentano, hexano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, heptano, cicloheptano, octano, e isooctano. Algunos hidrocarburos aromáticos incluyen habitualmente uno o más de benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno, 1,2,4-trietilbenceno, 1,3,5-trietilbenceno, amilbenceno, y tetrahidronaftaleno. También se usan mezclas de disolventes. El tolueno es un disolvente aromático particularmente preferente.

Composiciones de la invención

20 Los componentes que se describen en el presente documento se usan en la formación de las composiciones de precursor de activación y las composiciones de activador de la invención. Se debe entender que los componentes, cuando son parte de una composición de precursor de activador o una composición de activador, no están en la misma forma que estaban antes de formar parte de la composición de precursor de activador o la composición de activador, aunque en el presente documento las composiciones se describen generalmente en términos de componentes sin modificar. Por ejemplo, los compuestos de organoaluminio pueden formar restos de organoaluminio, y los compuestos polifuncionales pueden formar grupos polifuncionales que comprenden al menos dos grupos aromáticos, en los que al menos dos de los grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo polar en los mismos.

Composiciones de precursor de activador

30 Las composiciones de precursor de activador de la invención están comprendidas por i) un material de soporte en contacto con un compuesto de organoaluminio, en ocasiones denominado en el presente documento soporte tratado con organoaluminio, y ii) un compuesto polifuncional que tiene al menos dos grupos aromáticos en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos. El material de soporte, el compuesto de organoaluminio, y el compuesto polifuncional son como se describen posteriormente, aunque se ha de entender que estos componentes pueden no estar en la misma forma que estaban antes de formar parte de la composición de precursor de activador. Las composiciones de precursor de activador de la presente invención se pueden producir mediante los procedimientos que se describen posteriormente.

Material de soporte

40 El material de soporte puede ser orgánico o inorgánico. Los materiales de soporte usados en la práctica de la presente invención pueden ser cualquier soporte sólido inorgánico finamente dividido, tal como talco, arcilla, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, o las mezclas de los mismos, o un material de soporte resinoso formado por partículas tal como polietileno, cloruro de polivinilo, o poliestireno esférico, formado por partículas, o finamente dividido. Los materiales de soporte preferentes son soportes o materiales de vehículo de catalizador sólidos formados por partículas tales como haluros de magnesio, y particularmente óxidos inorgánicos, silicatos de aluminio, o composiciones inorgánicas que contienen óxidos inorgánicos, tales como caolinita, atapulgita, montmorillonita, illita, bentonita, haloisita, y arcillas refractarias similares. Los materiales de soporte más preferentes son óxidos inorgánicos, especialmente sílice, alúmina, y sílice-alúmina. La sílice en forma de partículas es particularmente preferente como material de soporte, especialmente sílice porosa en forma de partículas. Los óxidos inorgánicos que se pueden emplear solos o en combinación con sílice, alúmina, o sílice-alúmina son óxido de magnesio, dióxido de titanio, y dióxido de circonio.

50 Opcionalmente, el material de soporte puede estar completamente o, preferentemente, parcialmente deshidratado para retirar el agua. El material de soporte se puede deshidratar por calentamiento de 100 a 1000 °C, preferentemente de 100 °C a 600 °C, durante un período de 1 a 100 horas, preferentemente de 3 a 24 horas. El tratamiento se puede realizar al vacío o mientras se realiza una purga con un gas inerte seco tal como nitrógeno. Como alternativa, el material de soporte se puede deshidratar químicamente. La deshidratación química se consigue mediante suspensión del soporte en un disolvente inerte de bajo punto de ebullición tal como, por ejemplo, heptano, en una atmósfera exenta de humedad y exenta de oxígeno, en presencia de un agente deshidratante tal como, por ejemplo, trimetilaluminio.

Para la combinación con el compuesto de organoaluminio, el soporte debería tener grupos (grupos funcionales) polares reactivos con organoaluminio, que por lo general tienen sitios donadores ricos en electrones tales como heteroátomos de halógeno, oxígeno, azufre, fósforo, y nitrógeno, o son sitios que contienen uno o más de estos átomos, así como dobles enlaces. Algunos ejemplos de tales grupos polares incluyen grupos -OH, grupos -NH, grupos -SH, anillos altamente tensionados que contienen heteroátomos (por ejemplo, los que por calcinación del material de soporte a alta temperatura (~ 600 a 1000 °C) forman restos tales como anillos -Si-O-Si-O- de cuatro miembros), grupos carbonilo, dobles enlaces carbono-carbono. Generalmente, los grupos polares son los que pueden formar enlaces sigma convencionales según la IUPAC tras la reacción con el compuesto de organoaluminio.

El material de soporte puede servir como modelo para regular el tamaño de partícula de las composiciones de precursor de activador y/o las composiciones de activador, que a su vez influencia la morfología de catalizador y polímero. Por lo tanto, el tamaño de partícula específico del material de soporte se tiene frecuentemente en consideración en la selección de un material de soporte. Un soporte adecuado tal como sílice tendrá por lo general un diámetro de partícula en el intervalo de 0,1 a 600 µm, preferentemente en el intervalo de 0,3 a 100 µm; un área superficial en el intervalo de 50 a 1000 m²/g, preferentemente en el intervalo de 100 a 500 m²/g; y un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,3 a 5,0 cm³/g, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 3,5 cm³/g. También es deseable emplear soportes con diámetros de poro en el intervalo de 5 a 50 nm (50 a 500 angstroms).

Compuestos de organoaluminio

Como se usa en el presente documento, la expresión "compuesto de organoaluminio" se refiere a compuestos de fórmula $Z_{3-f}AlR_f$, en la que

- Al es aluminio;
- R es un átomo de hidrógeno o un grupo unido a aluminio mediante un átomo de carbono (habitualmente un grupo hidrocarbilo);
- Z es un átomo o un grupo que está unido a aluminio mediante un átomo que no es carbono; y
- f es un número de 2 a 3.

El compuesto de organoaluminio puede ser un compuesto individual que tiene $f = 2$ o 3 , o una mezcla de compuestos de organoaluminio. Se pueden usar mezclas de dos cualesquiera o más compuestos de organoaluminio en cualquier proporción relativa entre sí en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, se pueden usar mezclas de compuestos de organoaluminio donde algunos compuestos de organoaluminio tienen $f = 2$ y otros tienen $f = 3$. Se conoce en la técnica que la mezcla de AlR_3 y AlR_2Z genera AlR_2Z , que también está a continuación presente en la mezcla. Otra forma de expresar esto es que f puede tener valores fraccionarios entre 2 y 3. Tales mezclas se consideran adecuadas para su uso en la presente invención. Por ejemplo, cuando se mezcla un equivalente de dicloruro de metilaluminio con un equivalente de trimetilaluminio, se produce una mezcla, y la mayoría de la mezcla de compuesto resultante es cloruro de dimetilaluminio.

Normalmente y preferentemente, se usa al menos una parte de un compuesto de organoaluminio que tiene $f = 3$ (es decir, AlR_3); preferentemente se usa un 0,1 % en moles o más de un compuesto de organoaluminio con $f = 3$. Preferentemente, está presente un compuesto de organoaluminio con $f = 3$ en un intervalo de un 1 % en moles a un 99 % en moles, más preferentemente de un 25 % en moles a un 99 % en moles, aún más preferentemente de un 50 % en moles a un 99 % en moles, e incluso más preferentemente, de un 75 % en moles a un 99 % en moles. Preferentemente, se usan uno o más compuestos de organoaluminio con $f = 3$; más preferentemente, se usa un compuesto de organoaluminio con $f = 3$.

Cada R en la fórmula $Z_{3-f}AlR_f$ es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo. Preferentemente, al menos un R es un grupo hidrocarbilo. Cuando hay dos o tres grupos hidrocarbilo en el compuesto de organoaluminio, los grupos hidrocarbilo pueden ser iguales o diferentes. Es habitualmente preferente que todos los grupos hidrocarbilo del compuesto de organoaluminio sean los mismos. Los grupos hidrocarbilo preferentes en los compuestos de organoaluminio tienen de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono; son más preferentes los grupos hidrocarbilo que tienen de uno a aproximadamente seis átomos de carbono; también es preferente que estos grupos hidrocarbilo sean grupos alquilo.

En la fórmula $Z_{3-f}AlR_f$, Z es un átomo o que está unido al aluminio a través de un átomo que no es carbono. Algunos restos adecuados para Z en la fórmula $Z_{3-f}AlR_f$ incluyen por lo general átomos de halógeno, grupos hidrocarbiloxi y halohidrocarbiloxi, grupos hidrocarbilitio y halohidrocarbilitio y grupos dihidrocarbilmida. Cuando Z es un átomo de halógeno, es un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, o un átomo de yodo; preferentemente, el átomo de halógeno es un átomo de cloro o un átomo de flúor; más preferentemente, el átomo de halógeno es un átomo de flúor. Para Z, los grupos hidrocarbiloxi, halohidrocarbiloxi, hidrocarbilitio, e halohidrocarbilitio tienen de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente uno a aproximadamente ocho átomos de carbono, y son preferentemente grupos alcoxi o ariloxi. Cuando Z es un grupo halohidrocarbiloxi o un grupo halohidrocarbilitio, puede tener de un átomo de halógeno a la perhalogenación, siendo la perhalogenación preferente; el halógeno puede ser flúor, cloro, bromo, o yodo, preferentemente cloro o flúor, más preferentemente flúor. Los grupos hidrocarbiloxi y los grupos halohidrocarbiloxi preferentes incluyen metoxi, fenoxi, y grupos pentafluorofenilo. Los grupos hidrocarbilitio y los grupos halohidrocarbilitio preferentes incluyen grupos metilitio,

fenilitio, y pentafluorofenilo. Cuando Z es un grupo dihidrocarbílida, los grupos hidrocarbilo del mismo tienen de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono, preferentemente de uno a aproximadamente doce átomos de carbono, y los grupos hidrocarbilo son preferentemente alquilo o arilo, más preferentemente alquilo. Un grupo dihidrocarbílida preferente es dimetilamida.

- 5 Algunos compuestos de organoaluminio adecuados en los que $f = 3$ que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen hidruro de aluminio, hidruro de dimetilaluminio, trimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, trietilaluminio, dimetiletaluminio, dietilmetilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, diisobutiletaluminio, tri-*terc*-butilaluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tripentilaluminio, triciclopentilaluminio, hidruro de di-n-hexilaluminio, tri-n-hexilaluminio, triisohexilaluminio, hidruro de bis(3-metilpentil)aluminio, tris(3-metilpentil)aluminio, tris(4-metilpentil)aluminio, tris(2-metilhexil)aluminio, tris(3-metilhexil)aluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, hidruro de dicitclohexilaluminio, triciclohexilaluminio, tris(metilciclohexil)aluminio, hidruro de diheptilaluminio, triheptilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-decilaluminio, tridodecilaluminio, tris(tetradecil)aluminio, tris(hexadecil)aluminio, tris(octadecil)aluminio, hidruro de difenilaluminio, trifenilaluminio, hidruro de ditolilaluminio, tritolilaluminio, tris(3,5-dimetilfenil)aluminio, tris(2,4-diisopropilfenil)aluminio, tris(bifenilil)-aluminio, hidruro de difenil(metil)aluminio, dimetil(fenil)aluminio, etilmetilfenilaluminio, tri- α -naftilaluminio, y tri- β -naftilaluminio, así como las mezclas de dos o más de los compuestos anteriores.

- 20 Algunos compuestos de organoaluminio adecuados en los que $f < 3$ y en los que Z es un átomo de halógeno que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen difluoruro de metilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, difluoruro de etilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, difluoruro de isopropilaluminio, fluoruro de diisopropilaluminio, difluoruro de n-butilaluminio, difluoruro de isobutilaluminio, fluoruro de diisobutilaluminio, fluoruro de dipentilaluminio, difluoruro de ciclohexilaluminio, fluoruro de diheptilaluminio, fluoruro de dicitclooctilaluminio, difluoruro de nonilaluminio, difluoruro de decilaluminio, fluoruro de diundecilaluminio, difluoruro de fenilaluminio, fluoruro de difenilaluminio, difluoruro de tolilaluminio, fluoruro de ditolilaluminio, dicloruro de metilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, dicloruro de pentilaluminio, cloruro de dicitclohexilaluminio, dicloruro de heptilaluminio, cloruro de ciclooctilaluminio, cloruro de dinonilaluminio, cloruro de didecilaluminio, cloruro de undecilaluminio, dicloruro de fenilaluminio, cloruro de difenilaluminio, dicloruro de tolilaluminio, cloruro de ditolilaluminio, dibromuro de metilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, dibromuro de etilaluminio, bromuro de dietilaluminio, dibromuro de isopropilaluminio, dibromuro de isobutilaluminio, bromuro de diisobutilaluminio, bromuro de pentilaluminio, bromuro de ciclohexilaluminio, dibromuro de heptilaluminio, bromuro de ciclooctilaluminio, bromuro de dinonilaluminio, dibromuro de decilaluminio, bromuro de undecilaluminio, dibromuro de fenilaluminio, bromuro de difenilaluminio, dibromuro de tolilaluminio, bromuro de ditolilaluminio, y similares, así como las mezclas de dos o más de los compuestos anteriores.

- 35 Algunos compuestos de organoaluminio adecuados en los que $f < 3$ y en los que Z es un grupo hidrocarbilo o halohidrocarbilo que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen metóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, pentafluorofenóxido de dimetilaluminio, trifluorometóxido de dietilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, pentafluorofenóxido de dietilaluminio, dietóxido de isopropilaluminio, difenóxido de isopropilaluminio, dipentafluorofenóxido de isopropilaluminio, metóxido de diisopropilaluminio, tolilóxido de diisopropilaluminio, trifluorometóxido de diisopropilaluminio, propóxido de diisobutilaluminio, triclorometóxido de diisobutilaluminio, ciclopentóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dipentilaluminio, tolilóxido de dipentilaluminio, pentafluorofenóxido de dipentilaluminio, metóxido de diheptilaluminio, ciclohexóxido de diheptilaluminio, trifluorometóxido de diheptilaluminio, metóxido dicitclooctilaluminio, fenóxido de dicitclooctilaluminio, pentafluorofenóxido de dicitclooctilaluminio, tolilóxido de diundecilaluminio, trifluorometóxido de diundecilaluminio, metóxido de difenilaluminio, fenóxido de difenilaluminio, pentafluorofenóxido de difenilaluminio, metóxido de ditolilaluminio, fenóxido de ditolilaluminio, y pentafluorofenóxido de ditolilaluminio, así como las mezclas de dos o más de los compuestos anteriores.

- 50 Algunos compuestos de organoaluminio adecuados en los que $f < 3$ y en los que Z es un grupo hidrocarbilitio o halohidrocarbilitio que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen tiometóxido de dimetilaluminio, tiofenóxido de dimetilaluminio, pentafluorotiofenóxido de dimetilaluminio, trifluorotiofenóxido de dietilaluminio, tiofenóxido de dietilaluminio, pentafluorotiofenóxido de dietilaluminio, ditioetóxido de isopropilaluminio, ditiofenóxido de isopropilaluminio, dipentafluorotiofenóxido de isopropilaluminio, tiometóxido de diisopropilaluminio, tiotolilóxido de diisopropilaluminio, trifluorotiofenóxido de diisopropilaluminio, tiopropóxido de diisobutilaluminio, triclorotiofenóxido de diisobutilaluminio, tiociclopentóxido de diisobutilaluminio, tioetóxido de dipentilaluminio, tiotolilóxido de dipentilaluminio, pentafluorotiofenóxido de dipentilaluminio, tiometóxido de diheptilaluminio, tiociclohexóxido de diheptilaluminio, trifluorotiofenóxido de diheptilaluminio, tiometóxido de dicitclooctilaluminio, tiofenóxido de dicitclooctilaluminio, pentafluorotiofenóxido de dicitclooctilaluminio, tiotolilóxido de diundecilaluminio, trifluorotiofenóxido de diundecilaluminio, tiometóxido de difenilaluminio, tiofenóxido de difenilaluminio, pentafluorotiofenóxido de difenilaluminio, tiometóxido de ditolilaluminio, tiofenóxido de ditolilaluminio, y pentafluorotiofenóxido de ditolilaluminio, así como las mezclas de dos o más de los compuestos anteriores.

- 60 Algunos compuestos de organoaluminio adecuados en los que $f < 3$ y en los que Z es un grupo dihidrocarbílido que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen dimetilaluminio dimetilamida, dimetilaluminio difenilamida, dietilaluminio dimetilamida, isopropilaluminio bis(dietilamida), diisopropilaluminio di-n-propilamida,

diisobutilaluminio difenilamida, dipentilaluminio dicitclohexilamida, diheptilaluminio ditollilamida, dicitclooctilaluminio dimetilamida, diundecilaluminio difenilamida, difenilaluminio dimetilamida, y ditollilaluminio difenilamida, así como las mezclas de dos o más de los compuestos anteriores.

- 5 Los compuestos de organoaluminio preferentes son aquellos en los que $f = 3$, e incluyen trimetilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri(isobutil)aluminio, y las mezclas de dos o más de estos. Son más preferentes trimetilaluminio y tri(isobutil)aluminio; el más preferente es trimetilaluminio.

Compuesto polifuncional

10 El compuesto polifuncional tiene al menos dos grupos aromáticos, en el que al menos dos de los grupos aromáticos tienen cada uno un grupo monoprótico polar en los mismos. Los grupos aromáticos pueden ser homocíclicos o heterocíclicos, monocíclicos o multicíclicos. Los grupos monopróticos polares no necesitan estar impedidos estéricamente, aunque pueden estar presentes grupos hidrocarbilo en los anillos aromáticos, incluyendo grupos que impiden estéricamente el grupo monopróticos volar. Pueden estar presentes grupos aromáticos que no tienen un grupo monopróticos polar en el compuesto polifuncional, siempre que haya un mínimo de dos grupos aromáticos que contengan al menos un grupo monoprótico polar en la molécula. El término "heterocíclico", como se usa en el

15 presente documento, se refiere a grupos aromáticos en los que están presentes uno o más heteroátomos (por ejemplo, oxígeno, azufre, y/o nitrógeno), preferentemente de uno a cuatro heteroátomos, más preferentemente de uno o dos heteroátomos. Los anillos aromáticos pueden ser multicíclicos, en forma de anillos condensados (un resto basado, por ejemplo, en naftileno) o de anillos que están parcialmente hidrogenados (un resto basado, por ejemplo, en tetrahidronaftileno).

20 En algunas realizaciones, los grupos aromáticos homocíclicos tienen seis o más átomos de carbono, preferentemente en el intervalo de seis a aproximadamente 24 átomos de carbono, y más preferentemente en el intervalo de seis a aproximadamente quince átomos de carbono. En otras realizaciones, el grupo aromático es un resto aromático heterocíclico que tiene cinco o más átomos que no son hidrógeno, en el que uno o más de los átomos aromáticos en el anillo son un elemento distinto de carbono, tal como nitrógeno, oxígeno, o azufre. Cuando

25 los anillos aromáticos son homocíclicos, el compuesto polifuncional tiene generalmente de doce a aproximadamente sesenta átomos de carbono en la molécula, preferentemente de aproximadamente trece a aproximadamente cincuenta y dos átomos de carbono, y más preferentemente de aproximadamente trece a aproximadamente treinta átomos de carbono.

30 En algunas realizaciones de la invención, el compuesto polifuncional se puede representar mediante la fórmula $E(ArJH)_g$, en la que

- E es un resto orgánico, un átomo, o un enlace;
Ar es un resto aromático;
J es un átomo polar o un grupo polar;
H es un átomo de hidrógeno;
35 g es un número entero mayor o igual que 2;
y cada $ArJH$ puede ser igual o diferente.

40 En el compuesto polifuncional, los al menos dos grupos aromáticos que tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos pueden estar unidos mediante un resto orgánico, un átomo, o un enlace. Cuando estos grupos aromáticos están unidos mediante un resto orgánico, el resto orgánico tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono, preferentemente de uno a aproximadamente doce átomos de carbono, y puede ser un resto alifático o aromático. Pueden estar presentes uno o más heteroátomos en el resto orgánico, generalmente nitrógeno, oxígeno, o azufre. Algunos restos orgánicos adecuados para la unión de grupos aromáticos que tienen los grupos monopróticos polares en los mismos incluyen metino, metileno, etileno, propilideno, isopropilideno, butilideno, pentilideno, hexilideno, restos cíclicos saturados sustituidos o sin sustituir tales como

45 ciclohexilideno, fenileno sustituido o sin sustituir, restos bencílicos (por ejemplo, $C_6Me_3(CH_2-)_3$), y otros restos aromáticos sustituidos o sin sustituir derivados de benceno, naftileno, antraceno, piridina. Los restos orgánicos preferentes incluyen restos aromáticos y grupos metileno. Cuando los grupos aromáticos que tienen los grupos monopróticos polares en los mismos están unidos mediante un átomo, puede ser carbono, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, o azufre; preferentemente, un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno. En las realizaciones en las que

50 el compuesto polifuncional está representado por la fórmula anterior, el resto orgánico, enlace, o átomo que une los grupos aromáticos que tienen los grupos monopróticos polares en los mismos está representado por E.

Algunos restos aromáticos homocíclicos para los grupos aromáticos con al menos un grupo monoprótico polar en los mismos incluyen restos aromáticos sustituidos o sin sustituir que tienen estructuras basadas en benceno, naftaleno, antraceno, piridina, pirazina, furano, pirrol, oxadiazol, tiazol, tiofeno, indol, quinolina.

55 Algunos restos aromáticos heterocíclicos adecuados para los grupos aromáticos con al menos un grupo monoprótico polar en los mismos incluyen restos aromáticos sustituidos o sin sustituir que tienen estructuras basadas en piridina, piridazina, imidazol, pirimidina, pirazol, triazol, pirazina, quinolina, isoquinolina, tetrazol, furano, tieno, isoxazol, tiazol, oxazol, isotiazol, pirrol, indol, benzoimidazol, benzofurano, cinolina, indazol, indolizina, ftalazina, triazina, isoindol,

purina, oxadiazol, tiadiazol, furazano, benzofurazano, benzotiofeno, benzotriazol, benzotiazol, benzoxazol, quinazolina, quinoxalina, naftiridina, dihidroquinolina, tetrahidroquinolina, dihidroisoquinolina, tetrahidroisoquinolina, benzofurano, furopiridina, pirrolopirimidina, y azaindol.

5 Son preferentes los restos aromáticos monocíclicos; los restos aromáticos monocíclicos preferentes incluyen los basados en anillos de benceno. También son preferentes los restos aromáticos homocíclicos.

Ar en la fórmula anterior es la parte aromática correspondiente a los anillos aromáticos de los grupos aromáticos que tienen los grupos monopróticos polares en los mismos. En otras palabras, en algunas realizaciones, ArJH representa el grupo aromático con al menos un grupo monoprótico polar en el mismo.

10 En el compuesto polifuncional, el grupo monoprótico polar es un hidroxilo grupo, un grupo tiol, o un grupo amino secundario; preferentemente un grupo hidroxilo o un grupo amino secundario; más preferentemente un grupo hidroxilo. Cuando el grupo monoprótico polar es un grupo amino secundario (-NR'), R' es un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono, preferentemente de uno a aproximadamente ocho átomos de carbono; y R' es preferentemente un grupo alquilo. De forma análoga, en las realizaciones para las que la fórmula anterior representa el grupo polifuncional, J es un átomo polar o un grupo polar, incluyendo -O, -S, o -NR',
15 preferentemente -O o -NR'; más preferentemente -O; en los que en -NR', R' es un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono, preferentemente de uno a aproximadamente ocho átomos de carbono; y R' es preferentemente un grupo alquilo. En la fórmula anterior, el grupo monoprótico polar del compuesto polifuncional está representado por JH. En estas realizaciones, aunque JH no necesita estar impedido estéricamente, pueden estar presentes grupos alquilo en los grupos aromáticos, incluyendo grupos alquilo que
20 impiden estéricamente el grupo monoprótico polar.

Los polioles aromáticos son un tipo preferente de compuesto polifuncional. Aunque el grupo monoprótico polar no necesita estar impedido estéricamente, pueden estar presentes grupos alquilo en los grupos aromáticos, incluyendo grupos alquilo que impiden estéricamente el grupo monoprótico polar.

25 En el compuesto polifuncional hay al menos dos grupos aromáticos que tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos. El número de grupos aromáticos que tienen al menos un grupo monoprótico polar en los mismos está preferentemente en el intervalo de 2 a 6; más preferentemente en el intervalo de 2 a 4; son especialmente preferentes los compuestos polifuncionales con 2 a 3 grupos aromáticos que tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos. Están dentro del alcance de la invención los que tienen más de 6 grupos aromáticos que tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos.

30 Para las realizaciones en las que el compuesto polifuncional está representado por la fórmula anterior, son preferentes los valores de g en el intervalo de 2 a 6; son más preferentes los valores en el intervalo de 2 a 4; los valores en el intervalo de 2 a 3 son especialmente preferentes. Son posibles valores de g superiores a 6. Cuando g = 2, E puede ser un enlace átomo a átomo. Por ejemplo, cuando el compuesto polifuncional es 4,4'-difenoil, E es el enlace entre los dos anillos aromáticos.

35 Algunos compuestos polifuncionales adecuados en la práctica de la presente invención en los que los grupos aromáticos son homocíclicos incluyen 2,2'-difenoil, 4,4'-difenoil, 3,4'-difenoil, 2,2'-metilendis(fenol), 4,4'-metilendis(fenol), 4,4'-etilendisfenol, 2-(2-hidroxil-5-metilfenil)-4-metilfenol, 6,6'-metilendis(2-*terc*-butil-4-metilfenol), 6,6'-(1-etilideno)bis(2,4-di(*terc*-butil)-fenol), 4,4'-metilendis(2,6-di(*terc*-butil)-fenol) (antioxidante Ethanox[®] 4702, Albemarle Corporation), 4,4'-isopropilidendisfenol (bisfenol-A), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-hidroxibencil)benceno (antioxidante Ethanox[®] 330, Albemarle Corporation), 1,1,2,2-tetraquis(p-hidroxifenil)etano, 1,1'-bi-2-naftol, 1,3,5-tri(6-hidroxil-2-naftil)-benceno, 1-[2,6-bis(4-hidroxifenil)fenil]fenol, 4'-n-butilamino-4-bifenilol, 2,2'-bifenildi(metilamina), 2,4'-bifenildi(metilamina), 1,1'-binaftil-2,2'-di(metilamina), 4,4'-di(isopropilamino)-terfenilo, p,p'-di(etilamino)cuaterfenilo, bifenil-4,4'-ditiol. Los compuestos polifuncionales preferentes incluyen 4,4'-etilendisfenol, 4,4'-metilendis(2,6-di(*terc*-butil)-fenol), y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-hidroxibencil)benceno.

45 Algunos compuestos polifuncionales adecuados en la práctica de la presente invención en los que al menos uno de los grupos aromáticos es heteroaromático incluyen 2,6-bis(4-hidroxifenil)piridina, 3,5-bis(4-hidroxibencil)piridina, 6,6'-dihidroxil-2,2'-dipiridilo, 6,6"-dihidroxil-2,2':6',2"-terpiridina, 2-etilamino-5-(2-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol, 2-tiol-5-(2-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol, 5-(4-metilaminofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol, 2-hidroxil-4-(4-hidroxifenil)-tiazol, 5,5'-dihidroxil-2,2'-bitiofeno.

50 Normalmente, el material de soporte está en contacto con un compuesto de organoaluminio de modo que al menos una parte del resto de compuesto de organoaluminio (o resto de organoaluminio) contiene restos Al-R, que pueden reaccionar además con el siguiente compuesto polifuncional.

Poniendo en contacto el compuesto de organoaluminio, el material de soporte, y el compuesto polifuncional, las composiciones de precursor de activador pueden estar comprendidas por restos formados a partir de compuestos de organoaluminio, un material de soporte, y restos formados a partir de compuestos polifuncionales, que pueden ser
55 grupos polifuncionales que tienen al menos dos grupos aromáticos en los que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un resto polar en los mismos.

Los restos formados a partir de los compuestos polifuncionales (grupos polifuncionales) pueden tener al menos dos anillos aromáticos en los que al menos dos de los anillos aromáticos tienen cada uno al menos un resto polar en los mismos. Los grupos aromáticos pueden ser homocíclicos o heterocíclicos, monocíclicos o multicíclicos. Generalmente, el grupo polifuncional tiene de doce a sesenta átomos de carbono, preferentemente de trece a cincuenta y dos átomos de carbono, y más preferentemente de trece a treinta átomos de carbono. Los restos polares no necesitan estar impedidos estéricamente, aunque pueden estar presentes grupos alquilo en los anillos aromáticos, incluyendo grupos alquilo que impiden estéricamente los restos polares. Otra forma de describir el grupo polifuncional es como se representan mediante la fórmula $E(ArJ)_g$, en la que

E es un resto orgánico, un átomo, o un enlace;
Ar es un resto aromático;
J es un átomo polar o un grupo polar;
g es un número entero mayor o igual que 2;
y cada ArJ- puede ser igual o diferente.

E, Ar, J, g, y las preferencias para cada uno son como se describen posteriormente para los grupos polifuncionales. De forma similar a los compuestos funcionales anteriores, aunque el resto polar (J) no necesita estar impedido estéricamente, pueden estar presentes grupos alquilo en los grupos aromáticos, incluyendo grupos alquilo que impiden estéricamente el resto polar. E puede ser un enlace átomo a átomo. Por ejemplo, cuando el grupo polifuncional es 4,4'-difenoxi, E es el enlace entre los dos anillos aromáticos.

Algunos grupos o restos polifuncionales adecuados en la práctica de la presente invención incluyen 2,2'-difenoxi, 4,4'-difenoxi, 3,4'-difenoxi, 2,2'-metilénbis(fenoxi), 4,4'-metilénbis(fenoxi), 4,4'-etiléndifenoxi, 2-(5-metilfen-2-oxi)-4-metilfenoxi, 6,6'-metilénbis(2-*terc*-butil-4-metilfenoxi), 4,4'-metilénbis(2,6-di(*terc*-butil)fenoxi), 6,6'-(1-etiliden)bis(2,4-di(*terc*-butil)fenoxi), 4,4'-metilénbis(2,6-di(*terc*-butil)fenoxi), 4,4'-isopropilidéndifenoxi, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-oxibencil)benzeno, 1,1,2,2-tetraquis(4-oxifenil)etano, 1,1'-bi-2-naftoxi, 1,3,5-tri(6-oxi-2-naftil)benzeno, 4'-n-butilamino-4-bifeniloxi, 2,2'-bifenildi(metilamino), 2,4'-bifenildi(metilamino), 1,1'-binaftil-2,2'-di(metilamino), 4,4'-di(isopropilamino)-terfenilo, p,p'-di(etilamino)cuaterfenilo, bifenil-4,4'-ditio, 2,6-bis(4-fenoxi)piridina, 3,5-bis(4-benciloxi)piridina, 6,6'-dioxi-2,2'-dipiridilo, 6,6"-dioxi-2,2':6',2"-terpiridina, 5-(2-fenoxi)-1,3,4-oxadiazolil-2-etilamino, 5-(2-fenoxi)-1,3,4-oxadiazolil-2-tio, 5-(4-metilaminofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-tio, 4-(4-oxifenil)-tiazolil-2-oxi, 2,2'-bitiofenil-5,5'-dioxi. Los grupos polifuncionales preferentes incluyen 4,4'-etiléndifenoxi, 4,4'-metilénbis(2,6-di(*terc*-butil)fenoxi), y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-benciloxi)benzeno.

Los términos oxi, amino, o tio para los grupos funcionales o restos polifuncionales descritos anteriormente se refieren a los ejemplos de J- en la fórmula $E(ArJ)_g$ cuando J- es O-, $N(R')$ -, o S- que se forma a través de la reacción de los grupos -OH, $-N(R')H$, o -SH en un compuesto polifuncional con un resto Al-R del compuesto de organoaluminio para formar nuevos enlaces O-Al, $N(R')-Al$, o S-Al con la pérdida del protón del grupo monoprótico polar como H-R. Se debería entender que mediante la reacción del compuesto polifuncional con un material de soporte tratado con un compuesto de organoaluminio, se espera que al menos uno de los grupos monopróticos polares de la mayoría de los compuestos polifuncionales debería reaccionar con al menos uno del grupo Al-R en el soporte tratado con organoaluminio para formar una unión de resto de organoaluminio soportado-resto de compuesto polifuncional a través de un enlace sigma. No es necesario que todos los grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional reaccionen con un resto Al-R.

40 Composiciones de activador

Las composiciones de activador de la invención comprenden un aluminóxano y una composición de precursor de activador comprendida por i) un material de soporte en contacto con un compuesto de organoaluminio, y ii) un compuesto polifuncional que tiene al menos dos grupos aromáticos en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos. El material de soporte, el compuesto de organoaluminio, y el compuesto polifuncional son como se han descrito anteriormente para las composiciones de activador. Los aluminóxanos son como se describen a continuación. Se debería entender que estos componentes pueden no estar en la misma forma que estaban antes de formar parte de la composición de activador. Las composiciones de activador de la presente invención se pueden producir mediante los procedimientos que se describen posteriormente.

50 Aluminóxanos

Los aluminóxanos son un componente de las composiciones de activador de la invención. Los aluminóxanos se obtienen generalmente por hidrólisis de compuestos de aluminio tales como compuestos de alquilaluminio con agua, por ejemplo, por adición directa de agua, contacto con un material humedecido en agua tal como un disolvente que contiene agua o un sustrato sólido tal como un soporte de catalizador poroso humedecido con o empapado en agua, o mediante la adición de una sal hidratada; los productos resultantes, dependiendo de la cantidad de agua añadida, son mezclas de diméricas o complejas de aluminóxanos oligoméricos. Otra forma de preparar aluminóxanos es por reacción de un compuesto de alquilaluminio con un compuesto orgánico con uno o más grupos funcionales que contienen oxígeno tales como grupos carbonilo, carboxilo, y/o hidroxilo; algunos ejemplos de tales compuestos incluyen PhCOMe, PhCOOH, PhCOOMe, Ph₃COH. Algunos aluminóxanos que se pueden usar en la práctica de la

presente invención también incluyen aluminóxanos derivados de alquilaluminio formados mediante los procedimientos que se acaban de describir y tratados además con uno o más reactivos tales como un compuesto que contiene halógeno, por ejemplo aluminóxanos tratados con trifluorotolueno, y aluminóxanos tratados con fluoruro de dimetilaluminio como se describe en los documentos de Publicación de Patente WO 2007/131010 A2, WO 2007/005364 A2, y WO 2005/066191 A1.

Algunos ejemplos de aluminóxanos que se pueden usar en la presente invención incluyen metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, n-hexilaluminóxano, n-octilaluminóxano, decilaluminóxano, dodecilaluminóxano, tetradecilaluminóxano, hexadecilaluminóxano, octadecilaluminóxano, fenilaluminóxano, toлилaluminóxano. También se pueden usar mezclas de aluminóxanos.

Los aluminóxanos preferentes son aquellos en los que los grupos hidrocarbilo están saturados, particularmente los aluminóxanos en los que los grupos hidrocarbilo tienen de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono. Son más preferentes los aluminóxanos en los que los grupos hidrocarbilo saturados tienen de uno a seis átomos de carbono. Son incluso más preferentes metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, y isobutilaluminóxano. Son altamente preferentes metilaluminóxano y etilaluminóxano. El aluminóxano más altamente preferente es metilaluminóxano.

La mayoría de los aluminóxanos disponibles en el mercado contienen trialquilaluminio libre o extraíble con bases de Lewis. Por ejemplo, una solución de metilaluminóxano al 30 % en tolueno de Albemarle Corporation contiene habitualmente aproximadamente un 15 % en moles de trimetilaluminio extraíble con tetrahidrofurano. Se recomiendan y son preferentes los aluminóxanos con compuestos de trialquilaluminio libres y extraíbles presentes en los mismos. Esta cantidad de compuesto de trialquilaluminio libre y extraíble también se debería incluir en la cantidad de compuesto de organoaluminio con $f = 3$ para el cálculo de las proporciones molares que implican el compuesto de organoaluminio.

Poniendo en contacto el compuesto de organoaluminio, el material de soporte, el compuesto polifuncional, y el aluminóxano, las composiciones de activador pueden estar comprendidas por restos formados a partir de compuestos de organoaluminio, un material de soporte, y restos formados a partir de compuestos polifuncionales, que pueden ser grupos polifuncionales que tienen al menos dos grupos aromáticos en los que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un resto polar en los mismos. Los grupos polifuncionales y las preferencias para los mismos son como se han descrito anteriormente.

Una composición de activador preferente comprende restos de organoaluminio formados a partir de trimetilaluminio (que se espera que formen restos de dimetilaluminio, parcial o completamente), sílice, metilaluminóxano, y grupos polifuncionales.

En las composiciones de activador, el aluminio del aluminóxano se une a, y forma parte de, la composición de activador, y a menudo es indistinguible del aluminio ya presente que proviene del compuesto organoaluminio. Por lo tanto, se entiende que los restos de organoaluminio pueden no ser distinguibles del componente de aluminóxano de la composición de activador.

Composiciones de catalizador

Las composiciones de catalizador de la presente invención se forman a partir de la interacción entre una composición de activador de la invención y al menos un compuesto o complejo de catalizador de un metal de transición, o al menos un compuesto de catalizador de un metal de la serie de los lantánidos o actínidos. Las composiciones de activador son como se han descrito anteriormente, y los compuestos y complejos de catalizador son como se acaban de describir. Se ha de entender que la composición de activador y el compuesto o complejo de catalizador no están en la misma forma que estaban antes de formar parte de la composición de activador. Habitualmente, el compuesto o complejo de catalizador contiene grupos lábiles que se retiran por interacción con la composición de activador. Las composiciones de catalizador formadas a partir de compuestos de catalizador basados en metaloceno son composiciones de catalizador preferentes.

Como se ha indicado anteriormente, el material de soporte también sirve como modelo para regular el tamaño de partícula de las composiciones de precursor de activador y/o las composiciones de activador. A su vez, el tamaño de partícula de las composiciones de activador afecta la morfología de las composiciones de catalizador formadas con las composiciones de activador de la presente invención.

Formación de las composiciones de precursor de activador

La formación de las composiciones de precursor de activador y de las composiciones de activador es generalmente fácil, y cualquier producto secundario de la formación presente en la composición de precursor de activador o la composición de activador no parece afectar adversamente las propiedades de las composiciones de activador preparadas a partir de las composiciones de precursor de activador, o de las composiciones de catalizador formadas a partir de las composiciones de activador.

5 Cuando se prepara una composición de precursor de activador o una composición de activador, la temperatura puede ser la temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se puede calentar si se desea. Las temperaturas habituales para el calentamiento de la mezcla de reacción están en el intervalo de 20 °C a 130 °C, y preferentemente de 40 °C a 70 °C. También es preferente calentar la mezcla de reacción de modo que esté en condiciones de reflujo.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a procedimientos para formar composiciones de precursor de activador. Estos procedimientos comprenden poner en contacto, en un entorno inerte y anhidro,

- i) un material de soporte en contacto con un compuesto de organoaluminio, y
- 10 ii) un compuesto polifuncional que tiene al menos dos grupos aromáticos en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos.

Para formar las composiciones de precursor de activador de la presente invención, se ponen en contacto el material de soporte y el compuesto de organoaluminio para formar un soporte tratado con organoaluminio, seguido de la adición del compuesto polifuncional al mismo.

15 El orden en el que se ponen en contacto los componentes tiene cierta influencia en la estructura de la composición de precursor de activador. Al menos en algunos ejemplos, el orden en el que se ponen en contacto los componentes afecta la morfología del catalizador formado en última instancia partir de estas composiciones de precursor de activador y afecta de ese modo el ensuciamiento del reactor durante la polimerización con el catalizador.

Las composiciones de precursor de activador formadas mediante el procedimiento anterior son composiciones de precursor de activador de la presente invención.

20 En los procedimientos para formar las composiciones de precursor de activador, como resultado del contacto con el material de soporte, el compuesto de organoaluminio ha formado deseablemente restos de organoaluminio que a continuación interactúan con el compuesto polifuncional a través de los grupos monopróticos polares de la molécula del compuesto polifuncional. Por lo general, esta interacción se produce por eliminación de un hidrocarburo formado mediante una transferencia de protón desde el grupo monoprótico polar del compuesto polifuncional para formar H₂ cuando R es H o un enlace C-H con el átomo de carbono (de un grupo hidrocarbilo) que está unido al átomo de aluminio del resto de organoaluminio, dando como resultado un enlace químico entre el resto de organoaluminio y el compuesto polifuncional.

25 Se debería incluir suficiente compuesto de organoaluminio para que una parte de los grupos R (del compuesto de organoaluminio) pueda reaccionar con al menos una parte de los grupos monopróticos polares u otros grupos o sitios polares, colectivamente, grupos superficiales polares, presentes en la superficie del material de soporte. Una proporción molar de los grupos Al-R con respecto a los grupos superficiales polares es generalmente 0,8:1 o más, preferentemente 0,9:1 o más. Preferentemente, la proporción molar de los grupos R con respecto a los grupos superficiales polares es 1:1 o más. Las proporciones molares preferentes de los grupos R con respecto a los grupos superficiales polares están en el intervalo de 1,01:1 a 3:1, más preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 2:1. Por lo tanto, se recomienda que se cuantifique la cantidad de grupos monopróticos polares en la superficie del soporte. Algunos procedimientos para tal cuantificación de grupos monopróticos polares en la superficie del soporte incluyen valoración por RMN con un compuesto de trialkilaluminio o un reactivo de Grignard como se describe en el Ejemplo 4.2-1 del documento de Patente WO 2008/036594.

30 Se recomienda el uso de los moles de anillos aromáticos del compuesto polifuncional que tienen grupos monopróticos polares en los mismos en lugar de los moles de grupos monopróticos polares debido a que en los casos en los que un anillo aromático del compuesto polifuncional tiene más de un grupo monoprótico polar, se espera que reaccione solo uno de los grupos monopróticos polares. Se recomienda que la proporción molar de los grupos R en el compuesto de organoaluminio con respecto a los moles de anillos aromáticos que tienen grupos monopróticos polares en los mismos del compuesto polifuncional sea 0,5:1 o más, preferentemente 0,9:1 o más. Es más preferente una proporción molar de 1:1 o más. Se espera que una proporción molar de 1:1 forme un compuesto monomérico a partir del compuesto polifuncional y el compuesto de organoaluminio. Preferentemente, la proporción molar de los grupos R del compuesto de organoaluminio con respecto a los anillos aromáticos que tienen grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional está en el intervalo de 1,01:1 a 3:1, más preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 2:1.

35 Con respecto al compuesto organoaluminio, el compuesto de trialkilaluminio libre y extraíble presente en el aluminóxano también se debería incluir en la cantidad de compuesto de organoaluminio con $f = 3$ para el cálculo de las proporciones molares que implican el compuesto de organoaluminio. En global, la proporción molar de los grupos R del compuesto de organoaluminio con respecto a la cantidad total de grupos polares (que incluyen los anillos aromáticos que tienen grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional y los grupos superficiales polares del material de soporte) es 0,8:1 o más, preferentemente 0,9:1 o más, preferentemente 1:1 o más, más preferentemente en el intervalo de 1,01:1 a 3:1, y aún más preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 2:1. La proporción molar total de los grupos R del compuesto de organoaluminio con respecto a los grupos polares también puede ser mayor de 3:1, aunque esto es menos preferente. Aunque se puede usar un ligero exceso de compuesto

de organoaluminio (es decir, proporción Al:grupos polares totales > 1:1), esto desconecta el enlace entre el soporte y el compuesto polifuncional a través del puente derivado del compuesto de organoaluminio (puente -Al(R)- o -Al(Z)-) y causa una mala morfología del catalizador acabado, y en ocasiones es difícil de obtener un material sólido.

5 En los procedimientos para formar composiciones de precursor de activador, el material de soporte se incluye por lo general como un 5 % en peso a un 70 % en peso con respecto al peso total del compuesto o compuestos de organoaluminio y el compuesto o compuestos polifuncionales incluidos en el procedimiento. Dependiendo de las condiciones de pretratamiento del soporte y del compuesto polifuncional particular, el material de soporte puede variar de un 5 % en peso a un 70 % en peso de la composición de precursor de activador. Para materiales de soporte calcinados a temperaturas inferiores (100 a ~600 °C), el soporte está presente habitualmente en la composición de precursor de activador de un 5 % en peso a un 40 % en peso por mol de anillos aromáticos que tienen un grupo monoprótico polar en los mismos del compuesto polifuncional. Para materiales de soporte calcinados a temperaturas superiores (~600 a 1000 °C), el soporte está presente habitualmente en la composición de precursor de activador de un 20 % en peso a un 70 % en peso por mol de anillos aromáticos que tienen un grupo monoprótico polar en los mismos del compuesto polifuncional.

15 Considerando los pesos moleculares considerablemente diferentes de los diferentes compuestos polifuncionales en uso, el soporte puede ser de un 1 a un 80 % del peso total de precursor de activador, más preferentemente de un 5 a un 60 % en peso, y lo más preferentemente un 10-50 % en peso. El contenido de Al habitual es un 1-30 % en peso del peso total de precursor de activador, más preferentemente un 3-20 % en peso, y lo más preferentemente un 4-10 % en peso. Por lo tanto, el compuesto polifuncional puede ser un 1-70 % en peso, preferentemente un 4-40 % en peso, y más preferentemente un 8-25 % en peso.

25 Con respecto a las cantidades relativas de compuestos de organoaluminio, grupos R de los mismos, grupos polifuncionales, los grupos aromáticos que tienen los grupos monopróticos polares en los mismos, los grupos monopróticos polares en los anillos aromáticos de los compuestos polifuncionales, y el material de soporte, se aplican las mismas proporciones molares a las composiciones de la invención, por ejemplo, los moles de los grupos polares de los grupos polifuncionales, de nuevo manteniendo en mente que la discusión se puede referir con mayor propiedad a los componentes antes de su interacción para formar las composiciones (por ejemplo, los grupos R del compuesto de organoaluminio, al menos una parte de los cuales se espera reaccionen, y ya no formarán parte del compuesto de organoaluminio).

Formación de composiciones de activador

30 La presente invención también se refiere a procedimientos para formar composiciones de activador. Estos procedimientos comprenden, en un entorno inerte y anhidro,

- i) formar un soporte tratado con organoaluminio por contacto de un material de soporte y un compuesto de organoaluminio,
- ii) poner en contacto dicho soporte tratado con organoaluminio con

- 35 a) un compuesto polifuncional, formar una mezcla, y a continuación poner en contacto dicha mezcla con un aluminóxano, o
- b) un aluminóxano, formar una mezcla, y a continuación poner en contacto dicha mezcla con un compuesto polifuncional, o
- 40 c) una parte de un compuesto polifuncional, formar una primera mezcla, poner en contacto dicha primera mezcla con el aluminóxano, formar una segunda mezcla y

poner en contacto dicha segunda mezcla con más compuesto polifuncional, en los que dicho compuesto polifuncional tiene al menos dos grupos aromáticos en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos,

de modo que se forma una composición de activador.

45 En otra realización, el procedimiento para formar una composición de activador comprende, en un entorno inerte y anhidro,

- i) formar un soporte tratado con organoaluminio por contacto con un material de soporte y un compuesto de organoaluminio, y
- ii) poner en contacto dicho soporte tratado con organoaluminio secuencialmente con

- 50 a) un compuesto polifuncional seguido de un aluminóxano, o
- b) un aluminóxano seguido de un compuesto polifuncional,

en los que dicho compuesto polifuncional tiene al menos dos grupos aromáticos en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos,

de modo que se forme una composición de activador.

En algunas realizaciones, la composición de activador se prepara por combinación de una composición de precursor de activador con un aluminóxano. Cuando la composición de activador se prepara de ese modo, la morfología de la composición de activador está influenciada por el tamaño de partícula de la composición de precursor de activador.

No es necesario aislar la composición de precursor de activador antes de ponerla en contacto con el aluminóxano.

5 Cuando la composición de activador no se prepara a partir de una composición de precursor de activador, el tamaño de partícula de la composición de activador puede estar influenciado por el tamaño de partícula del material de soporte, o por la variación de la cantidad de compuesto de organoaluminio. Además, la cantidad de aluminóxano afecta a la actividad de una composición de catalizador preparada a partir de una composición de activador; la actividad de la composición de catalizador disminuye a medida que la cantidad de aluminóxano en la composición de
10 activador aumenta.

Para formar composiciones de activador de la presente invención, los componentes de las composiciones de activador se pueden combinar en cualquier orden diverso. Se puede añadir el aluminóxano como el componente final a cualquiera de las secuencias anteriores descritas anteriormente para formar las composiciones de precursor de activador. El compuesto de triálquilaluminio libre presente en un aluminóxano puede tener impacto tanto en la
15 morfología como en la productividad de un catalizador preparado a partir de una composición de activador de la presente invención. Por lo tanto, se puede añadir una parte del compuesto de organoaluminio al aluminóxano para aumentar el contenido de triálquilaluminio libre presente en el mismo, o se puede reducir el contenido de triálquilaluminio libre en el aluminóxano mediante un procedimiento físico (por ejemplo, retirada al vacío) o un procedimiento químico (por ejemplo, tratamiento con alcohol).

20 En una secuencia de adición adecuada, se combinan el material de soporte y el compuesto de organoaluminio (formando un soporte tratado con organoaluminio), seguido de la combinación del compuesto polifuncional con el soporte tratado con organoaluminio, y a continuación la combinación de la mezcla resultante con el aluminóxano. En esta secuencia, el compuesto polifuncional se puede añadir al soporte tratado con organoaluminio, el soporte tratado con organoaluminio se puede añadir al compuesto polifuncional, o ambos se pueden alimentar simultáneamente a la
25 zona de reacción.

En otra secuencia de adición adecuada, se combinan el material de soporte y el compuesto de organoaluminio (formando un soporte tratado con organoaluminio), seguido de la combinación del aluminóxano con el soporte tratado con organoaluminio, y a continuación la combinación de la mezcla resultante con el compuesto polifuncional. En esta secuencia, el compuesto polifuncional se puede añadir a la mezcla formada por el soporte tratado con organoaluminio y el aluminóxano, o la mezcla formada por el soporte tratado con organoaluminio y el aluminóxano se puede añadir al compuesto polifuncional.
30

Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, las dos secuencias de adición que se acaban de describir permiten que una cantidad significativa de los restos del compuesto polifuncional se unan al soporte y al mismo tiempo se unan al aluminóxano, asegurando que el aluminóxano modificado con grupo polifuncional pueda estar unido al soporte o coprecipitar con el soporte para regular la distribución de tamaño de partícula del catalizador acabado, la morfología de las resinas de poliolefina resultantes, y para minimizar o evitar el ensuciamiento del reactor de polimerización.
35

También se obtienen beneficios de otras secuencias de adición, tales como formar un soporte tratado con organoaluminio, combinar este con una parte del aluminóxano, a continuación el compuesto polifuncional, seguido de otra parte de aluminóxano; formar un soporte tratado con organoaluminio, combinar este con una parte del compuesto polifuncional, a continuación el aluminóxano, seguido de otra parte de compuesto polifuncional. Se puede incluir el disolvente inerte en cualquier punto durante el procedimiento, pero preferentemente está presente inicialmente.
40

Las composiciones de activador formadas mediante el procedimiento anterior son composiciones de activador de la presente invención.
45

En los procedimientos para formar las composiciones de activador, el aluminóxano se puede poner en contacto con el precursor de activador y contribuir a una masa de un 5-80 % en peso, preferentemente un 10-60 % en peso, y más preferentemente un 15-50 % en peso, del peso total de la composición de activador. Otra forma de ver esto es que cada componente de la composición de precursor de activador se reduce ahora de forma correspondiente debido a la introducción del aluminóxano. El material de soporte se reduce a un intervalo de un 0,2 % en peso a un 75 % en peso del peso total del compuesto o compuestos de organoaluminio, compuesto o compuestos polifuncionales, y aluminóxano o aluminóxanos incluidos en el procedimiento cuando la composición de activador no está formada a partir de una composición de precursor de activador y un aluminóxano. El aluminio total que es contribución tanto del compuesto de organoaluminio como del aluminóxano puede ser de un 7 % en peso a un 35 %
50 en peso, preferentemente de un 12 % en peso a un 30 % en peso, y más preferentemente un 15-25 % en peso, dependiendo de la cantidad de aluminóxano en uso. El compuesto polifuncional se reduce a un intervalo de un 0,02 % en peso a un 65 % en peso en la composición de activador, preferentemente de un 0,8 % en peso a un 38 % en peso, y más preferentemente un 2-24 % en peso, dependiendo del número de grupos monopróticos polares g y el peso molecular del compuesto polifuncional.
55

En las composiciones de activador de la presente invención, el material de soporte es habitualmente de un 1 % en peso a un 30 % en peso de la composición, y la composición de activador contiene por lo general de un 1 % en peso a un 60 % en peso de aluminio, dependiendo del peso molecular del compuesto polifuncional y la cantidad de aluminóxano en uso.

5 Con respecto a las cantidades para los compuestos de organoaluminio, los grupos R de los mismos, los grupos polifuncionales, los grupos aromáticos que tienen los grupos monopróticos polares en los mismos, los grupos monopróticos polares en los anillos aromáticos de los compuestos polifuncionales, y los grupos superficiales polares, son las mismas que para las composiciones y procedimientos de precursor de activador. Como anteriormente para las composiciones de precursor de activador, se aplican las mismas proporciones molares a las composiciones de activador de la invención, por ejemplo, los moles de grupos polares de los compuestos polifuncionales, manteniendo de nuevo en mente que la discusión se puede referir con mayor propiedad a los componentes antes de su interacción para formar las composiciones de activador (por ejemplo, los grupos R del compuesto de organoaluminio, al menos una parte de los cuales se espera que reaccionen, y ya no formarán parte del compuesto de organoaluminio).

15 Procedimientos y componentes para la formación de composiciones de catalizador

Como se ha mencionado anteriormente con respecto a la formación y la manipulación de las composiciones de precursor de activador y las composiciones de activador, es preferente que los componentes de catalizador así como las composiciones de catalizador resultantes se manipulen en un entorno inerte, exento de humedad y exento de oxígeno tal como argón, nitrógeno o helio debido a la sensibilidad de los componentes de catalizador y las composiciones de catalizador a la humedad y el oxígeno.

Las composiciones de catalizador se forman poniendo en contacto una composición de activador de la presente invención y un compuesto o complejo de catalizador de un metal de transición, metal lantánido, o metal actínido, en un disolvente inerte. Normalmente, la composición de activador y el compuesto o complejo de catalizador se combinan en un disolvente inerte y se agitan. No se requiere ni calentamiento ni refrigeración de la reacción. Por lo general, la proporción molar del aluminio en la composición de activador con respecto al metal de transición está en el intervalo de 10:1 a 10⁵:1, preferentemente de 10:1 a 1000:1, más preferentemente de 50:1 a 300:1.

Los componentes usados en la formación de las composiciones de catalizador incluyen un disolvente inerte, una composición de activador de la presente invención, y un compuesto o complejo de catalizador de un metal de transición, metal lantánido, o metal actínido. Los disolventes inertes son como se han descrito anteriormente para la formación de las composiciones de precursor de activador y las composiciones de activador. Las composiciones de activador son como se han descrito anteriormente. Los compuestos y complejos de catalizador de un metal de transición, metal lantánido, o metal actínido se describen cómo sigue a continuación.

Las composiciones de activador de la presente invención son tan eficaces como cocatalizadores que se pueden usar como cualquier compuesto de catalizador de metal de transición conocido en el que el metal de transición del mismo es un metal de transición del Grupo 3 al 10 de la tabla periódica, así como con cualquier compuesto de catalizador conocido de un metal de la serie de los lantánidos o los actínidos. La tabla periódica a la que se hace referencia en el presente documento es la que aparece en la página 27 de la edición del 4 de febrero de 1985 de Chemical & Engineering News. Los Grupos 3 al 10 de la tabla periódica eran conocidos antiguamente como los Grupos IIIB a VIII B. Los compuestos de catalizador adecuados también se pueden describir como compuestos de metales de los bloques d y f. Véase, por ejemplo, la tabla periódica que aparece en la página 225 de Moeller, y col., Chemistry, segunda edición, Academic Press, copyright 1984. En lo que respecta al constituyente metálico, son preferentes los compuestos de Fe, Co, Ni, Pd, y V. Son más preferentes los compuestos de los metales de los Grupos 4-6 (Grupos IVB a VIB; Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, y W), y los más preferentes son los metales del Grupo 4 (Grupo IVB), especialmente titanio, circonio, o hafnio.

45 Por lo tanto, los compuestos de catalizador de metal de transición usados en la presente invención pueden ser uno o más de cualquier compuesto de catalizador de Ziegler-Natta, cualquier metaloceno, cualquier compuesto de geometría restringida, cualquier complejo de metal de transición tardío, o cualquier otro compuesto o complejo de metal de transición publicado en la literatura o de otro modo conocido generalmente la técnica por ser un compuesto de catalizador eficaz cuando se activa adecuadamente, incluyendo las mezclas de al menos dos tipos diferentes de tales compuestos o complejos de metal de transición, tales como, por ejemplo, una mezcla de un metaloceno y un compuesto de catalizador de polimerización de olefinas de Ziegler-Natta.

Entre los compuestos de metal de transición de los metales de los Grupos 3, 4, 5, y 6 (Grupos IIIB, IVB, VB, y VIB) que se pueden usar como el componente de metal de transición de las composiciones de catalizador de, y que se usan en, la presente invención están los compuestos de metales tales como escandio, titanio, circonio, hafnio, cerio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno, torio y uranio a menudo denominados catalizadores de polimerización de olefinas de tipo Ziegler-Natta. Los compuestos preferentes de este tipo se pueden representar mediante la fórmula MX_n(OR)_m en la que M representa el átomo de metal de transición o un catión del átomo de metal de transición que contiene uno o dos átomos de oxígeno tal como vanadilo, zirconilo, o uranilo, X representa un átomo de halógeno, OR representa un grupo hidrocarbiloxi que tiene hasta 18 átomos de carbono,

preferentemente hasta 8 átomos de carbono, y más preferentemente alquilo de hasta 4 átomos de carbono, tal como un grupo alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, o aralquilo, y n y m son números enteros positivos excepto que uno de ellos (pero no ambos) pueda ser cero, y donde n + m es el estado de valencia del metal de transición. Algunos ejemplos ilustrativos de algunos compuestos de metal de transición que se pueden usar son, por ejemplo, dibromuro de titanio, tribromuro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de titanio, trifluoruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, diioduro de titanio, triioduro de titanio, tetrayoduro de titanio, dibromuro de circonio, tribromuro de circonio, tetrabromuro de circonio, dicloruro de circonio, tricloruro de circonio, tetracloruro de circonio, tetrafluoruro de circonio, tetrayoduro de circonio, tetrafluoruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio, tetrayoduro de hafnio, tricloruro de hafnio, tribromuro de hafnio, triioduro de hafnio, dicloruro de vanadio, tricloruro de vanadio, tetracloruro de vanadio, tetrabromuro de vanadio, tribromuro de vanadio, dibromuro de vanadio, trifluoruro de vanadio, tetrafluoruro de vanadio, pentafluoruro de vanadio, diioduro de vanadio, triioduro de vanadio, tetrayoduro de vanadio, cloruro de vanadilo, bromuro de vanadilo, pentabromuro de niobio, pentacloruro de niobio, pentafluoruro de niobio, pentabromuro de tantalio, pentacloruro de tantalio, pentafluoruro de tantalio, bromuro cromoso, bromuro cromo, cloruro cromo, cloruro cromo, fluoruro cromo, fluoruro cromo, fluoruro cromo, dibromuro de molibdeno, tribromuro de molibdeno, tetrabromuro de molibdeno, dicloruro de molibdeno, tricloruro de molibdeno, tetracloruro de molibdeno, pentacloruro de molibdeno, hexafluoruro de molibdeno, tricloruro de lantano, fluoruro cerioso, cloruro cerioso, bromuro cerioso, yoduro cerioso, fluoruro cérico, tricloruro de uranio, tetracloruro de uranio, tribromuro de uranio, tetrabromuro de uranio, tetracloruro de torio, tetrabromuro de torio. Entre los hidrocarbiloóxidos y los haluros/hidrocarbiloóxidos mixtos de los metales de transición están $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OCH_3)Br_3$, $Ti(OCH_3)_2I_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(OC_4H_9)Br_3$, $Ti(OC_2H_5)I_3$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)_3Cl$, $Ti(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(O\text{-}p\text{-}CH_3C_6H_4)Cl_3$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})Cl_3$, $Ti(O\text{-}ciclo\text{-}C_6H_{11})Cl_3$, $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$, $Ti(O\text{-}2\text{-}EtHex)_4$, $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $Ti(OC_{17}H_{18})_2Br_2$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_5H_{11})_4$, $ZrCl(OC_2H_5)_3$, $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$, $ZrCl_3(OC_2H_5)$, $ZrCl(OC_4H_9)_3$, $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$, $ZrCl_3(OC_4H_9)$, $Hf(OC_4H_9)_4$, $Hf(OC_4H_9)_3Cl$, $VO(OC_2H_5)_3$, $VOCl(OCH_3)_2$, $VOCl(OC_2H_5)_2$, $VOCl(OC_3H_7)_2$, $VOCl(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)_2$, $VOCl_2(OCH_3)$, $VOCl_2(OC_2H_5)$, $VOCl_2(OC_3H_7)$, $VOCl_2(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)$, $VOBr(OCH_3)_2$, $VOBr(OC_7H_5)_2$, $VOBr(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)_2$, $VOBr_2(OC_3H_7)$, $VOBr_2(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)$, $VOBr_2(OC_4H_9)$, $VOBr_2(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)$, $VOI(OCH_3)_2$, $VOI(OC_2H_5)_2$, $VOI_2(OCH_3)$, $VOI_2(O\text{-}ciclo\text{-}C_3H_5)$, $VOI_2(OC_5H_{11})$, $VOI_2(O\text{-}ciclo\text{-}C_6H_{11})$, $Cr(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)_3$, $Mo(OC_2H_5)_3$. También se pueden usar sales de ácido carboxílico y diversos quelatos del metal de transición pero en general son menos preferentes. Unos pocos ejemplos de tales sales y quelatos incluyen acetato de circonio, butirato de uranio, acetato de cromo, oxi-2-etilhexanoato de cromo(III), 2-etilhexanoato de cromo(III), dicloroetilhexanoato de cromo(III), 2-etilhexanoato de cromo(II), 2-etilhexanoato de titanio(IV), óxido de bis(2,4-pentanodionato)titanio, dicloruro de bis(2,4-pentanodionato)titanio, dibutóxido de bis(2,4-pentanodionato)titanio, acetilacetato de vanadilo, acetilacetato de cromo, acetilacetato de niobio, acetilacetato de circonio, octilacetato de cromo. Además, también se pueden usar alquilmetales de transición tales como tetrametiltitanio, tricloruro de metiltitanio, tetraetilcirconio, tetrafeniltitanio.

Los compuestos de transición preferentes de los compuestos de catalizador de Ziegler-Natta bien conocidos son los de los metales del Grupo 4 (Grupo IVB), incluyendo los alcóxidos, haluros, y compuestos mixtos de haluro/alcóxido. Son más preferentes $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, y $TiCl_3$, siendo el más preferente $TiCl_4$. Tales compuestos más preferentes se pueden usar en forma quelada con el fin de facilitar la solubilidad. Algunos catalizadores quelados adecuados de este tipo se conocen y se informan en la literatura.

Los metalocenos son otra amplia clase de compuestos de catalizador de polimerización de olefinas con los que las composiciones de activador de la presente invención se pueden usar en la formación de nuevos catalizadores altamente eficaces de la presente invención. Como se usa en el presente documento, el término "metalloceno" incluye los derivados metálicos que contienen al menos un resto ciclopentadienilo. Algunos metalocenos adecuados se conocen bien en la técnica e incluyen los metalocenos de los metales de los Grupos 3, 4, 5, 6 (Grupos IIIB, IVB, VB, y VIB), lantánidos y actínidos, por ejemplo, los metalocenos que se describen en las Patentes de Estados Unidos con números 2.864.843; 2.983.740; 4.665.046; 4.874.880; 4.892.851; 4.931.417; 4.952.713; 5.017.714; 5.026.798; 5.036.034; 5.064.802; 5.081.231; 5.145.819; 5.162.278; 5.245.019; 5.268.495; 5.276.208; 5.304.523; 5.324.800; 5.329.031; 5.329.033; 5.330.948; 5.347.025; y 5.347.026.

En la presente memoria descriptiva, las estructuras de metaloceno se han de interpretar ampliamente, e incluyen estructuras que contienen 1, 2, 3 o 4 anillos de Cp o de Cp sustituido. De ese modo, los metalocenos adecuados para su uso en la presente invención se pueden representar mediante la Fórmula (I):



en la que Cp, independientemente de cada aparición, es un grupo que contiene un resto ciclopentadienilo que está por lo general en el intervalo de 5 a 24 átomos de carbono; B es un grupo que forma un puente o grupo *ansa* que une dos grupos Cp conjuntamente o alternativamente porta un grupo de coordinación alternativo tal como alquilaminosililalquilo, sililamido, alcoxi, siloxi, aminosililalquilo, o grupos análogos monodentados donadores de electrones de heteroátomos; M es un átomo de metal del bloque d o f; cada X y cada Y es, independientemente, un grupo que está unido al átomo de metal del bloque d o f; a es 0 o 1; b es número entero de 1 a 3 (preferentemente 2); c es al menos 2; d es 0 o 1. La suma de b, c, y d es suficiente para formar un compuesto estable, y a menudo es el número de coordinación del átomo de metal del bloque d o f.

Cp es, independientemente, un grupo ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o relacionado que puede formar un enlace π con el metal, o un hidrocarbilo-, halo-, halohidrocarbilo-, hidrocarbilmetaloide-derivado, y/o un hidrocarbilmetaloide-derivado sustituido del mismo. Cp contiene por lo general hasta 75 átomos que no son hidrógeno. B, si está presente, es por lo general un puente de silileno ($-\text{SiR}_2-$), benzo ($\text{C}_6\text{H}_4<$), benzo sustituido, metileno ($-\text{CH}_2-$), metileno sustituido, etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), o etileno sustituido. M es preferentemente un átomo de metal de los Grupos 4-6, y lo más preferentemente es un átomo de metal del Grupo 4 (Grupo IVB), especialmente hafnio, y lo más especialmente circonio. X puede ser un sustituyente divalente tal como un grupo alquilideno, un grupo hidrocarbilo ciclometalado, o cualquier otro ligando de quelación divalente, dos sitios del cual están unidos individualmente a M para formar un resto cíclico que incluye M como miembro. Cada X y, si estuviera presente, Y, puede ser, independientemente de cada aparición, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo (alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, aralquilo, etc.), hidrocarbiloxi, (alcoxi, ariloxi, etc.) siloxi, amino o amino sustituido, hidruro, aciloxi, triflato, y grupos monovalentes similares que forman metalocenos estables. La suma de b, c, y d es un número entero, y es a menudo 3-5. Cuando M es un metal del Grupo 4 (Grupo IVB) o un metal actínido, y b es 2, la suma de c y d es 2, siendo c al menos 1. Cuando M es un metal del Grupo 3 (Grupo IIIB) o lantánido, y b es 2, c es 1 y d es cero. Cuando M es un metal del Grupo 5 (Grupo VB), y b es 2, la suma de c y d es 3, siendo c al menos 2.

También son útiles en la presente invención los compuestos análogos a los de Fórmula (I) donde uno o más de los grupos Cp están reemplazados con grupos cíclicos cargados insaturados isoelectrónicos con Cp, tales como borabenceno o borabenceno sustituido, azaborol o azaborol sustituido, y otros análogos diversos isoelectrónicos con Cp. Véase, por ejemplo Krishna-murti, y col., y las Patentes de Estados Unidos con números que 5.554.775 y 5.756.611.

En un grupo de metalocenos preferente, b es 2, es decir, hay dos grupos que contienen restos ciclopentadienilo en la molécula, y estos dos grupos pueden ser iguales o pueden ser diferentes entre sí.

Otro subgrupo de metalocenos útiles que se pueden usar en la práctica de la presente invención son los metalocenos del tipo que se describe en el documento de Patente WO 98/32776 publicado el 30 de julio de 1998. Estos metalocenos se caracterizan porque uno o más grupos ciclopentadienilo del metaloceno están sustituidos por uno o más grupos poliatómicos unidos a través de un átomo de N, O, S, o P o mediante un doble enlace carbono-carbono. Algunos ejemplos de tales sustituyentes en el anillo de ciclopentadienilo incluyen $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CH}=\text{CR}$, y $-\text{PR}_2$, en los que R puede ser igual o diferente y es un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ sustituido o sin sustituir, un grupo tri-hidrocarbilsililo $\text{C}_1\text{-C}_8$, un grupo tri-hidrocarbiloxisililo $\text{C}_1\text{-C}_8$, un grupo mixto hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ e hidrocarbiloxisililo $\text{C}_1\text{-C}_8$, un grupo tri-hidrocarbilermilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, un grupo tri-hidrocarbiloixerimilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, o un grupo mixto hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ e hidrocarbiloixerimilo $\text{C}_1\text{-C}_8$.

Ejemplos de metalocenos en los que la presente invención es aplicable incluyen compuestos tales como:

bis(ciclopentadienil)circonio dimetilo;
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio;
 monometilmonocloruro de bis(ciclopentadienil)circonio;
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio;
 difluoruro de bis(ciclopentadienil)titanio;
 tri-(2-etilhexanoato) de ciclopentadienilcirconio;
 hidrógenocloruro de bis(ciclopentadienil)circonio;
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio;
 dicloruro de racémico y meso dimetilsilanileno-bis(metilciclopentadienil)hafnio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno-bis(indenil)hafnio;
 dicloruro de racémico etilen-bis(indenil)circonio;
 tricloruro de (η^5 -indenil)hafnio;
 tricloruro de (η^5 - C_5Me_5)hafnio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno-bis(indenil)torio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno-bis(4,7-dimetil-1-indenil)circonio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno-bis(indenil)uranio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno-bis(2,3,5-trimetil-1-ciclopentadienil)circonio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno(3-metilciclopentadienil)hafnio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno-bis(1-(2-metil-4-etil)indenil) circonio;
 dicloruro de racémico dimetilsilanileno-bis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio;
 dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)torio;
 dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)uranio;
 dicloruro de (*terc*-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio;
 dicloruro de (*terc*-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanocromo;
 dicloruro de (*terc*-butilamido)dimetil(η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio;
 bromuro de (*terc*-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanometiltitanio;
 dicloruro de (*terc*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiluranio;
 dicloruro de (*terc*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio;
 dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilcerio;

- dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio;
 dicloruro de (etilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilentitanio;
 cloruro de (*terc*-butilamido)dibencil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanobencilvanadio;
 dicloruro de (bencilamido)dimetil(indenil)silanotitanio;
 5 cloruro de (fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanobenciltitanio;
 rac-dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)circonio dimetilo;
 rac-etilenbis(1-indenil)circonio dimetilo;
 bis(metilciclopentadienil)titanio dimetilo;
 bis(metilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 10 bis(n-butilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 bis(dimetilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 bis(dietilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 bis(metil-n-butilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 15 bis(n-propilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 bis(2-propilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 bis(metiletilciclopentadienil)circonio dimetilo;
 bis(indenil)circonio dimetilo;
 bis(metilindenil)circonio dimetilo;
 dimetilsililenbis(indenil)circonio dimetilo;
 20 dimetilsililenbis(2-metilindenil)circonio dimetilo;
 dimetilsililenbis(2-etilindenil)circonio dimetilo;
 dimetilsililenbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio dimetilo;
 1,2-etilenbis(indenil)circonio dimetilo;
 1,2-etilenbis(metilindenil)circonio dimetilo;
 25 2,2-propilidenbis(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio dimetilo;
 dimetilsililenbis(6-fenilindenil)circonio dimetilo;
 bis(metilindenil)circonio bencilo metilo;
 etilenbis[2-(*terc*-butildimetilsiloxi)-1-indenil]circonio dimetilo;
 dimetilsililenbis(indenil)clorocirconio metilo;
 30 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)1-hexeno circonio dimetilo;
 dimetilsililenbis(2-metilindenil)hafnio dimetilo;
 dimetilsililenbis(2-etilindenil)hafnio dimetilo;
 dimetilsililenbis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo;
 2,2-propilidenbis(ciclopentadienil)(fluorenil)hafnio dimetilo;
 35 bis(9-fluorenil)(metil)(vinil)silanocirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(prop-2-enil)silanocirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(but-3-enil)silanocirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(hex-5-enil)silanocirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(oct-7-enil)silanocirconio dimetilo,
 40 (ciclopentadienil)(1-alilindenil)circonio dimetilo,
 bis(1-alilindenil)circonio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)circonio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(pentametilciclopentadienil)circonio dimetilo,
 bis(9-(prop-2-enil)fluorenil)circonio dimetilo,
 45 (9-(ciclopent-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)circonio dimetilo,
 bis(9-(ciclopent-2-enil)(fluorenil)circonio dimetilo,
 5-(2-metilciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)-1-hexenocirconio dimetilo,
 1-(9-fluorenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(but-3-enil)-1-(metil)metanocirconio dimetilo,
 5-(fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-1-hexenohafnio dimetilo,
 50 (9-fluorenil)(1-alilindenil)dimetilsilanocirconio dimetilo,
 1-(2,7-di(alfa-metilvinil)(9-fluorenil)-1-(ciclopentadienil)-1,1-dimetilmetanocirconio dimetilo,
 1-(2,7-di(ciclohex-1-enil)(9-fluorenil))-1-(ciclopentadienil)-1,1-metanocirconio dimetilo,
 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)-1-hexenotitanio dimetilo,
 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)1-hexenotitanio dimetilo,
 55 bis(9-fluorenil)(metil)(vinil)silanotitanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(prop-2-enil)silanotitanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(but-3-enil)silanotitanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(hex-5-enil)silanotitanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(oct-7-enil)silanotitanio dimetilo,
 60 (ciclopentadienil)(1-alilindenil)titanio dimetilo,
 bis(1-alilindenil)titanio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)hafnio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,
 bis(9-(prop-2-enil)fluorenil)hafnio dimetilo,
 65 (9-(ciclopent-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)hafnio dimetilo,
 bis(9-(ciclopent-2-enil)(fluorenil)hafnio dimetilo,

- 5-(2-metilciclopentadienil)-5(9-fluorenil)-1-hexenohafnio dimetilo,
 5-(fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-1-octenohafnio dimetilo,
 (9-fluorenil)(1-alilindenil)dimetilsilanohafnio dimetilo.
 (terc-butilamido)dimetil(tetrametilciclopentadienil)silanotitanio (1,3-pentadieno);
 5 (ciclopentadienil)(9-fluorenil)difenilmetanocirconio dimetilo;
 (ciclopentadienil)(9-fluorenil)difenilmetanohafnio dimetilo;
 dimetilsilanileno-bis(indenil)torio dimetilo;
 dimetilsilanileno-bis(4,7-dimetil-1-indenil)circonio dimetilo;
 dimetilsilanileno-bis(indenil)uranio dimetilo;
 10 dimetilsilanileno-bis(2-metil-4-etil-1-indenil)circonio dimetilo;
 dimetilsilanileno-bis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio dimetilo;
 (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio dimetilo;
 (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanocromo dimetilo;
 (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio dimetilo;
 15 (fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio dimetilo; y
 [dimetilsilanodiilbis(indenil)]escandio metilo.

En numerosos casos los metalocenos tales como los referidos anteriormente existirán en forma de mezclas racémicas, pero se pueden usar formas enantioméricas puras o mezclas enriquecidas en una forma enantiomérica determinada.

- 20 Otros compuestos catalíticos organometálicos con los que las composiciones de activador de la presente mención se pueden usar en la formación de nuevos catalizadores de la presente invención son los catalizadores de metal de transición tardío que se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos con números 5.516.739 de Barborak, y col.; 5.561.216 de Barborak, y col.; 5.866.663 de Brookhart, y col.; 5.880.241 de Brookhart, y col.; y 6.114.483 de Coughlin, y col. Tales catalizadores se denominan en ocasiones en el presente documento
 25 colectivamente "compuesto o complejo de catalizador de metal de transición tardío de tipo Brookhart".

- Otros compuestos de catalizador y complejos de catalizador de metal de transición que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen complejos de catfluoro níquel, paladio, hierro, y cobalto que contienen ligandos diimina y bisoxazolina tal como se describen en Johnson y col., documento de Patente WO 96/23010; catalizadores de paladio y níquel que contienen ligandos bidentados que contienen fósforo seleccionados tal como se describe en el documento de Patente EP 381,495; complejos de níquel y paladio basados en catfluoro α -diimina tal como se describen por Johnson y col. en J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414, véase también Brown y col., documento de Patente WO 97/17380; complejos de níquel tal como se describen por Johnson y col. en la Patente de Estados Unidos N° 5.714.556; sistemas catalíticos de ciclopentadienil cobalto(III) tal como se describen por Schmidt y col. en J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1443, y por Brookhart y col. en Macromolecules, 1995, 28, 5378;
 30 donadores de anfluoro fósforo, oxígeno ligados a la níquel(II) tal como se describen por Klabunde en las Patentes de Estados Unidos con números 4.716.205, 4.906.754, 5.030.606, y 5.175.326; complejos de metal de transición del Grupo 8-10 (Grupo VIII B) coordinados con un ligando bidentado tal como se describen en el documento de Patente WO 98/40374; complejos de metal de transición con ligandos bidentados que contienen restos de piridina o quinolina tal como se describen en la Patente de Estados Unidos N° 5.637.660; trihaluros de metales de transición del Grupo 4 (Grupo IV B) sustituidos con quinolinoxido o piridinoxido tal como se describen en la Patente de Estados Unidos N° 6.020.493; complejos de níquel tales como complejos de bis(iluro)níquel tal como se describen por Starzewski y col. en Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1987, 26, 63, y en la Patente de Estados Unidos N° 4.691.036; ligandos neutros donadores de N, O, P, o S junto con un compuesto de níquel(0) y un ácido tal como se describen en el documento de Patente WO 97/02298; catalizadores de aminobis(imino)fosforano níquel tal como se describen por Fink y col. en la Patente de Estados Unidos N° 4.724.273.
 45

Algunos ejemplos adicionales ilustrativos de diversos tipos de compuestos de metal de transición que se pueden emplear incluyen los siguientes:

- cloruro de 2,6-bis-[1-(1-metilfenilimino)etil]piridina hierro(II);
 cloruro de 2,6-bis[1-(1-etilfenilimino)etil]piridina hierro(II);
 50 cloruro de 2,6-bis[1-(1-isopropilfenilimino)etil]piridina hierro(II);
 cloruro de 2,6-bis-(1-(2-metilfenilimino)etil)piridina hierro(II);
 N,N'-di(trimetilsilil)benzamidinato de cobre(II);
 complejos de base de Schiff tridentados de cobalto y hierro descritos por Mashima en Shokubai 1999, vol. 41, p. 58;
 55 compuestos de níquel del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos N° 5.880.323;
 acetilacetato de níquel(II);
 bis(acetonitrilo)dicloro paladio(II);
 bis(acetonitrilo)bis(tetrafluoroborato)paladio(II);
 (2,2'-bipiridina)dicloro paladio(II);
 60 bis(ciclooctadienil) níquel(0);
 acetilacetato de paladio(II);
 complejos de bis(salicilaldiminato) del tipo descrito por Matsui y col. en Chemistry Letters 2000, pp. 554-555;

diocetoato de cobalto;
cobaltoceno;
diyoduro de (ciclopentadienil)(trifenilfosfino)cobalto(II); y
compuestos de níquel del tipo descrito en el documento de Patente JP 09-272709.

- 5 Los compuestos de metal de transición preferentes que se pueden usar en la formación de las composiciones de catalizador de la presente invención son los compuestos de metal de transición que se pueden representar mediante la fórmula:



10 en la que M es un metal de transición del Grupo 4 a 8 (Grupo IVB a VIIIB) incluyendo la serie de los lantánidos y la serie de los actínidos, y preferentemente del Grupo 4 a 6 (Grupo IVB a VIB), de la tabla periódica, e Y es, independientemente, un haluro o pseudohaluro, n es la valencia de M, y m es un número entero de 0 a n-1. De los pseudohaluros, son preferentes los grupos alcóxido u oxihaluro. Los pseudohaluros, que es un término de la técnica, se refiere a restos de anfluoro que son aniones de tipo sal que no son halogenuros. Algunos ejemplos de grupos pseudohaluro adecuados son grupos oxihaluro, grupos hidrocarbiloxi (grupos -OR tales como alcoxi, ariloxi, cicloalcoxi, arilalcoxi, etc.), grupos amido (-NR₂), grupos hidrocarbilitio (grupos -SR). Los más preferentes son los compuestos de la fórmula anterior en la que M es un metal del Grupo 4 (Grupo IVB). Algunos ejemplos de compuestos de metal de transición adecuados incluyen, por ejemplo, haluros y oxihaluros de metal de transición tales como dibromuro de titanio, tribromuro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de titanio, trifluoruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, diyoduro de titanio, tetrayoduro de titanio, dibromuro de circonio, tribromuro de circonio, tetrabromuro de circonio, dicloruro de circonio, tricloruro de circonio, tetracloruro de circonio, tetrafluoruro de circonio, tetrayoduro de circonio, tetrafluoruro de hafnio, tetracloruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio, tetrayoduro de hafnio, tribromuro de hafnio, triyoduro de hafnio, oxicloriguro de hafnio, dicloruro de vanadio, tricloruro de vanadio, tetracloruro de vanadio, trifluoruro de vanadio, tetrafluoruro de vanadio, pentafluoruro de vanadio, triyoduro de vanadio, oxitricloruro de vanadio, oxitribromuro de vanadio, pentabromuro de niobio, pentacloruro de niobio, pentafluoruro de niobio, pentabromuro de tantalio, pentacloruro de tantalio, pentafluoruro de tantalio, bromuro cromoso, bromuro crómico, cloruro cromoso, cloruro crómico, fluoruro cromoso, fluoruro crómico, dibromuro de molibdeno, tribromuro de molibdeno, tetrabromuro de molibdeno, dicloruro de molibdeno, tricloruro de molibdeno, tetracloruro de molibdeno, pentacloruro de molibdeno, hexafluoruro de molibdeno, tricloruro de lantano, fluoruro cerioso, cloruro cerioso, bromuro cerioso, yoduro cerioso, fluoruro cérico, tricloruro de uranio, tetracloruro de uranio, tribromuro de uranio, tetrabromuro de uranio, tetracloruro de torio, tetrabromuro de torio. Entre los alcóxidos y haluros/alcóxidos mixtos adecuados de los metales de transición se encuentran Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(O-iso-C₃H₇)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(O-iso-C₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₁₇H₁₈)₂Br₂, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(OC₄H₉)₄, Zr(OC₅H₁₁)₄, ZrCl₃(OC₂H₅), ZrCl(OC₄H₉)₃, Hf(OC₄H₉)₄, Hf(OC₄H₉)₃Cl, VO(OC₂H₅)₃, Cr(O-iso-C₄H₉)₃, Mo(OC₂H₅)₃. Otros compuestos de metal de transición que se pueden usar incluyen amidas tales como Ti(NMe₂)₄, Zr(NMe₂)₄, Ti(NEt₂)₄, Zr(NEt₂)₄, y Ti(NBu₂)₄; sales de ácido carboxílico tales como oxalato de titanio, acetato de cobalto, acetato de cromo, formiato de níquel, oxalato de talio, y formiato de uranio. Entre los compuestos de metal de transición más preferentes se encuentran los haluros, oxihaluros, alcóxidos, y haluro-alcóxidos mixtos de los metales del Grupo 4 a 6 (Grupo IVB a VIB), y más particularmente de los metales de los Grupos 4 y 5 (Grupos IVB y VB). Entre los compuestos de metal de transición especialmente preferentes se encuentran los haluros de metales trivalentes o tetravalentes del Grupo 4 (Grupo IVB), particularmente los cloruros, y los oxihaluros de vanadio, particularmente oxitricloruro de vanadio.

Polimerización y polímeros de la presente invención

Las composiciones de catalizador de la presente invención son útiles en la producción de polímeros de olefina y especialmente polímeros de etileno, polímeros de propileno, copolímeros de etileno/α-olefina, polímeros y copolímeros de estireno. En la realización de las polimerizaciones de acuerdo con la presente invención, los componentes de catalizador pueden estar en solución o en forma sólida. Cuando la composición de catalizador está en una solución, el disolvente puede estar, cuando sea aplicable, en una gran cantidad en exceso con respecto al monómero de olefina líquido. Sin embargo, por lo general, se usa un disolvente inerte auxiliar, por lo general un disolvente de hidrocarburo parafínico o aromático, tal como heptano, isooctano, decano, tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, o mezclas de hidrocarburos parafínicos líquidos y/o hidrocarburos aromáticos líquidos.

Los polímeros se pueden producir de acuerdo con la presente invención mediante homopolimerización de olefinas, por lo general 1-olefinas (también conocidas como α-olefinas) tales como etileno, propileno, 1-buteno, estireno, o la copolimerización de dos o más monómeros copolimerizables, al menos uno de los cuales es por lo general una 1-olefina. Los demás monómeros usados en la formación de tales copolímeros pueden ser una o más 1-olefinas diferentes y/o una diolefina, y/o un monómero acetilénico. Las olefinas que se pueden polimerizar en presencia de las composiciones de catalizador de la presente invención incluyen α-olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, y 1-octadeceno. Normalmente, los monómeros de hidrocarburo usados, tales como 1-olefinas, diolefinas y/o monómeros de acetileno, contendrán hasta 10 átomos de carbono por molécula. Los monómeros de 1-olefina preferentes para su uso en el procedimiento incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, y 1-octeno. Es particularmente preferente usar las composiciones de

catalizador de la presente invención en la polimerización de etileno, o propileno, o etileno y al menos una 1-olefina C₃-C₈ copolimerizable con etileno. Algunos monómeros de diolefina habituales que se pueden usar para formar terpolímeros con etileno y propileno incluyen butadieno, hexadieno, norbornadieno, e hidrocarburos diénicos copolimerizables similares. 1-Heptino y 1-octino son ilustrativos de los monómeros acetilénicos adecuados que se pueden usar.

A menudo del monómero usado es un monómero de 1-alqueno mediante lo cual se prepara un homopolímero. En otros casos frecuentes se usa una mezcla de un monómero de 1-alqueno tal como etileno y al menos un monómero copolimerizable con el mismo mediante lo cual se produce un copolímero.

La polimerización de etileno o la copolimerización con etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono se puede realizar en fase gaseosa o líquida (por ejemplo, en un disolvente, tal como tolueno, o heptano). La polimerización se puede realizar a temperaturas (por ejemplo, de 0 °C a 120 °C) y presiones (por ejemplo, de presión ambiente a 50 kg/cm²) convencionales usando procedimientos convencionales en cuanto a la regulación del peso molecular.

Los catalizadores heterogéneos de la presente invención se pueden usar en polimerizaciones realizadas como procedimientos de suspensión o como procedimientos en fase gaseosa. A este respecto, "suspensión" pretende significar que el catalizador en forma de partículas se usa como una suspensión o dispersión en un medio de reacción líquido adecuado que puede estar compuesto por uno o más disolventes habituales (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos, etc.) o una cantidad en exceso del monómero líquido a polimerizar en masa. Hablando en términos generales, estas polimerizaciones se realizan a una o más temperaturas en el intervalo de 0 a 160 °C, en condiciones atmosféricas, subatmosféricas, o superatmosféricas. Preferentemente las polimerizaciones realizadas en un medio de reacción líquido que contiene una suspensión o dispersión de un catalizador de la presente invención se realizan a temperaturas en el intervalo de 40 a 110 °C. Algunos diluyentes líquidos habituales para tales procedimientos incluyen isobutano, pentano, isopentano, hexano, heptano, tolueno. Por lo general, cuando se realizan polimerizaciones en fase gaseosa, se usan presiones superatmosféricas, y las reacciones se realizan a temperaturas en el intervalo de 50 a 160 °C. Estas polimerizaciones en fase gaseosa se pueden realizar en un lecho agitado o fluido de catalizador en un recipiente de presión adaptado para permitir la separación de las partículas de producto de los gases sin reaccionar. Se pueden introducir o recircular etileno termostatzado, comonómero, hidrógeno y un gas diluyente inerte tal como nitrógeno para mantener las partículas a la temperatura de reacción de polimerización deseada. Se puede añadir un alquilaluminio tal como trietilaluminio como secuestrador de agua, oxígeno y otras impurezas. En tales casos el alquilaluminio se emplea preferentemente en forma de una solución en un disolvente de hidrocarburo líquido seco adecuado tal como tolueno o xileno. Se usan convenientemente concentraciones de tales soluciones en el intervalo de 5×10^{-5} molar. Pero se pueden usar soluciones de mayores o menores concentraciones, si se desea. El producto de polímero se puede retirar de forma continua o semicontinua a una velocidad que mantenga una cantidad de producto constante en el reactor.

En general, las polimerizaciones y copolimerizaciones realizadas de acuerdo con la presente invención se realizan usando una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador nueva de la presente invención, cuya cantidad se puede variar dependiendo de factores tales como el tipo de polimerización que se va a realizar, las condiciones de polimerización que se van a usar, y el tipo de equipo de reacción en el que se va a realizar la polimerización. En numerosos casos, la cantidad de catalizador de la presente invención usado será tal como para proporcionar un intervalo de un 0,000001 a un 0,01 por ciento en peso de metal de transición, lantánido, o actínido basado en el peso del monómero o monómeros que se van a polimerizar.

La morfología de las composiciones de catalizador formadas con las composiciones de activador de la presente invención afecta a la morfología de los polímeros producidos por estos catalizadores. Se ha descubierto que un catalizador con un rango más estrecho de tamaño de partícula da como resultado un ensuciamiento del reactor considerablemente inferior, lo que a su vez minimiza las paradas del reactor para limpieza y mantenimiento. En los Ejemplos posteriores, la morfología de la resina se indica mediante el grado de ensuciamiento del reactor de polimerización.

Después de la polimerización y la desactivación del catalizador de manera convencional, el producto de polímero se puede recuperar del reactor de polimerización mediante cualquier medio adecuado. Cuando se realiza el procedimiento con una suspensión o dispersión del catalizador en un medio líquido, el producto se recupera por lo general mediante una técnica de separación física (por ejemplo, decantación, etc.). El polímero recuperado se lava habitualmente con uno o más disolventes volátiles adecuados para retirar el disolvente de polimerización residual u otras impurezas, y a continuación se seca, por lo general a presión reducida con o sin adición de calor. Cuando se realiza el procedimiento en forma de polimerización en fase gaseosa, el producto después de la retirada del reactor de fase gaseosa se libera por lo general del monómero residual por medio de una purga de nitrógeno, y se puede usar posiblemente sin la desactivación del catalizador o la retirada del catalizador adicional.

Cuando se preparan los polímeros de acuerdo con la presente invención, se pueden usar condiciones para preparar tipos de polímeros unimodales o multimodales. Por ejemplo, se pueden usar mezclas de catalizadores de la presente invención formadas a partir de dos o más metalocenos diferentes que tienen constantes de velocidad de propagación y terminación diferentes para las polimerizaciones de etileno en la preparación de polímeros que tienen

amplias distribuciones de peso molecular de tipo multimodal. Como se ha indicado anteriormente, la morfología del catalizador afecta a la morfología de los polímeros producidos, como evidencia el grado de ensuciamiento del reactor.

Los polímeros producidos mediante la presente invención se conforman en artículos de fabricación.

- 5 Las operaciones anteriores que se describen en el presente documento se realizan en atmósferas inertes convencionales usando materiales anhidros adecuados.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines de ilustración.

Ejemplos

- 10 Todo los experimentos de los presentes Ejemplos se realizaron en condiciones de atmósfera inerte, usando material de vidrio Schlenk y línea de vacío, junto con una trampa seca de nitrógeno. Los disolventes se hicieron pasar a través de columnas comerciales empaquetadas con materiales adsorbentes selectivos tales como H-156 (una alumina activada), Selexsorb® COS, Selexsorb® CD (productos de BASF Catalyst), tamices moleculares de 0,3 o 0,4 nm (3 o 4 Å), Cu sobre alumina, etc., para retirar humedad, oxígeno, e impurezas polares. Los aluminosanos se obtuvieron a partir de soluciones de reserva fabricadas por Albemarle Corporation. Los análisis elementales se
15 determinaron por ICP. Las distribuciones de tamaño de partícula se determinaron mediante un analizador tamaño de partícula usando reflexión de luz láser.

Ejemplo 1

Preparación de activador

- 20 En una trampa seca con una atmósfera de N₂, se suspendió gel de sílice (0,50 g, calcinado a 200 °C durante 4 h, W.R. Grace 952; tamaño medio de partícula de 35 µm) en tolueno (2 g) que contenía trimetilaluminio (TMA, 0,12 g, producto de Albemarle Corporation). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A esta mezcla se añadió metilaluminoxano (MAO, 4,58 g, solución al 30 % en tolueno, producto de Albemarle Corporation); esta mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 10 minutos, después de lo cual se añadió 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-hidroxibencil)benzeno (1,0 g, antioxidante Ethanox® 330, Albemarle Corporation)
25 a la mezcla mientras se agitaba. Cuando se completó la adición de antioxidante Ethanox® 330, la mezcla se calentó a 70 °C en un baño de aceite durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, la mezcla se filtró y se lavó dos veces con 5 g de tolueno.

Preparación de catalizador

- 30 El sólido húmedo se resuspendió a continuación en 5 g tolueno, y se añadió dicloruro de rac-1,2-bis[indenil]etilencirconio (45 mg) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. La mezcla se filtró a continuación. El sólido en el centro se lavó dos veces con tolueno (5 g) y una vez con isohexano (5 g), y se secó al vacío durante 1 hora. Se obtuvo un polvo sólido de color naranja claro (2,01 g). Análisis elemental del polvo de color naranja: Al 27,1 %; Zr 0,396 %. La distribución de tamaño de partícula del catalizador fue de 3 a 120 µm.

Ejemplo 2

Preparación de activador

- Los materiales fueron los mismos que los del Ejemplo 1, excepto en que el gel de sílice tenía un tamaño medio de partícula de 20 µm (Fuji P-10). Se empleó una secuencia de adición ligeramente diferente: el gel de sílice se suspendió en tolueno que contenía trimetilaluminio, pero se añadió a continuación el antioxidante Ethanox® 330, seguido del MAO. La mezcla con los cuatro componentes se calentó a 70 °C en un baño de aceite durante 2 horas,
40 se enfrió a temperatura ambiente, y se filtró y se lavó dos veces con 5 g de tolueno.

Preparación de catalizador

La preparación de catalizador se realizó como se ha descrito en el Ejemplo 1. El polvo de color naranja obtenido tenía un análisis elemental de: Al 25 %; Zr 0,41 %. La distribución de tamaño de partícula del catalizador fue de 6 a 70 µm.

45 Ejemplo 3

Preparación de activador

- En la trampa seca con una atmósfera de N₂, se suspendió gel de sílice (15 g, calcinado a 140 °C durante 2 h, P-10, Fuji Silysia Chemical Ltd.) en isohexano (97 g). Después de agitación, se añadió lentamente trimetilaluminio puro (TMA, 2,206 g, producto de Albemarle Corporation) al gel de sílice. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. A esta mezcla se añadió 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-hidroxibencil)benzeno (antioxidante Ethanox® 330, 39,140 g, solución al 20 % en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Esta mezcla
50

se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora, después de lo cual se añadió metilaluminoxano (MAO, 38,431 g, solución al 30 % en tolueno, producto de Albemarle Corporation) a la mezcla mientras se agitaba. Cuando se completó la adición de MAO, la mezcla se calentó a 120 °C en una autoclave durante 4 horas, y a continuación esta suspensión de activador se enfrió a temperatura ambiente.

5 *Preparación de catalizador*

La suspensión de activador anterior (24,770 g, 15,21 %) se mezcló con dicloruro de *rac*-etilenbis(tetrahidroindenil) circonio (75 mg) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. El sólido de color amarillo pálido se filtró a continuación. El sólido en el filtro se lavó dos veces con tolueno (10 g) y una vez con isohexano (10 g), y se secó al vacío durante 1 hora. Se obtuvo un polvo sólido de color amarillo pálido (3,85 g) y tenía un análisis elemental por ICP de: Al 17,6 %; Zr 0,36 %. La distribución de tamaño de partícula del catalizador fue de 6 a 70 µm.

Ejemplo 4 (comparativo)

Preparación de activador

No se usó ningún compuesto polifuncional. El único compuesto de organoaluminio fue la pequeña cantidad de trimetilaluminio que está presente accidentalmente en el metilaluminoxano. En una trampa seca con una atmósfera de N₂, se cargaron gel de sílice (5 g, calcinado a 200 °C durante 4 h, W.R. Grace 952; tamaño medio de partícula de 35 µm) y tolueno (25 g) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 300 ml equipado con un agitador mecánico y un termopar, para formar una suspensión. A esta suspensión se añadió lentamente MAO (10,22 g, solución al 30 % en tolueno, Al = 13,6 %, producto de Albemarle Corporation). Después de la adición de MAO, la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido de calentamiento a 70 °C en un baño de aceite durante 2 h. Después, la mezcla se filtró y se lavó dos veces con tolueno (25 g), formando una torta húmeda.

Preparación de catalizador

Se añadió tolueno (25 g) a la torta húmeda sólida para formar una suspensión. Mientras se conectaba el agitador, se añadió a continuación a la suspensión dicloruro de *rac*-1,2-bis[indenil]-etileno-circonio (0,150 g). La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 h. El sólido resultante se aisló por filtración y se lavó dos veces con tolueno (10 g cada uno) y una vez con isohexano (10 g), y se secó al vacío durante 2 horas. El sólido resultante experimentó análisis elemental: Al = 16,9 %; Zr = 0,41 %. Si el compuesto polifuncional, la sílice solo pudo soportar aproximadamente un 17 % en peso de MAO. La distribución de tamaño de partícula del catalizador fue de 6 a 60 µm.

Ejemplo 5 (comparativo)

Preparación de activador

No se usó ningún material de soporte. El único compuesto de organoaluminio fue la pequeña cantidad de trimetilaluminio que está presente accidentalmente en el metilaluminoxano. En una trampa seca, se cargó a una solución de MAO en tolueno (50 g, 10 %, Al = 4,55 %; 84 mmol de Al; Albemarle) en una botella de 227 g junto con una barra de agitación. Mientras se agitaba la solución en la botella, se añadió lentamente antioxidante Ethanox[®] 330 (6,25 g, 8 mmol; Albemarle) a la solución de MAO a temperatura ambiente. A continuación se añadió isohexano (50 g) a la botella y la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Se formó una suspensión de color blanco y se agitó durante una noche. La suspensión de color blanco se filtró, se lavó con tres veces con isohexano (10 g cada uno), y se secó al vacío. El rendimiento fue 13 g de sólido, que fue un material espeso y vítreo.

Preparación de catalizador

Se cargaron cierta cantidad del material de activador sólido espeso y vítreo formado anteriormente (5 g) y tolueno (20 g) en una botella de 113 g. Al material de activador sólido se añadió dicloruro de *rac*-1,2-bis[indenil]-etileno-circonio sólido (0,10 g) formando una suspensión en isohexano (20 g). La mezcla se agitó durante 2 horas, y a continuación se filtró, se lavó con tres veces con isohexano (10 g en cada ocasión), y se secó al vacío para formar un sólido de color amarillo (5 g). El sólido de color amarillo tenía análisis elemental de: Al 23,3 %; Zr 0,43 %. La distribución de tamaño de partícula del catalizador fue de 0,3 a 2000 µm.

Ejemplo 6 (comparativo)

Preparación de activador

El material de soporte no se puso en contacto en primer lugar con el compuesto de organoaluminio. En este Ejemplo, el aluminoxano y el compuesto polifuncional señalero simultáneamente. En la trampa seca en una atmósfera de N₂, se suspendió gel de sílice (5 g, calcinado a 140 °C durante 2 h, P-10, Fuji Silysia Chemical Ltd.) en 100 ml de tolueno en un matraz. La suspensión, se añadió lentamente MAO (2,561 g, 30 %) que se había disuelto previamente en 40 ml de tolueno. A un embudo de adición, se añadieron MAO (10,249 g, 30 %) y 100 ml de tolueno. A otro embudo, se añadieron a antioxidante Ethanox[®] 330 (13,046 g, solución al 20 %) y 100 ml de tolueno. Ambas

5 soluciones comenzaron sus adiciones al matraz que contenía la suspensión de MAO/sílice al mismo tiempo, y la velocidad de adición se ajustó de modo que ambas soluciones se introdujeran a un ritmo similar. La adición se finalizó en 50 minutos. La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. El matraz se encontró lleno de un gel de color ligeramente rosa, que aumentó considerablemente la viscosidad de la solución. Fue muy difícil precipitar el sólido y también difícil filtrar el sólido y secarlo. La velocidad de filtración fue muy lenta. Después de la filtración y los lavados con tolueno e isohexano, el sólido de color ligeramente rosa se secó al vacío a temperatura ambiente durante 5 horas. Los resultados analíticos mostraron Al = 16,6 % (después de corrección de disolvente), tolueno = 39,89 % e isohexano = 1,66 %. Las partículas eran gruesas, mostrando una cantidad considerable de partículas no esféricas > 5 mm (o 5000 µm). Este producto no se usó posteriormente para la preparación de catalizador debido a las malas distribuciones de tamaño de partícula y a la dificultad de manipulación del material vítreo.

Ejemplo 7 (comparativo)

Preparación de activador

15 El material de soporte no se puso en contacto en primer lugar con el compuesto de organoaluminio. En este Ejemplo, el compuesto de aluminóxano y el compuesto polifuncional se añadieron por separado. En la trampa seca en una atmósfera de N₂, se suspendió gel de sílice (5 g, calcinado a 140 °C durante 2 h, P-10, Fuji Silysia Chemical Ltd.) en 50 ml de tolueno. A la suspensión se añadió lentamente solución de MAO (12,908 g, 30 %). Después de agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min, se añadió lentamente antioxidante Ethanox[®] 330 (13,048 g, 20 %). La suspensión se volvió gradualmente de color rosa durante la adición del antioxidante Ethanox[®] 330. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. La temperatura se llevó a continuación a 120 °C. Cuando la temperatura alcanzó aproximadamente 85 °C, se comenzó a formar un gel de color rosa y la suspensión se hizo más viscosa. Después de calentar la suspensión a 120 °C durante 2 horas, la suspensión se volvió de color menos rosa. La preparación se detuvo debido a la formación del gel. Se descubrió que este gel (el producto de reacción del antioxidante Ethanox[®] 330 y MAO), atrapó una gran cantidad de tolueno que a continuación fue difícil de retirar mediante secado al vacío ambiente. Además, el producto sólido de tipo gel tendió a formar trozos fuertemente unidos, que fueron difíciles de separar, mostrando una cantidad considerable de partículas no esféricas > 5 mm (o 5000 µm). Este gel no se usó posteriormente para la preparación de catalizador debido a las malas distribuciones de partícula y a la dificultad de manipulación del material vítreo.

Ejemplo 8

Polimerización

30 Los catalizadores preparados de acuerdo con los Ejemplos 1-5 se usaron en las polimerizaciones de etileno con 1-hexeno. Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 4 l. El reactor de 4 l seco se calentó a 80 °C bajo un flujo de nitrógeno a baja presión. El reactor se presurizó con isobutano y se ventiló tres veces para retirar el nitrógeno. Después de cargar 1000 ml de isobutano en el reactor, el agitador del reactor se ajustó a 800 rpm. Después de que se estabilizara la temperatura, se cargó etileno en el reactor hasta 2,21 x 10⁶ Pa (320 psi). A continuación, se cargaron 40 ml de 1-hexeno seco como comonomero, seguido de 500 ml de isobutano. A continuación se añadieron 2 ml de tri(isobutil)aluminio (TIBA) al 10 % en isohexano o hexano como secuestrador. Se suspendió una cantidad de catalizador sólido (véase la Tabla 1) preparado como en uno de los Ejemplos anteriores en 2 ml de hexano en una caja de guantes y a continuación se inyectó en el reactor, seguido de otros 500 ml de isobutano. La presión de reacción se mantuvo a 2,21 x 10⁶ Pa (320 psi) y la reacción se realizó a 80 °C durante 60 minutos, después de lo cual se detuvo la reacción y se ventiló el isobuteno. El polímero se secó y se pesó.

Las morfología de la resina se indican mediante la medida del grado de ensuciamiento del reactor con polímero. El grado de ensuciamiento del reactor se divide en 6 escalas, de cero a 5, como sigue a continuación:

- 5 = material laminado formado en la pared y el agitador del reactor,
- 4 = hasta un 70 % en peso de resinas con tamaños de partícula sobre 2 mm,
- 3 = hasta un 40 % en peso de resinas con tamaños de partícula sobre 2 mm,
- 2 = hasta un 20 % en peso de resinas con tamaños de partícula sobre 2 mm,
- 1 = hasta un 10 % en peso de resinas con tamaños de partícula sobre 2 mm, y
- 0 = hasta un 1 % en peso de resinas con tamaños de partícula sobre 2 mm.

50 Los materiales usados en la preparación de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. Los resultados de las polimerizaciones se resumen en la Tabla 2. Se usó un conjunto de dispositivos de tamizado con 2 mm como tamiz de mayor tamaño para medir la distribución de tamaño de partícula de la resina. El grado de ensuciamiento del reactor se informa en la Tabla 2. Se calculó la productividad del catalizador en la polimerización en cada proceso, y se enumera en la Tabla 2.

TABLA 1

Ejemplos de la invención	Sílice en la prep.	Antioxidante Ethanox® 330 en la prep.	Sílice puesta en contacto en primer lugar c/ comp. de organo-Al	PSD del catalizador ¹
1	sí	sí	Sí	3 a 120 µm
1	sí	sí	Sí	3 a 120 µm
2	sí	sí	Sí	6 a 70 µm
3	sí	sí	Sí	6 a 60 µm
Ejemplos comparativos				
Ejemplos comparativos	Sílice en la prep.	Antioxidante Ethanox® 330 en la prep.	Sílice puesta en contacto en primer lugar c/ comp. de organo-Al	PSD del catalizador ¹
4	sí	no	No	6 a 60 µm
4	sí	no	No	6 a 60 µm
5	no	sí	N/A	0,3 a 2000 µm
6	sí	sí	No	Gran cantidad > 5000 µm
7	sí	sí	No	Gran cantidad > 5000 µm

¹ PSD = distribución del tamaño de partícula.

TABLA 2

Ej. de preparación del catalizador	Cantidad de Al	Carga de catalizador	Productividad del catalizador	Ensuciamiento del reactor
1	27 %	~40 mg	16.800 g de polímero/g cat/h	2
1	27 %	~20 mg	22.000 a 24.000 g de polímero/g cat/h	1
2	25 %	~20 mg	20.000 a 23.000 g de polímero/g cat/h	0
3	18 %	~10 mg	24.400 a 24.900 g de polímero/g cat/h	0
Ej. de preparación del catalizador comparativo				
Ej. de preparación del catalizador comparativo	Cantidad de Al	Carga de catalizador	Productividad del catalizador	Ensuciamiento del reactor
4	17 %	~40 mg	5.600 g de polímero/g cat/h	0
4	17 %	~20 mg	7.000 g de polímero/g cat/h	0
5	23 %	~40 mg	10.000 a 12.000 g de polímero/g cat/h	5
6	17 %	Ninguna preparación de catalizador debido a partículas gruesas		
7	17 % ¹	Ninguna preparación de catalizador debido a partículas gruesas		

¹ Estimado basándose en el Ejemplo 6.

- 5 Los resultados de polimerización para los catalizadores preparados de acuerdo con los Ejemplos de la invención (1-3) muestran el efecto de la secuencia de adición de los cuatro componentes de las composiciones de activador de la invención como en los Ejemplos 1-3 (soporte, compuesto polifuncional, compuesto de organoaluminio, y aluminóxano) en la distribución de tamaño de partícula (PSD) del catalizador y en el grado de ensuciamiento del

reactor. Los resultados de polimerización para los catalizadores preparados de acuerdo con los Ejemplos comparativos (4-7) muestran que la ausencia de componentes de las composiciones de activador de la invención, tales como el material de soporte o el compuesto polifuncional, dan como resultado un mal rendimiento del catalizador o un ensuciamiento del reactor considerable.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de precursor de activador que comprende
- 5 i) un material de soporte en contacto con un compuesto de organoaluminio, y
 ii) un compuesto polifuncional que tiene al menos dos grupos aromáticos en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos.
2. Una composición de activador que comprende un aluminóxano, preferentemente metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano o iso-butilaluminóxano, y una composición de la reivindicación 1.
3. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que tiene una o más de las siguientes características:
- 10 el material de soporte es sílice, alúmina o sílice-alúmina;
 el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, o tri(iso-butil)aluminio;
 los grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional son grupos hidroxilo, grupos tiol o grupos amino secundario.
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que tiene una o más de las siguientes características:
- 15 el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio;
 el material de soporte es sílice;
 los grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional son grupos hidroxilo.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el compuesto polifuncional es 4,4'-etilendifenol, 4,4'-metilbis(2,6-di(*terc*-butil)-fenol) o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-hidroxibencil)benceno.
- 20 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el compuesto de organoaluminio tiene la fórmula
- $$Z_{3-f}AlR_f,$$
- en la que
- 25 Al es aluminio;
 R es un átomo de hidrógeno o un grupo unido al aluminio mediante un átomo de carbono;
 Z es un átomo distinto de hidrógeno o un grupo que está unido al aluminio a través de un átomo distinto de carbono; y
 f es un número de 2 a 3.
- 30 7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el compuesto polifuncional se representa mediante la fórmula
- $$E(ArJH)_g$$
- en la que
- 35 E es un resto orgánico, un átomo o un enlace;
 Ar es un resto aromático;
 J es un átomo polar o un grupo polar;
 H es un átomo de hidrógeno; y
 g es un número entero mayor o igual que 2,
- y cada ArJH puede ser igual o diferente.
- 40 8. Un procedimiento de formación de una composición de precursor de activador, comprendiendo el procedimiento poner en contacto, en un entorno inerte y anhidro,
- i) un material de soporte en contacto con un compuesto de organoaluminio, y
 ii) un compuesto polifuncional que tiene al menos dos grupos aromáticos, en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos,
- 45 de modo que se forme una composición de precursor de activador.
9. Un procedimiento de formación de una composición de activador, comprendiendo el procedimiento, en un entorno inerte y anhidro,
- i) formar un soporte tratado con organoaluminio poniendo en contacto un material de soporte y un compuesto de

organoaluminio,

ii) poner en contacto dicho soporte tratado con organoaluminio bien

a) con un compuesto polifuncional, formar una mezcla, y después poner en contacto dicha mezcla con un aluminóxano o

5 b) con un aluminóxano, formar una mezcla, y después poner en contacto dicha mezcla con un compuesto polifuncional o

c) con una parte de un compuesto polifuncional, formar una primera mezcla, poner en contacto dicha primera mezcla con el aluminóxano, formar una segunda mezcla y poner en contacto dicha segunda mezcla con más compuesto polifuncional,

10 en el que dicho compuesto polifuncional tiene al menos dos grupos aromáticos, en el que al menos dos de dichos grupos aromáticos tienen cada uno al menos un grupo monoprótico polar en los mismos,

de modo que se forme una composición de activador.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho soporte tratado con organoaluminio se pone en contacto secuencialmente con el compuesto polifuncional y el aluminóxano.

15 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto de organoaluminio tiene la fórmula



en la que

Al es aluminio;

R es un átomo de hidrógeno o un grupo unido al aluminio mediante un átomo de carbono;

20 Z es un átomo distinto de hidrógeno o un grupo que está unido al aluminio a través de un átomo distinto de carbono; y

f es un número de 2 a 3,

en la que R del compuesto de organoaluminio está en una proporción molar de 1:1 o superior con respecto a los grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional.

25 12. Una composición de la reivindicación 2 o un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en los que el aluminóxano es metilaluminóxano y/o en los que el compuesto polifuncional es 4,4'-etilendifenol, 4,4'-metilénbis(2,6-di(*terc*-butil)-fenol) o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(*terc*-butil)-4-hidroxibencil)benzeno.

13. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que

el material de soporte y el compuesto de organoaluminio se ponen en contacto para formar una primera mezcla;

30 el compuesto polifuncional se combina con la primera mezcla para formar una segunda mezcla; y el aluminóxano se combina con la segunda mezcla.

14. Una composición de catalizador formada a partir de la interacción entre una composición de activador de cualquiera de las reivindicaciones 2-7 y al menos un compuesto o complejo de catalizador de un metal de transición, metal lantánido o metal actínido.

35 15. Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 14 en la que dicho compuesto o complejo de catalizador es un metaloceno.

16. Un procedimiento de polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento polimerizar al menos un monómero olefínico polimerizable en presencia de una composición de catalizador de la reivindicación 14, para formar un polímero de poliolefina.

40 17. Un polímero formado mediante el procedimiento de la reivindicación 16.

18. Un artículo de fabricación formado a partir de un polímero de la reivindicación 17.