

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 622**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2005 E 11075200 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2460834**

54 Título: **Soportes activadores ácidos mejorados y catalizadores para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

25.06.2004 US 877039

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

14.09.2015

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)**

**10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**JENSEN, MICHAEL;
MCDANIEL, MAX P.;
MARTIN, JOEL L.;
YANG, QING;
HAWLEY, GIL R.;
CRAIN, TONY y
BENHAM, ELIZABETH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 545 622 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

Soportes activadores ácidos mejorados y catalizadores para la polimerización de olefinas

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones de catalizadores de polimerización de olefinas, a métodos para la polimerización de olefinas y a polímeros de olefinas.

Antecedentes de la invención

10 Las mono-1-olefinas (α -olefinas), incluyendo etileno, se pueden polimerizar con composiciones de catalizadores que emplean titanio, circonio, vanadio, cromo u otros metales, impregnados sobre una variedad de materiales de soporte, usualmente en presencia de cocatalizadores. Estas composiciones de catalizadores pueden ser útiles, tanto para la homopolimerización de etileno así como para la copolimerización de etileno con comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno u otras α -olefinas superiores. Por lo tanto, existe una búsqueda constante para desarrollar nuevos catalizadores de polimerización de olefinas, procesos de activación de catalizadores y métodos para preparar y usar catalizadores que proporcionen actividades catalíticas mejoradas y materiales poliméricos adaptados a usos finales específicos.

15 Un tipo de sistema de catalizadores comprende compuestos organometálicos, particularmente compuestos de metaloceno. Se sabe que al poner en contacto agua con trimetilaluminio bajo condiciones apropiadas se forma metilaluminoxano, y posteriormente al poner en contacto el metil aluminoxano con un compuesto de metaloceno se forma un catalizador de polimerización de metaloceno. Sin embargo, con el fin de lograr las altas actividades de polimerización deseadas, son necesarias grandes cantidades de metil aluminoxano, y, por lo tanto, grandes
20 cantidades de trimetilaluminio costoso, para formar los catalizadores de metaloceno activos. Esta característica ha sido un impedimento para la comercialización de sistemas de catalizadores de metaloceno, por lo tanto, se necesitan mejoras en las composiciones de catalizadores y en los métodos de preparación del catalizador para proporcionar las altas actividades de polimerización deseadas.

25 Lo que se necesita son nuevas composiciones de catalizadores y métodos para preparar las composiciones de catalizadores, que proporcionen altas actividades de polimerización y que permitan mantener las propiedades de los polímeros dentro de los intervalos de especificación deseados. Un método para lograr este objetivo es desarrollar nuevos métodos de polimerización, que proporcionen y utilicen catalizadores de actividad suficientemente alta como para ser comercialmente viables.

Descripción de la invención

30 Esta invención comprende composiciones de catalizadores, y métodos para polimerizar olefinas en los que se usa las composiciones de catalizadores. En el transcurso del análisis de los catalizadores de polimerización de olefinas de metaloceno, se descubrió que se podía lograr una mayor actividad en las composiciones de catalizadores de metaloceno, poniendo en contacto el compuesto de metaloceno con un monómero de alqueno o alquino y un cocatalizador de organoaluminio, durante un cierto período de tiempo antes de poner en contacto la mezcla con un
35 soporte activador ácido.

Por lo tanto, en un aspecto, la composición de catalizador de esta invención comprende: al menos un metaloceno; al menos un compuesto de organoaluminio; al menos una olefina o un alquino; y al menos un soporte activador ácido, según se define en la reivindicación 1.

En otro aspecto, el metaloceno comprende un compuesto que tiene la siguiente fórmula:

40
$$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1,$$

en donde M^1 comprende titanio, circonio o hafnio;

en donde (X^1) es independientemente ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, boratabenceno, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido o boratabenceno sustituido;

45 en donde cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, el fluorenilo sustituido o el boratabenceno sustituido de (X^1) comprende independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

50 en donde al menos un sustituyente en (X^1) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2).

en donde (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo,

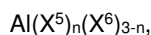
un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro;

5 en donde (X^2) es independientemente un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, un grupo fluorenilo, un grupo boratabenceno, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro;

10 en donde cada sustituyente en el (X^2) sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o
15 hidrógeno; y

en donde al menos un sustituyente en (X^2) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2).

En otro aspecto de esta invención, el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto de organoaluminio con la siguiente fórmula:



20 en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

En otro aspecto más de la invención, la olefina o el alquino comprende un compuesto que tiene de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono o al menos un enlace triple carbono-carbono.

25 En aún otro aspecto de esta invención, el soporte activador ácido comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesita, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

30 el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto de esta invención, por ejemplo, el compuesto de metalloceno comprende un metalloceno de circonio, tal como dicloruro de *bis*(indenil)circonio (Ind_2ZrCl_2) o dicloruro de *bis*(ciclopentadienil)circonio (Cp_2ZrCl_2), que se emplea junto con un cocatalizador de trietilaluminio y un soporte activador ácido de sílice-alúmina tratado con fluoruro. El soporte activador de esta invención, del cual la sílice-alúmina fluorada es un ejemplo, presenta una acidez aumentada en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El soporte activador también funciona como un activador de catalizador, en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. En consecuencia, el soporte activador ácido funciona como un "activador" porque no es únicamente un componente de soporte inerte de la composición de catalizador, sino que está involucrado en la realización de la química catalítica observada.

40 En otro aspecto de esta invención, por ejemplo, al poner en contacto un compuesto de metalloceno con 1-hexeno y trietilaluminio, típicamente durante al menos 10 minutos, antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador ácido, tal como sílice-alúmina fluorada, la productividad de la posterior polimerización de olefina se incrementó varias veces en comparación con una composición de catalizador usando los mismos componentes, pero sin una etapa de contacto. La composición de catalizador con actividad mejorada de esta invención se puede
45 usar para la homopolimerización de un monómero de α -olefina, para la copolimerización de una α -olefina y un comonómero, así como para la polimerización de alquinos.

Los métodos para preparar composiciones de catalizadores utilizan al menos un catalizador de metalloceno, al menos un compuesto de organoaluminio como cocatalizador y un soporte activador ácido. Los métodos comprenden poner en contacto el catalizador de metalloceno y un cocatalizador de organoaluminio con una olefina o un
50 compuesto de alquino típicamente, pero no necesariamente, un monómero a ser polimerizado o copolimerizado, antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador ácido. Tales métodos permiten obtener, entre otras cosas, una alta actividad de polimerización y productividad.

Producir una composición de catalizador, comprende:

poner en contacto al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio y al menos una olefina o un alquino durante un primer período de tiempo para formar una primera mezcla que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio y al menos una olefina o un alquino; y

- 5 poner en contacto la primera mezcla con al menos un soporte activador ácido durante un segundo período de tiempo para formar una segunda mezcla que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos una olefina o un alquino, y al menos un soporte activador ácido.

Además, esta invención abarca una composición de catalizador que comprende compuestos de organoaluminio cíclicos, particularmente aluminaclopentanos, que se derivan de poner en contacto un cocatalizador de organoaluminio con un compuesto insaturado.

- 10 La presente invención comprende además composiciones de catalizadores nuevas, y métodos para polimerizar olefinas o alquinos que dan como resultado una productividad mejorada, sin necesidad de usar grandes concentraciones en exceso de costosos cocatalizadores de organoaluminio.

- 15 Adicionalmente, esta invención abarca un procedimiento que comprende poner en contacto al menos un monómero y la composición de catalizador bajo condiciones de polimerización para producir el polímero. Así, esta invención comprende métodos para polimerizar olefinas y alquinos en los que se usan las composiciones de catalizadores preparadas como se describe en la presente memoria.

Estas y otras características, aspectos, realizaciones y ventajas de la presente invención resultarán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características dadas a conocer.

- 20 Las siguientes solicitudes de patentes, presentadas contemporáneamente con la presente solicitud, se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia: la solicitud de patente de EE.UU. n.º 10/876.930; la solicitud de patente de EE.UU. n.º 10/876.891; la solicitud de patente de EE.UU. n.º 10/876.948; y la solicitud de patente de EE.UU. n.º 10/877.021.

- 25 La presente invención proporciona nuevas composiciones de catalizadores, y métodos para usar las composiciones de catalizadores para polimerizar olefinas y acetilenos. En un aspecto, la composición de catalizador de esta invención comprende: al menos un metaloceno; al menos un compuesto de organoaluminio; al menos una olefina o un alquino; y al menos un soporte activador ácido, según se define en la presente memoria.

- 30 En otro aspecto más, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende un cocatalizador opcional además del metaloceno, el compuesto de organoaluminio, la olefina o el alquino, y el soporte activador ácido. En un aspecto, el cocatalizador opcional puede ser al menos un aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos.

Un procedimiento para producir una composición de catalizador, que comprende:

poner en contacto un metaloceno, un compuesto de organoaluminio y una olefina o un alquino durante un primer período de tiempo para formar una primera mezcla que comprende un metaloceno, un compuesto de organoaluminio y una olefina o un etileno; y

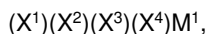
- 35 poner en contacto la mezcla con un soporte activador ácido durante un segundo período de tiempo para formar una segunda mezcla que comprende un metaloceno, un compuesto de organoaluminio, una olefina o un alquino, y un soporte activador ácido.

Composiciones de catalizadores y componentes

El compuesto de metaloceno

- 40 La presente invención proporciona composiciones de catalizadores que comprenden al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos una olefina o un alquino, y al menos un soporte activador ácido. El compuesto de metaloceno y el compuesto de organoaluminio se ponen en contacto con la olefina o el alquino para formar una primera mezcla, antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador ácido. El compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno de titanio, circonio, y hafnio.

- 45 En un aspecto, el compuesto de metaloceno que se usa para preparar la primera mezcla, comprende un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en donde M¹ es titanio, circonio, o hafnio;

- 50 en donde (X¹) es independientemente ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, boratabenceno, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido o boratabenceno sustituido;

- en donde cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, el fluorenilo sustituido o el boratabenceno sustituido de (X^1) es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, teniendo cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;
- 5 en donde al menos un sustituyente en (X^1) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2).
- en donde (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro.
- 10 en donde (X^2) es independientemente un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, un grupo fluorenilo, un grupo boratabenceno, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de estos, teniendo cualquiera de los mismos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro;
- 15 en donde cada sustituyente en el (X^2) sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y
- 20 en donde al menos un sustituyente en (X^2) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2).
- En un aspecto, los siguientes grupos se pueden seleccionar independientemente como sustituyentes en (X^1) y (X^2), o se pueden seleccionar independientemente como los ligandos (X^2), (X^3) o (X^4) propiamente dichos: un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro; siempre y cuando estos grupos no terminen la actividad de la composición de catalizador. Esta lista incluye sustituyentes que se caracterizan por estar en más de una de estas categorías, tal como bencilo. Además, el hidrógeno se puede seleccionar como un sustituyente en (X^1) y (X^2), siempre y cuando estos grupos no terminen la actividad de la composición de catalizador, por lo tanto, la noción de un indenilo sustituido y un fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados que incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos y octahidrofluorenilos.
- 30 Ejemplos de cada uno de estos grupos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado a continuación, a menos de que se especifique otra cosa, R es independientemente: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, que incluyen, pero no se limitan a, un derivado de los mismos sustituido con haluro, alcóxido o amida; cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También están incluidos en estos grupos cualesquiera análogos de los mismos insustituídos, ramificados o lineales.
- 40 Ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo cicloalquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, grupos cíclicos y alifático, y similares, e incluye todos los análogos o derivados de los mismos sustituidos, insustituídos, ramificados y lineales, teniendo en cada caso de uno a 20 átomos de carbono. Así, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarbilos tales como parafinas y alquenilos. Por ejemplo, los grupos alifáticos como se usan en la presente memoria incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo, y similares.
- 50 Ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antaceno, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, teniendo en cada caso de 6 a 25 carbonos. Los derivados sustituidos de compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, tolilo, xililo, mesitilo, y similares, que incluyen cualquier derivado de los mismos sustituidos con heteroátomos.
- 55 Ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloalquinos, grupos arilo tales como fenilo, grupos bicíclicos y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, teniendo en cada caso de 3 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos, tales como furanilo, se incluyen en la presente memoria. También están incluidos en la presente memoria los grupos

hidrocarbilo cíclicos tales como arilo, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalcadieno, aralquilo, aralqueno, aralquino, y similares.

En cada caso, los grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una parte alifática y una parte cíclica, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos tales como: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$ en donde m es un entero de 1 a 10, q es un entero de 1 a 5, inclusive; $(CH_2)_mC_6H_qR_{10-q}$ en donde m es un entero de 1 a 10, q es un entero de 1 a 10, inclusive; y $(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$ en donde m es un entero de 1 a 10, q es un entero de 1 a 9, inclusive. En cada caso, y como se definió antes, R es independientemente: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, que incluyen, pero no se limitan a, un derivado de los mismos sustituido con haluro, alcóxido, o amida; cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos alifáticos y cíclicos incluyen, pero no se limitan a: $-CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$; $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; cualquier regioisómero de los mismos, y cualquier derivado sustituido de los mismos.

Ejemplos de haluros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

En cada caso, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$), $-OC(O)R$, $-OC(O)H$, $-OSiR_3$, $-OPR_2$, $-OAlR_2$ y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-SR$, $-OSO_2R$, $-OSO_2OR$, $-SCN$, $-SO_2R$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NO_2$, $-N_3$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a, $-PH_2$, $-PHR$, $-PR_2$, $-P(O)R_2$, $-P(OR)_2$, $-P(O)(OR)_2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a, $-AsHR$, $-AsR_2$, $-As(O)R_2$, $-As(OR)_2$, $-As(O)(OR)_2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que incluyen, pero no se limitan a, grupos alquil haluro que comprenden grupos sustituidos con haluro-alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, $-C(O)H$, $-C(O)R$, $-C(O)OR$, ciano, $-C(NR)H$, $-C(NR)R$, $-C(NR)OR$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que incluyen, pero no se limitan a, grupos sililo, tales como los grupos alquilsililo, los grupos arilsililo, los grupos arilalquilsililo, los grupos siloxi, y similares, los cuales en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos silicio incluyen los grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

En cada caso, los grupos germanio son grupos que contienen germanio, que incluyen, pero no se limitan a, los grupos germilo tales como los grupos alquilgermilo, los grupos arilgermilo, los grupos arilalquilgermilo, los grupos germiloxi, y similares, los cuales en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen, pero no se limitan a, los grupos estanilo, tales como los grupos alquilestanilo, los grupos arilestanilo, los grupos arilalquilestanilo, los grupos estanoxi (o "estaniloxi"), y similares, los cuales en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos estaño incluyen, pero no se limitan a, los grupos estanoxi.

En cada caso, los grupos plomo son grupos que contienen plomo, los cuales incluyen, pero no se limitan a, los grupos alquilplomo, los grupos arilplomo, los grupos arilalquilplomo, y similares, los cuales en cada caso, tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos boro son grupos que contienen boro, los cuales incluyen, pero no se limitan a, -BR₂, -BX₂, -BRX, en donde X es un grupo monoaniónico, tal como haluro, hidruro, alcóxido, alquil tiolato, y similares, y en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 5 En cada caso, los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio, los cuales incluyen, pero no se limitan a, -AlR₂, -AlX₂, -AlRX, en donde X es un grupo monoaniónico, tal como haluro, hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 10 Ejemplos de grupos inorgánicos que se pueden usar como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos y boratabencenos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, -SO₂X, -OAIX₂, -OSiX₃, -OPX₂, -SX, -OSO₂X, -AsX₂, -As(O)X₂, -PX₂, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, amida, alcóxido, alquil tiolato, y similares, y en donde cualquier grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido, o sustituyente en estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 15 Ejemplos de grupos organometálicos que se pueden usar como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos organogalio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo, grupos organometales de transición, y similares, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 20 En un aspecto de esta invención, (X₃) y (X₄) son haluros o hidrocarbilos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Más típicamente, (X₃) y (X₄) son fluoro, cloro o metilo.

- 25 En otro aspecto, debido a las alternativas posibles para (X₁) y (X₂), el metaloceno de esta invención puede comprender un compuesto de monokis(ciclopentadienilo), un compuesto de bis(ciclopentadienilo), un compuesto de monokis(indenilo), un compuesto de bis(indenilo), un compuesto de monokis(fluorenilo), un compuesto de bis(fluorenilo), un compuesto de (ciclopentadienilo)(indenilo), un compuesto de (ciclopentadienilo)-(fluorenilo), un compuesto de (indenilo)(fluorenilo), análogos sustituidos de los mismos, análogos puenteados de los mismos, y similares. Así, al menos un sustituyente en (X₂) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X₁) y (X₂).

- 30 En un aspecto de la invención, (X¹) es independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, boratabenceno, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido o boratabenceno sustituido; y (X²) es independientemente un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, un grupo fluorenilo, un grupo boratabenceno, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro; siempre y cuando estos grupos no terminen la actividad de la composición de catalizador.

- 35 Al menos un sustituyente en (X¹) o (X²) puede ser opcionalmente un grupo puente que conecta o puentea los ligandos (X¹) y (X²), siempre y cuando los grupos puente no terminen la actividad de la composición de catalizador. El enlace que conecta (X¹) y (X²), es decir, el enlace más corto del resto puente, puede ser un átomo único seleccionado de carbono, silicio, germanio, o estaño. En un aspecto, el átomo puente es un átomo de carbono o silicio, en cuyo caso el puente comprende un grupo metileno (o metilideno) sustituido o un grupo silileno sustituido. En otro aspecto, el enlace que conecta (X¹) y (X²), es decir, el enlace más corto del resto puente, puede ser de 2 a 4 átomos. En otro aspecto más, el enlace que conecta (X¹) y (X²), es decir, el enlace más corto del resto puente, puede comprender de 2 a 4 átomos de carbono.

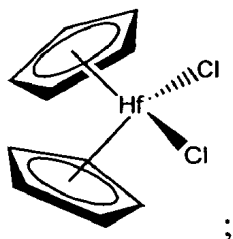
- 45 En otro aspecto, los ejemplos de grupos puente incluyen, pero no se limitan a, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos de fósforo, grupos de nitrógeno, grupos organometálicos, silicio, fósforo, boro, germanio, y similares. Ejemplos de grupos alifáticos que pueden servir como puentes entre (X¹) y (X²) incluyen, pero no se limitan a, hidrocarbilos, tales como parafinas y olefinas. Ejemplos de grupos cíclicos que pueden servir como puentes entre (X¹) y (X²) incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cycloolefinas, cicloalquinos, arenos, y similares. Ejemplos de grupos organometálicos que pueden servir como puentes entre (X¹) y (X²) incluyen, pero no se limitan a, derivados de sililo sustituidos, grupos de estaño sustituidos, grupos de germanio sustituidos, grupos de boro sustituidos, y similares.

- 50 En otro aspecto, el grupo puente opcional puede ser sustituido por al menos un sustituyente, en donde el sustituyente puede ser independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

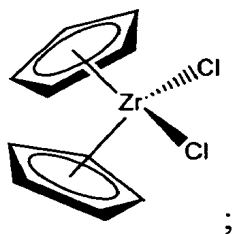
Se han dado a conocer numerosos procedimientos para preparar compuestos organometálicos que se pueden emplear en esta invención, particularmente metallocenos. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.ºs 4.939.217. 5.210.352. 5.436.305. 5.401.817. 5.631.335. 5.571.880. 5.191.132. 5.399.636. 5.565.592. 5.347.026. 5.594.078. 5.498.581. 5.496.781. 5.563.284. 5.554.795. 5.420.320. 5.451.649. 5.541.272. 5.705.578. 5.631.203. 5.654.454. 5.705.579 y 5.668.230 describen estos métodos, cada uno de los cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad. Otros procedimientos para preparar compuestos de metallocenos que se pueden emplear en esta invención han sido dados a conocer en referencias tales como: Köppl, A., Alt, H. G., *J. Mol. Catal. A.* **2001**, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, **1986**, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 87-112; cada uno de los cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad. Además, se han dado a conocer procedimientos adicionales para preparar compuestos de metallocenos que se pueden emplear en esta invención en: *Journal of Organometallic Chemistry*, **1996**, 522, 39-54, que se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad. Los siguientes tratados también describen estos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; Nueva York, 1974.; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; Nueva York, 1986; cada uno de los cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad.

En un aspecto de esta invención, los compuestos de metalloceno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

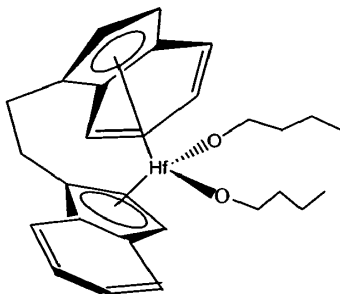
dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio,



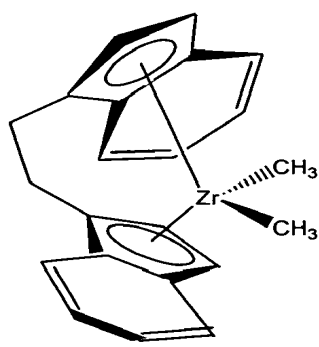
dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio,



1,2-etanodiolbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxihafnio,

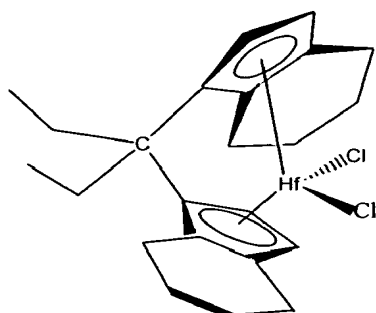


1,2-etanodiolbis(η^5 -1-indenil)dimetilcirconio,



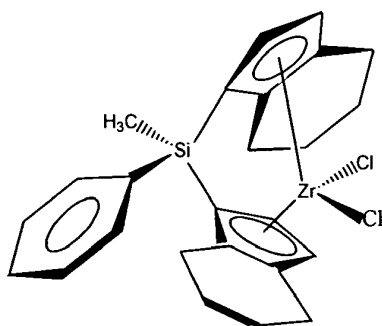
;

dicloruro de 3,3-pentanodiilbis(n^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio,



;

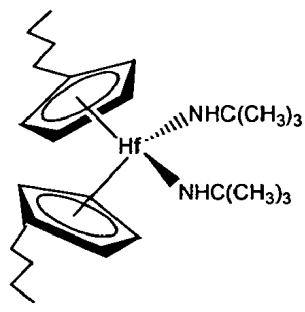
dicloruro de metilfenilsililbis(n^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio,



;

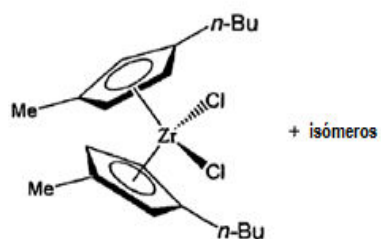
5

bis(n -butilciclopentadienil)bis(t -butilamido)hafnio,

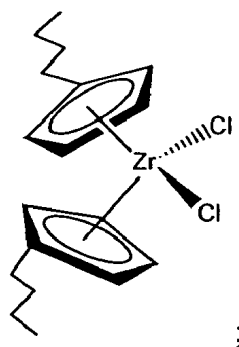


;

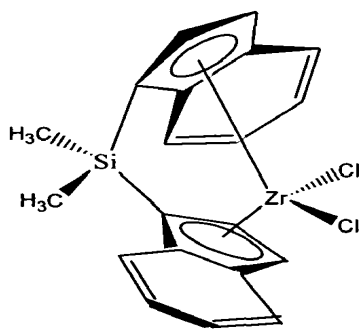
dicloruro de bis(1- n -butil-3-metil-ciclopentadienil)circonio,



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

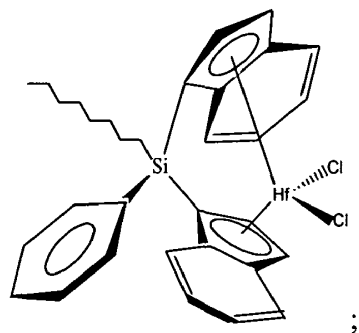


dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)circonio,

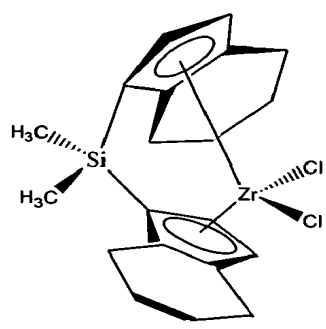


5

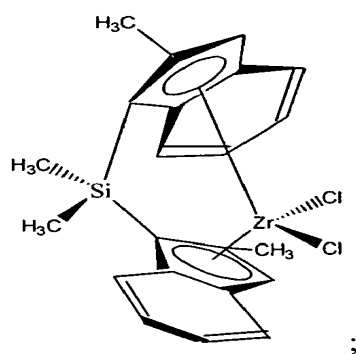
dicloruro de octil(fenil)sililbis(1-indenil)hafnio,



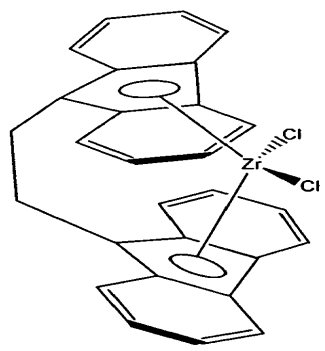
dicloruro de dimetilsililbis(*n*⁵-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio,



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

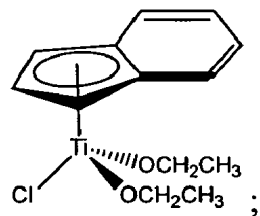


dicloruro de 1,2 etanodiilbis(9-fluorenil)circonio,

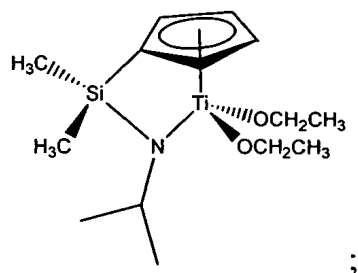


5

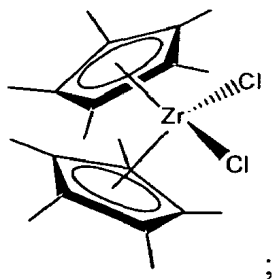
cloruro de indenil dietoxi titanio (IV),



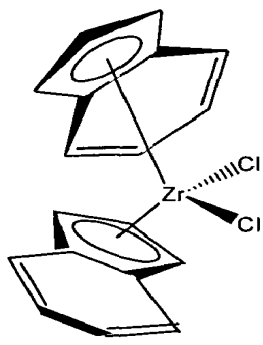
dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadieniltitanio,



dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio,

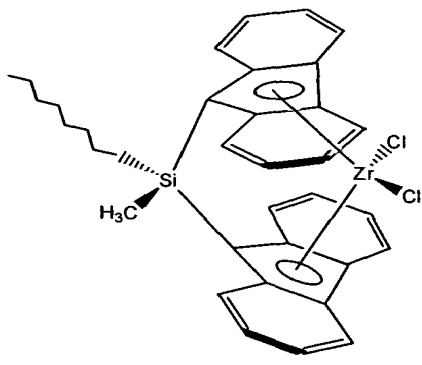


dicloruro de bis(indenil)circonio,

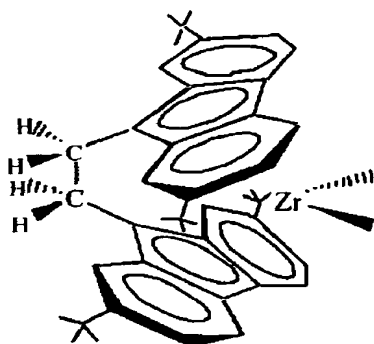


5

dicloruro de metil(octil)sililbis(9-fluorenil)circonio,

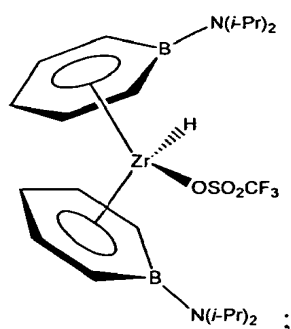


dicloruro de bis(2,7-di-*tert*-butilfluorenil)-etan-1,2-diil)circonio (IV),



;

trifluorometilsulfonato de bis-[1-(N,N-diisopropilamino)-boratabenceno]-hidruocirconio,



;

5 dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;

dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)-circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$;

dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;

10 dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$;

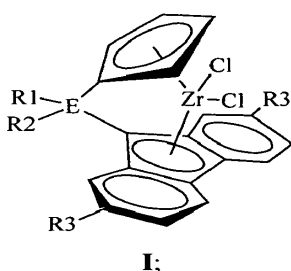
dicloruro de fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;

15 dicloruro de fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$;

dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;

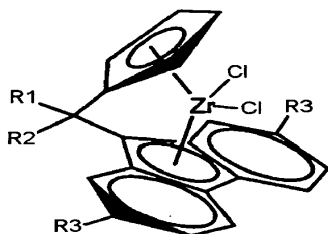
dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)-circonio, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$; y similares.

20 En otro aspecto más de esta invención, los ejemplos de metallocenos útiles en la composición de catalizador de esta invención incluye un compuesto con la formula I:



En donde E es C, Si, Ge, o Sn; R1 es H o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; R2 es un grupo alquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono; y R3 es H o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 to 12 átomos de carbono.

En otro aspecto, la composición de catalizador de esta invención comprende un compuesto de metaloceno descrito por la estructura II como sigue:



II;

En donde R1 es metilo o fenilo; R2 es 3-butenilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) o 4-pentenilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); y R3 es H o *t*-butilo.

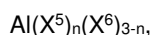
Típicamente, el compuesto organometálico comprende dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)circonio; dicloruro de metiloctilsililbis(9-fluorenil)circonio; o dicloruro de bis(2,7-di-*tert*-butilfluorenil)-etan-1,2-diil)circonio(IV).

El compuesto de organoaluminio

En un aspecto, la presente invención proporciona composiciones de catalizadores que comprenden al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos una olefina o un alquino, y al menos un soporte activador ácido. El compuesto de metaloceno y el compuesto de organoaluminio se ponen en contacto con la olefina o el alquino para formar una primera mezcla, antes de poner en contacto esta primera mezcla con el soporte activador ácido. Típicamente, una parte del compuesto de organoaluminio se añade a la segunda mezcla con el soporte activador ácido, aunque todo el compuesto de organoaluminio se puede usar para preparar el catalizador en la etapa de contacto.

En otro aspecto de esta invención, la primera mezcla puede comprender un primer compuesto de organoaluminio además de al menos un metaloceno y un monómero de olefina o acetileno, y la segunda mezcla puede comprender un segundo compuesto de organoaluminio además de la primera mezcla y el soporte activador ácido. El segundo compuesto de organoaluminio puede ser el mismo o diferente del primer compuesto de organoaluminio. Específicamente, cualquiera de los primeros compuestos de organoaluminio posibles se pueden usar también como alternativas para el segundo compuesto de organoaluminio, sin embargo, no todos los segundos compuestos de organoaluminio posibles funcionan bien como alternativa para el primer compuesto de organoaluminio para usar en la mezcla.

En otro aspecto más, el primer compuesto de organoaluminio que se puede usar en esta invención en la primera mezcla con el compuesto de metaloceno y un monómero de olefina o alquino incluye, pero no se limita a, un compuesto que tiene la siguiente fórmula general:

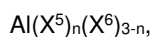


en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y (X^6) es un alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro; y *n* es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^5) es un alquilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y en otro aspecto, (X^5) es etilo, propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, hexilo, y similares.

El sustituyente (X^6) en la fórmula para el primer compuesto de organoaluminio es alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En un aspecto, (X^6) es independientemente fluoro o cloro, y en otro aspecto, (X^6) es cloro.

En la fórmula $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$ para el primer compuesto de organoaluminio, *n* es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, *n* es 3. El valor de *n* no está restringido a ser un entero, por lo tanto, esta fórmula incluye los compuestos de sesquihaluro.

En otro aspecto más, el segundo compuesto de organoaluminio que se puede usar en la segunda mezcla, es decir, en la puesta en contacto posterior de los componentes de la primera mezcla con el compuesto de organoaluminio adicional y el soporte activador, incluye, pero no se limita a, un compuesto que tiene la siguiente fórmula general:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y (X^6) es un alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^5) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y en otro aspecto, (X^5) es metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, hexilo, y similares.

- 5 El sustituyente (X^6) en la fórmula para el segundo compuesto de organoaluminio es un alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro. En un aspecto, (X^6) es independientemente un fluoro o cloro, y en otro aspecto, (X^6) es cloro.

10 En el segundo compuesto de organoaluminio de fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no está restringido a ser un entero, por lo tanto, esta fórmula incluye los compuestos sesquihaluro.

15 En general, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que se pueden usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialkylaluminio, compuestos de dihaluro de alkylaluminio, compuestos de sesquihaluro de alkylaluminio, y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que se pueden usar en esta invención en la primera mezcla con el compuesto organometálico y un monómero de olefina o alquino incluyen, pero no se limitan a, trietilaluminio (TEA); tripropilaluminio; etóxido de dietilaluminio; tributilaluminio; hidruro de diisobutilaluminio; trisobutilaluminio; y cloruro de dietilaluminio.

20 Cuando la primera mezcla comprende un primer compuesto de organoaluminio y la segunda mezcla con el soporte activador ácido comprende un segundo compuesto de organoaluminio, se puede usar también cualquiera de los primeros compuestos de organoaluminio posibles como alternativas para el segundo compuesto de organoaluminio. Sin embargo, no todos los segundos compuestos de organoaluminio posibles funcionan bien para usar en la mezcla. Por ejemplo, el trietilaluminio (TEA) funciona bien en ambas mezclas, sin embargo el trimetilaluminio (TMA) funciona bien sólo en la segunda mezcla con el soporte activador ácido y no funciona bien en la primera mezcla. En este ejemplo, los compuestos de organoaluminio que se pueden usar como el segundo compuesto de organoaluminio en la segunda mezcla con el soporte activador ácido incluyen, pero no se limitan a, todos los compuestos que se pueden usar en la primera mezcla, e incluyen además trimetilaluminio (TMA).

25 Las cantidades de compuesto de organoaluminio dadas a conocer en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada en ambas mezclas, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se dan a conocer las cantidades totales de compuestos de organoaluminio, independientemente de que se use un sólo compuesto de organoaluminio, o más de un compuesto de organoaluminio. El trietilaluminio (TEA) es un compuesto típico usado en este aspecto de esta invención cuando sólo se emplea un único compuesto de organoaluminio.

El monómero de olefina o acetileno

35 En la presente invención, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos un compuesto de metalloceno y al menos un monómero de olefina o alquino se ponen en contacto antes de poner en contacto esta mezcla con un soporte activador ácido sólido, con el fin de obtener un catalizador de polimerización activo.

40 Los reactantes insaturados que son útiles en la etapa de contacto y en los procesos de polimerización con composiciones de catalizadores de esta invención, incluyen compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización que usan una sola olefina, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. Típicamente, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad mayor de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero <50 por ciento en moles), aunque éste no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno deberían tener de tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

45 En esta invención, se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclica, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, insustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con los catalizadores de esta invención incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden polimerizar como se describió antes.

50 Los acetilenos también se pueden polimerizar según esta invención. En esta invención también se pueden emplear alquinos acíclicos, cíclicos, terminales, internos, lineales, ramificados, sustituidos, insustituidos, funcionalizados y no funcionalizados. Ejemplos de alquinos que se pueden polimerizar incluyen, pero no se limitan a, difenilacetileno, 2-butino, 2-hexino, 3-hexino, 2-heptino, 3-heptino, 2-octino, 3-octino, 4-octino, y similares.

En un aspecto, cuando se desea obtener un copolímero, el monómero etileno se puede copolimerizar con un comonómero. En otro aspecto, los ejemplos del comonómero incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, o los cinco decenos normales. En otro aspecto más, el comonómero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o estireno.

En un aspecto, la cantidad de comonómero introducida en la zona del reactor para producir el copolímero es generalmente de 0,01 a 10 por ciento en peso de comonómero, en base al peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,01 a 5 por ciento en peso de comonómero, y en otro aspecto más, de 0,1 a 4 por ciento en peso de comonómero, en base al peso total del monómero y comonómero. Alternativamente, se puede usar una cantidad suficiente para obtener las concentraciones en peso descritas antes, en el copolímero producido.

Si bien no se pretende estar limitados por esta teoría, en el caso de que se usen olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de polimerización. Así, no cabría esperar que la o las partes ramificadas y/o cíclicas de la olefina algo retiradas del doble enlace carbono-carbono impidan la reacción de la manera en que podrían hacerlo los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. En un aspecto, al menos un reactivo para las composiciones de catalizadores de esta invención es etileno, así las polimerizaciones son o bien homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida, o insustituida diferente. Asimismo, las composiciones de catalizadores de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefina, que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

El soporte activador ácido sólido

La presente invención proporciona composiciones de catalizadores que comprenden al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos una olefina o un alquino, y al menos un soporte activador ácido. El compuesto de metaloceno y el compuesto de organoaluminio se ponen en contacto con las olefinas o el alquino para formar una mezcla, antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador ácido.

La presente invención abarca las composiciones de catalizadores que comprenden un soporte activador ácido, y métodos para la polimerización de olefinas y acetilenos en los que se usan estas composiciones de catalizadores. En esta invención, el compuesto de metaloceno se pone en contacto con un monómero olefínico o acetilénico y un compuesto de organoaluminio, durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador ácido. En un aspecto, la segunda mezcla se puede dejar en contacto durante un segundo período de tiempo antes de ser cargada en el reactor, en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización. En otro aspecto, la segunda mezcla se puede cargar en el reactor inmediatamente después de ser preparada, o se puede preparar directamente en el reactor, y la reacción de polimerización se inicia inmediatamente después. En este aspecto, el segundo período de tiempo durante el cual la segunda mezcla se deja en contacto es la mínima cantidad de tiempo requerida, para preparar la segunda mezcla e iniciar el proceso de polimerización.

En un aspecto, el soporte activador comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones; en donde el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, titania, circonia, magnesita, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de estos, o mezclas de los mismos; y en donde el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

El soporte activador incluye el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión aceptor de electrones. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. No se requiere que el compuesto de óxido sólido sea calcinado antes de ponerlo en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto puede ser calcinado, bien durante o después de que el compuesto de óxido sólido es puesto en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. En este aspecto, el compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. En otro aspecto, El soporte activador puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente de anión aceptor de electrones.

El soporte activador presenta mayor acidez en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El soporte activador también funciona como un activador de catalizador, en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Si bien no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el soporte activador puede funcionar como un compuesto de óxido sólido ionizante, extrayendo completamente o parcialmente un ligando aniónico del metaloceno. Sin embargo, el soporte activador es un activador independientemente de que ionice al metaloceno, sustraiga un ligando aniónico para formar un par de iones, debilite el enlace metal-ligando en el metaloceno, se coordine simplemente a un ligando aniónico cuando se pone en contacto con el soporte activador, o cualesquiera otros mecanismos por los cuales se produce la activación. Si bien el soporte activador activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición de

catalizador. La función de activación del soporte activador es evidente en la mayor actividad de la composición decatalizador como un todo, en comparación con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el soporte activador funciona como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro, o compuestos iónicos ionizantes.

En un aspecto, el soporte activador de esta invención comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y se trata opcionalmente con un metal. Así, el óxido sólido de esta invención comprende materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" de los mismos, tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales sílice-alúmina de fases químicas simples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, están abarcados por esta invención.

En un aspecto de esta invención, el soporte activador comprende además un metal o ion metálico seleccionado de cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de soportes activadores que comprenden además un metal o ion metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, el soporte activador de esta invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que presenta un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, que es una fuente de anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador. Si bien no se pretende estar limitado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente aceptor de electrones aumenta o intensifica la acidez del óxido. Así, el soporte activador presenta una acidez de Lewis o de Brønsted, que es típicamente superior a la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólidos no tratados y tratados químicamente, se realiza comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas con ácidos. En general, se observa que cuanto mayor es la capacidad aceptora de electrones o la acidez de Lewis del soporte activador, tanto mayor es su actividad de polimerización.

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ó 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de los elementos lantánidos o actínidos. (Véase: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11ª Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; y Bochmann; *M. Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª Ed., Wiley-Interscience, 1999). Usualmente, El óxido inorgánico comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

Los ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido o compuestos que se pueden usar en el óxido sólido tratado químicamente de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 y similares, incluyendo los óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, muchos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, y similares.

En un aspecto de esta invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con al menos un anión aceptor de electrones, que se puede derivar a partir de cualquier fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido se trata químicamente de manera opcional con un ion metálico, calcinándolo posteriormente para formar un óxido sólido tratado químicamente impregnado con metal o que contiene metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y calcan simultáneamente. El método por el que el óxido se pone en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, incluye, pero no se limitan a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Típicamente, siguiendo cualquier método de puesta en contacto, se calcina la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones, y opcionalmente el ion metálico.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido es cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o la acidez de Brønsted del óxido sólido después del tratamiento. En un aspecto, el componente aceptor de electrones es un compuesto de una fuente de anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como una fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de aniones aceptores de electrones y fuentes de aniones aceptores de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, y similares, incluyendo mezclas y

combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones también se pueden emplear en la presente invención.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal, puede ser cualquier catión que permita que la sal se revierta o descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la adecuación de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de apareamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trietilamonio, tetraetilamonio, tetraetilfosfonio, H^+ , $[H(OEt)_2]^+$, y similares.

Asimismo, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en diversas proporciones, para adaptar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes aceptores de electrones, se pueden poner en contacto con el material de óxido de forma simultánea o individual, y cualquier orden que proporcione la acidez deseada del soporte activador. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos de la fuente de anión aceptor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas. Así, un ejemplo de este procedimiento por el que se prepara un soporte activador es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto de una fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla, a continuación se calcina esta primera mezcla, luego se pone en contacto esta primera mezcla calcinada con un segundo compuesto de una fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de la calcinación de dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En un procedimiento de este tipo, el primer y el segundo compuestos de una fuente de anión aceptor de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

El soporte activador de óxido sólido se puede producir mediante un procedimiento, que comprende:

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de una fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido;

El soporte activador de óxido sólido se puede producir mediante un procedimiento, que comprende:

1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto de una fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto de una fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido. Así, el soporte activador de óxido sólido algunas veces se cita simplemente como óxido sólido tratado u óxido sólido tratado químicamente.

Producir o formar el soporte activador de óxido sólido puede darse al poner en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto de una fuente de anión aceptor de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de anión aceptor de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos y de compuestos de organoboro.

Una vez que el óxido sólido haya sido tratado y secado, puede ser calcinado posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado se realiza generalmente en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de 200°C a 900°C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. En otro aspecto, la calcinación se realiza a una temperatura de 300°C a 800°C y en otro aspecto, la calcinación se realiza a una temperatura de 400°C a 700°C. En otro aspecto más, la calcinación se realiza durante un tiempo de 1 hora a 50 horas, y en otro aspecto la calcinación se realiza durante 3 horas a 20 horas. En otro aspecto adicional, la calcinación se puede llevar a cabo durante 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C.

Además, se puede usar cualquier tipo de ambiente adecuado durante la calcinación. En general, la calcinación se realiza en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En otro aspecto de la invención, el componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poros superior a 0,01 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un volumen de poros superior a 0,1 cc/g, y en otro aspecto más, superior a 1,0 cc/g. En aún otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene una superficie específica de 1 a 1.000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene una superficie específica de 100 a 800 m²/g, y en otro aspecto más, de 250 a 600 m²/g.

El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ion haluro o ion sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente se puede tratar con un ion metálico, calcinándolo a continuación para proporcionar el soporte activador en forma de un sólido en partículas. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato, denominada un agente sulfatante, una fuente de ion cloruro, denominada un agente clorante, una fuente de ion fluoruro, denominada un agente fluorante, o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. En otro aspecto, los soportes activadores ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a: alúmina bromada; alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; alúmina tratada con bisulfato; sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada; sílice-circonia fluorada; sílice-titania fluorada; alúmina fluorada-clorada; sílice-circonia sulfatada; aluminato de zinc clorado; aluminato de wolframio clorado; sílice-boria clorada; sílice tratada con fluoroborato; una arcilla intercalada tal como una montmorilonita intercalada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Asimismo, cualquiera de los soportes activadores se puede tratar opcionalmente con un ion metálico.

En un aspecto de esta invención, el soporte activador de óxido tratado comprende un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas, así, se añade una fuente de ion fluoruro al óxido mediante tratamiento con un agente de fluoración. En otro aspecto más, el ion fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes de fluoración que se pueden usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, ácido hidrófluórico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), sus análogos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio NH_4HF_2 se puede usar como el agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido se puede tratar con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de fluoración capaz de ponerse en contacto con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descritos previamente, se pueden usar agentes de fluoración orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. También se puede usar fluoruro de hidrógeno gaseoso o flúor propiamente dicho, cuando el óxido sólido es fluorado durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

Similarmente, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas, así se añade una fuente de ion cloruro al óxido mediante tratamiento con un agente de cloración. El ion cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido se puede tratar con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y de ponerse en contacto con el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes de cloración orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, algunos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro propiamente dicho también se pueden usar con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

En un aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es generalmente de 2 a 50% en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es del 3 al 25% en peso, y en otro aspecto, del 4 al 20% en peso. Si se añade el ion fluoruro o cloruro durante la calcinación, tal como cuando se calcina en presencia de CCl_4 , no hay típicamente un ion fluoruro o un ion cloruro en el óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado se puede secar mediante cualquier método conocido en la técnica que incluye, pero no se limitan a, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener un volumen de poros superior a 0,5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poros puede ser superior a 0,8 cc/g, y en otro aspecto, el volumen de poros puede ser superior a 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener una superficie específica superior a 100 m²/g. En un aspecto, la superficie específica es superior a 250 m²/g, y en otro aspecto, la superficie específica puede ser superior a 350 m²/g. En general, la sílice-alúmina de esta invención tiene un contenido de alúmina de 5 a 95%. En un aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 5 a 50%, y en otro aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 8% a 30% en peso de alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata además con un ion metálico de tal modo que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En un aspecto de esta invención, la alúmina sulfatada se forma mediante un procedimiento en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, pero no se limitan a, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. En un aspecto, este procedimiento se puede realizar formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, en donde se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es en general de 1 a 50% en peso, típicamente de 5 a 30% en peso, y más típicamente de 10 a 25% en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con el sulfato, el óxido sulfatado se puede secar mediante cualquier método conocido en la técnica que incluye, pero no se limitan a, filtración por succión seguida de evaporación, secado bajo vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de ser tratado con un componente aceptor de electrones tal como el ion haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido de esta invención se puede tratar opcionalmente con una fuente de metal, que incluye sales de metales o compuestos que contienen metales. En un aspecto de la invención, estos compuestos se pueden añadir a, o impregnar sobre, el óxido sólido en forma de disolución, y convertir posteriormente en el metal soportado después de la calcinación. En consecuencia, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede usar cinc para impregnar el óxido sólido porque proporciona una buena actividad de catalizador y a bajo coste. El óxido sólido se puede tratar con sales de metales o compuestos que contienen metales antes, después, o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión aceptor de electrones.

Asimismo, se puede usar cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método por el que se pone en contacto el óxido con una fuente de metal, típicamente una sal o un compuesto que contiene un metal, incluye, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Siguiendo cualquier método de puesta en contacto, típicamente se calcina la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones y el ion metálico. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones, y la sal metálica o compuestos que contienen un metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

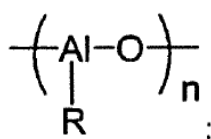
Se han dado a conocer diversos procedimientos para preparar soportes activadores de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.ºs 6.107.230. 6.165.929. 6.294.494. 6.300.271. 6.316.553. 6.355.594. 6.376.415. 6.391.816. 6.395.666. 6.524.987 y 6.548.441, describen estos métodos, cada uno de los cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad.

El cocatalizador de aluminóxano opcional

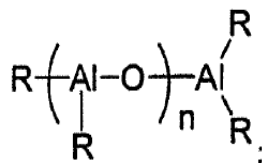
En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos un monómero olefínico o acetilénico, y al menos un soporte activador ácido, y que comprende además un cocatalizador opcional. En un aspecto, el cocatalizador opcional puede ser al menos un aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

Los aluminóxanos también se denominan poli(hidrocarbilo aluminio óxidos) o simplemente organoaluminóxanos. Los otros componentes de catalizadores se ponen en contacto típicamente con el aluminóxano en un disolvente de compuesto hidrocarbonado saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactantes, intermediarios, y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta manera, puede recogerse mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, filtración, o la composición de catalizador puede introducirse en el reactor de polimerización sin aislarse.

El compuesto de aluminóxano de esta invención es un compuesto de aluminio oligomérico, en donde el compuesto de aluminóxano puede comprender estructuras lineales, cíclicas, o estructuras en jaula, o típicamente mezclas de las tres. Los compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un entero de 3 a 10 están abarcados por esta invención. El resto (AIRO)_n mostrado a continuación también constituye la unidad de repetición en un aluminóxano lineal. Así, los aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



- 5 en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un entero de 1 a 50, también están abarcados por esta invención.

Además, los aluminóxanos también pueden tener estructuras en jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_m \text{O}_{3m}$, en donde m es 3 ó 4 y $\alpha = n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^t representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo puente; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Así, los aluminóxanos que pueden servir como cocatalizadores opcionales en esta invención se representan en general mediante fórmulas tales como (R-Al-O)_n, R(R-Al-O)_nAlR₂, y similares, en donde el grupo R es típicamente un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo en donde n típicamente representa un entero de 1 a 50. En una realización, los compuestos de aluminóxano de esta invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propil-aluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butil-aluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentil-aluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentil-aluminóxano, iso-pentil-aluminóxano, neopentilaluminóxano, o combinaciones de los mismos.

Si bien los organoaluminóxanos con diferentes tipos de grupos R son abarcados por la presente invención, el metilaluminóxano (MAO), el etilaluminóxano o el isobutilaluminóxano son cocatalizadores típicos opcionales usados en las composiciones de catalizadores de esta invención. Estos aluminóxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se denominan poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También se encuentra dentro del alcance de la invención el uso de un aluminóxano en combinación con un trialquiloaluminio, tal como se da a conocer en la patente de EE.UU. n.º. 4.794.096, que se incorpora en la presente memoria como referencia, en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxano (R-Al-O)_n y R(R-Al-O)_nAlR₂, y preferiblemente n es al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminóxano, el valor de n puede ser variable dentro de una muestra de aluminóxano, y tales combinaciones de organoaluminóxanos están comprendidas en los métodos y composiciones de la presente invención.

En la preparación de la composición de catalizador de esta invención que comprende un aluminóxano, la relación en moles del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición es usualmente de 1:10 a 100.000:1. En otro aspecto, la relación en moles del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición es usualmente de 5:1 a 15.000:1. La cantidad de aluminóxano adicional añadida a una zona de polimerización es una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 mg/L a 1.000 mg/L, de 0,1 mg/L a 100 mg/L o de 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar mediante diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de preparaciones de organoaluminóxanos se dan a conocer en las patentes de EE.UU. n.ºs 3.242.099 y 4.808.561, cada una de las cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminóxano es como sigue. El agua que se disuelve en un disolvente orgánico inerte, puede hacerse reaccionar con un compuesto de alquil aluminio tal como AlR₃ para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Si bien no se pretende estar limitado por esta afirmación, se cree que este método de síntesis puede proporcionar una mezcla de ambas especies de aluminóxano (R-Al-O)_n, lineales y cíclicas, ambas abarcadas por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de alquil aluminio tal como AlR₃ con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

El cocatalizador de organoboro opcional

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos un monómero olefínico o acetilénico, y al menos un soporte activador ácido, y comprende además un cocatalizador opcional. En un aspecto, el cocatalizador opcional puede ser al menos un aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, el compuesto de organoboro comprende compuestos de boro neutros, sales borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto de fluoroorganoboro, un compuesto de fluoroorganoborato, o una combinación de los mismos. Se puede utilizar cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato conocido en la técnica. La expresión compuestos de fluoroorganoboro tiene su significado usual que se refiere a compuestos neutros de la forma BY_3 . La expresión compuesto de fluoroorganoborato también tiene su significado usual que se refiere a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[catión]^+[BY_4]^-$, en donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, los compuestos de fluoroorganoboro y fluoroorganoborato se denominan típicamente en forma colectiva compuestos de organoboro, o por cualquier nombre que requiera el contexto.

Ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como tetraquis-(pentafluorofenil)-borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]boro, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

Aunque no se pretende estar limitado por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, forman aniones “de débil coordinación” cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se da a conocer en la patente de EE.UU. 5.919.983, que se incorpora en la presente memoria como referencia, en su totalidad.

En general, se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro en esta invención. En un aspecto, la relación en moles del compuesto de organoboro al compuesto de metaloceno en la composición es de 0,1:1 a 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como un cocatalizador para el metaloceno se encuentra en el intervalo de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metaloceno. En un aspecto, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usada como un cocatalizador para el metaloceno se encuentra en el intervalo de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metaloceno.

El cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, al menos un monómero olefínico o acetilénico, y al menos un soporte activador ácido, y además comprende un cocatalizador opcional. En un aspecto, el cocatalizador opcional puede ser al menos un aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se dan a conocer en las patentes de EE.UU. n.ºs 5.576.259 y 5.807.938, cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria como referencia, en su totalidad.

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para mejorar la actividad de la composición de catalizador. Si bien no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en un compuesto catiónico de metaloceno. De nuevo, aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no η^5 -alcadienilo tal como (X^3) o (X^4), del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de que ione el metaloceno, sustraiga un ligando (X^3) o (X^4) de manera de formar un par de iones, debilite el enlace metal-(X^3) o metal-(X^4) en el metaloceno, simplemente se coordine a un ligando (X^3) o (X^4), o cualesquiera otros mecanismos por los cuales pueda ocurrir la activación. Asimismo, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el metaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad mejorada de la composición de catalizador como un todo, en comparación con una composición de catalizador que contiene la composición de catalizador que no comprende un compuesto iónico ionizante.

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de tri(n-butil)-amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetil-fenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenil-carbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)-borato de litio, tetraquis(fenil)borato de litio,

tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluoro-fenil)borato de sodio, tetraquis(fenil) borato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis-(pentafluorofenil)borato de potasio, tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetil-fenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoro-borato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)-aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetil-fenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)-aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato trifenil-carbenio, tetraquis-(pentafluorofenil)aluminato trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluoro-fenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetraquis-(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato, litio tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluoro-fenil)aluminato de sodio, tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)-aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)-aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoro-aluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetraquis-(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)-aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio y tetrafluoroaluminato de potasio. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante no se limita a estos en la presente invención.

Preparación de la composición de catalizador

La composición de catalizador se prepara mediante un procedimiento que comprende poner en contacto un compuesto cocatalizador de organoaluminio con una olefina o un alquino durante un período de tiempo efectivo, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el soporte activador durante un período de tiempo efectivo. En un aspecto, el procedimiento de preparación del catalizador de esta invención, se puede realizar en una atmósfera inerte y bajo condiciones sustancialmente anhidras. Así, la atmósfera está sustancialmente libre de oxígeno y sustancialmente libre de agua cuando comienza la reacción, para prevenir la desactivación del catalizador. En un aspecto de esta invención, por ejemplo, 1-hexeno, trietilaluminio y un metaloceno de circonio, tal como dicloruro de *bis*(indenil)circonio o dicloruro de *bis*(ciclopentadienil)-circonio se ponen en contacto durante al menos 30 minutos, antes de poner en contacto esta mezcla con a un soporte activador de sílice-alúmina fluorada. Una vez que se pone en contacto esta mezcla con el soporte activador, esta segunda mezcla se deja en contacto durante de 1 minuto a 24 horas, típicamente de 5 minutos a 5 horas, y más típicamente de 10 minutos a 1 hora, antes de usar esta mezcla en un proceso de polimerización.

La etapa de contacto se puede llevar a cabo de diversas maneras que incluyen, pero no se limitan a, mezclamiento. Asimismo, cada uno del metaloceno, monómero y compuestos de cocatalizador de organoaluminio se pueden alimentar en un reactor separadamente, o diversas combinaciones de estos compuestos se pueden poner en contacto entre sí, antes de ponerlos en contacto posteriormente en el reactor. Alternativamente, todos los tres compuestos se pueden poner en contacto entre sí antes de introducirlos en el reactor. Típicamente, la mezcla de metaloceno, alqueno o alquino, y el compuesto de organoaluminio se dejó en contacto durante minutos a días en un reactor separado, antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador para formar la segunda mezcla. Esta etapa de puesta en contacto se lleva a cabo usualmente bajo una atmósfera inerte. Además, la etapa de puesta en contacto se puede ser llevar a cabo removiendo, agitando, con calentamiento, enfriamiento, sonicación, sacudiendo, bajo presión, a temperatura ambiente, en un solvente inerte (típicamente un hidrocarburo), y similares. Sin embargo, tales condiciones no son necesarias ya que la etapa de puesta en contacto se puede llevar a cabo simplemente, dejando reposar los componentes de manera sustancialmente tranquila.

En otro aspecto de esta invención, la primera mezcla se prepara poniendo en contacto en primer lugar un compuesto de organoaluminio, una olefina o un acetileno, y un compuesto de metaloceno antes de la inyección en el reactor, típicamente durante 1 minuto a 9 días, más típicamente de 1 minuto a 24 horas. Los componentes de la mezcla se ponen en contacto generalmente a una temperatura de 10°C a 200°C, típicamente de 15°C a 80°C. A continuación, esta mezcla se pone en contacto con el soporte activador ácido, típicamente un soporte activador de sílice-alúmina fluorada como se da a conocer en la presente memoria, para formar la segunda mezcla.

La segunda mezcla se prepara poniendo en contacto y mezclando el soporte activador ácido y la primera mezcla durante cualquier intervalo de tiempo y a cualquier temperatura y presión, que permita completar el contacto y la reacción entre los componentes de la segunda mezcla. Por ejemplo, esta segunda mezcla se deja usualmente en contacto durante 1 minuto a 24 horas, típicamente de 5 minutos a 5 horas, y más típicamente de 10 minutos a 1 hora, antes de usar esta mezcla en un proceso de polimerización. Una vez que el soporte activador ácido y la mezcla hayan estado en contacto durante un período de tiempo, la composición comprende un metaloceno, un compuesto de organoaluminio, una olefina o un alquino y un soporte activador ácido (típicamente sílice-alúmina fluorada). En general, el soporte activador ácido es la mayor parte, en peso, de la composición.

En un aspecto, la etapa en la que se pone en contacto la primera mezcla con el soporte activador ácido se lleva a cabo típicamente en una atmósfera inerte. Los tiempos de puesta en contacto entre el soporte activador ácido y la primera mezcla varían típicamente en un intervalo de tiempo de 0,1 horas a 24 horas, siendo más típico de 0,1 a 1 hora. La mezcla se puede calentar a una temperatura de entre 0°F (-17,7 °C) a 150°F (65,56 °C). Las temperaturas entre 40°F (4,44 °C) y 95°F (35 °C) son típicas si se calienta la mezcla. Si bien no se pretende estar limitados por la teoría, estas condiciones están pensadas para ayudar en la deposición de una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador sobre el soporte activador ácido.

En general, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura y durante un tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la primera mezcla y el soporte activador ácido, de manera que una parte de los componentes de la mezcla se inmovilice, adsorba o deposite sobre éste. Por ejemplo, en un aspecto, una composición de catalizador de esta invención se prepara poniendo en contacto 1-hexeno, trietilaluminio y un metaloceno de circonio, tal como dicloruro de *bis*(indenil)circonio o dicloruro de *bis*(ciclopentadienil)-circonio durante al menos 30 minutos, seguido de la puesta en contacto de esta primera mezcla con un soporte activador de sílice-alúmina fluorada durante al menos 10 minutos hasta una hora para formar el catalizador activo.

Se puede usar más de un metaloceno en la composición de catalizador y los métodos de la presente invención. Cuando una composición de catalizador comprende más de un metaloceno, los compuestos de metaloceno se emplean en una o más primeras mezclas. Así, estos múltiples metalocenos se pueden emplear en la misma mezcla y luego usar en la misma segunda mezcla, se pueden emplear en diferentes primeras mezclas que luego se usan para preparar la misma segunda mezcla, o se pueden emplear en diferentes primeras mezclas y diferentes segundas mezclas que luego se introducen en el reactor de polimerización.

En un aspecto, la relación en moles del compuesto de organometal o metaloceno al compuesto de organoaluminio es de 1:1 a 1:10.000, típicamente de 1:1 a 1:1.000, y más típicamente de 1:1 a 1:100. Estas relaciones en moles reflejan la relación entre el compuesto de metaloceno y la cantidad total de compuesto de organoaluminio, tanto en la primera mezcla como en la segunda mezcla.

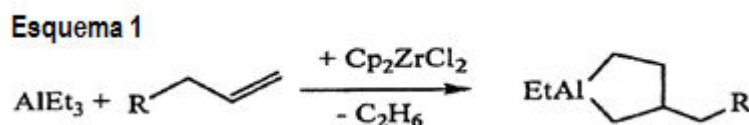
En general, la relación en moles del monómero de olefina o de alquino al compuesto de organometal o de metaloceno en la mezcla es de 1:10 a 100.000:1, típicamente de 10:1 a 1.000:1.

En otro aspecto de esta invención, la relación en peso del soporte activador ácido al compuesto de organoaluminio varía en general de 1:5 a 1.000:1, típicamente de 1:3 a 100:1, y más típicamente de 1:1 a 50:1. En un aspecto adicional de esta invención, la relación en peso del metaloceno al soporte activador ácido es típicamente de 1:1 a 1:10.000.000, más típicamente de 1:10 a 1:100.000, aún más típicamente de 1:20 a 1:1000. Estas relaciones que involucran el soporte activador ácido se basan en la cantidad de los componentes que se han añadido para formar la segunda mezcla para proporcionar la composición de catalizador.

Un aspecto de esta invención es que el aluminóxano no se requiere para formar la composición de catalizador dada a conocer en la presente memoria, una característica que permite reducir los costes de producción del polímero. En consecuencia, la presente invención usa sólo compuestos de organoaluminio del tipo AlR_3 que no activan el catalizador de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano. Adicionalmente, no se requieren costosos compuestos de borato o $MgCl_2$ para formar la composición de catalizador de esta invención, aunque se pueden usar opcionalmente aluminóxano, compuestos de borato, $MgCl_2$, o combinaciones de los mismos en algunos aspectos de esta invención. Sin embargo, otro aspecto de esta invención es el uso de cocatalizadores opcionales, que incluyen, pero no se limitan a, al menos un aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

Se cree que la mejora inesperada en la actividad catalítica observada al poner en contacto algunos componentes de catalizadores, puede estar relacionada con la formación de compuestos metallocíclicos de organoaluminio, en base a la síntesis presentada de aluminaciclo-pentanos (ACPs) según el siguiente esquema de reacción, Esquema 1, usando $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2$, $AlEt_3$, y $CH_2=CHCH_2R$ ($R = C_3H_7$, C_5H_{11} ó C_8H_{17}), en donde $\eta^5-C_5H_5 = Cp$.

Esquema 1



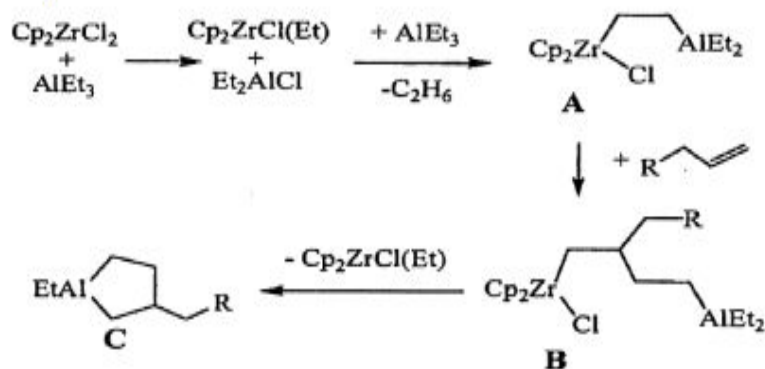
Un esquema de reacción para producir ACPs se describe en: U.M. Dzhemilev y A.G. Ibragimov, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1994**, 466, 1-4, el cual, junto con las referencias y citas mencionadas en éste, cada una de las cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad. Otros esquemas de reacción para producir ACPs se describen en Khalikov, L.M.; Parfenova, L. V.; Rusakov, S.V.; Ibragimov, A.G.; Dzhemilev, U. M. *Russian Chemical Bulletin, International Addition* **2000**, 49, (12), 2051-2058. Véase también: Negishi, E.; Kondakov, Denis, Y.; Choueiry, D.; Kasai, K.; Takahashi, T. *Journal of the American Chemical*

Society **1996**, 118, 9577-9588, cada una de las cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad. Según el Esquema 1, cuando el compuesto de metalloceno y un compuesto de organoaluminio se ponen en contacto con una olefina, se puede formar un aluminaciclopentano. Si bien no se pretende estar limitados por esta afirmación, según este esquema de reacción y esquemas de reacción análogos descritos en Dzhemilev, U. M.; Ibragimov, A. G. *Russian Chemical Reviews* **2000**, 69, (2) 121-135, cuando el compuesto de metalloceno y un compuesto de organoaluminio se ponen con un alquino, se puede formar un aluminaciclopenteno. Cabría esperar que una mezcla de una olefina y un alquino en la primera mezcla formaran un aluminaciclopentano y un aluminaciclopenteno, de una manera análoga.

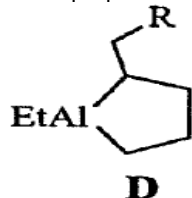
Según Khalikov, L.M.; Parfenova, L. V.; Rusakov, S.V.; Ibragimov, A.G.; Dzhemilev, U. M. *Russian Chemical Bulletin, International Addition* **2000**, 49, (12), 2051-2058, y las referencias y citas mencionadas en éste, hay varios mecanismos posibles por los que puede operar el Esquema 1, uno de los cuales se presenta en el Esquema 2. Nótese que sólo se muestra un regioisómero del intermediario **B**, que lleva al regioisómero aluminaciclopentano (ACP) **C** mostrado.

Esquema 2

Esquema 2



Sin embargo, también cabría esperar que este esquema proporcionara algunos de los aluminaciclopentanos α -



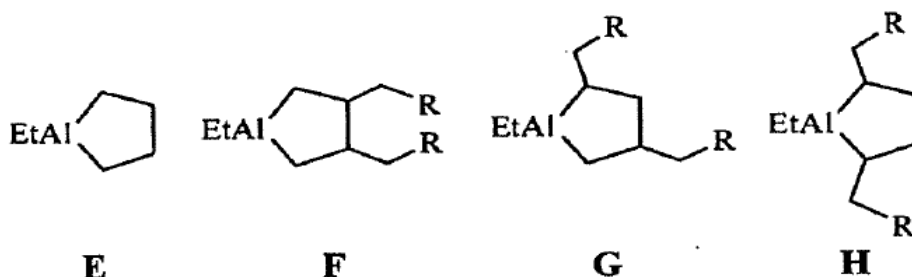
sustituídos, estructura **D**, mostrados a continuación:

Así, para cualquier compuesto particular dado a conocer en la presente memoria, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros, incluyendo todos los regioisómeros que pueden proceder de un conjunto de sustituyentes particular o de un esquema de reacción particular, como lo requiera el contexto.

Otro aspecto de esta invención es la composición de catalizador que comprende aluminaciclopentanos o metallaciclopentanos de un metalloceno, tal como un circonaciclopentano. Así, esta invención abarca una composición de catalizador que comprende un metalloceno, una olefina o un alquino, un soporte activador ácido, y un aluminaciclopentano. Esta invención también abarca una composición de catalizador que comprende un metalloceno, una olefina o un alquino, un soporte activador ácido, y un metallaciclopentano de un metalloceno.

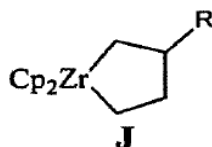
Además, si bien no se pretende estar limitados por afirmaciones teóricas, los esquemas de reacción indicados antes también pueden explicar por qué el trietilaluminio (TEA) funciona bien para formar la primera disolución, mientras que el trimetilaluminio (TMA) no. Como se indica en el Esquema 2, si el compuesto de alquil aluminio usado en la primera mezcla contiene átomos de β -hidrógeno, estos grupos alquilo pueden participar en el proceso de eliminación de β -H mostrado cuando se coordinan con el compuesto de organometal, formando de este modo el compuesto de circonio-aluminio y el circonaciclopentano y el ACP resultantes. Los grupos etilo de TEA tienen átomos de β -hidrógeno mientras que los grupos metilo de TMA no.

Si bien no se pretende estar limitados por la teoría, se cree que pueden surgir diferentes aluminaciclopentanos (ACPs) cuando dos olefinas están presentes en la disolución. Por ejemplo, si ambos $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{R}$ y $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ están presentes en la disolución, se cree que los aluminaciclopentanos adicionales análogos a **C** y **D** son accesibles en una primera disolución que contenía ambos $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{R}$ y $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (independientemente de si el etileno se introdujo o derivó de AlEt_3), lo que también podría dar lugar a los siguientes aluminaciclopentanos **E-H**, derivados de homoacoplamiento de las mismas dos olefinas en un solo sitio de metal:



Como se ilustra en el Esquema 2, estos diversos aluminaciclopentanos surgirían a partir de los circonaciclopentanos análogos.

5 En otro aspecto, esta invención abarca una composición de catalizador que comprende un metalloceno, una olefina o un alquino, un soporte activador ácido y un aluminaciclopentano. Así, la composición de catalizador de esta invención puede comprender un aluminaciclopentano (**E, F, G, H**) bien sea generado por los esquemas de reacción dados a conocer en la presente memoria, o preparado independientemente. Similarmente, esta invención también abarca una composición de catalizador que comprende un metalloceno, una olefina o un alquino, un soporte activador ácido y una especie circonacíclica.



10 Como se indica en el Esquema 2 y en las referencias citadas antes, esta especie de organometal cíclico puede ser un circonaciclopentano (**J**) de cualquier metalloceno usado en esta invención, bien sea generado por los esquemas de reacción dados a conocer antes o preparado independientemente.

15 La formación de un aluminaciclopentano después de poner en contacto un compuesto de metalloceno, un compuesto de organoaluminio y una olefina en la presente invención se controló por cromatografía de gases de los productos de hidrólisis del aluminaciclopentano, así como por evolución de gas (etano) cuando se emplea TEA como un compuesto de organoaluminio.

Utilidad de la composición de catalizador en procesos de polimerización

20 En un aspecto, la composición de catalizador de esta invención puede tener una actividad mayor que una composición de catalizador que usa los mismos componentes, pero no implica poner en contacto el metalloceno, el compuesto de organoaluminio, y un monómero de olefina o de alquino, antes del contacto con el soporte activador ácido.

25 Las polimerizaciones que usan los catalizadores de esta invención se pueden llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Estos procesos de polimerización incluyen, pero no se limitan a, polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en disolución, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos en multirreactores. Así, se puede utilizar cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir los polímeros que contienen etileno. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor agitado para un procedimiento por lotes o la reacción se puede llevar a cabo de forma continua en un reactor de recirculación o en un reactor agitado continuo.

30 Después de la activación del catalizador, se usa una composición de catalizador para homopolimerizar etileno, o copolimerizar etileno con un comonómero. En un aspecto, un método de polimerización típico es un proceso de polimerización en suspensión (también conocido como proceso para formar partículas), que es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 3.248.179, que se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad. Otros métodos de polimerización de la presente invención para los
35 procedimientos en suspensión, son los que emplean un reactor de recirculación del tipo descrito en la patente de EE.UU. n.º 3.248.179, y los utilizados en una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, en donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores, que también se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad.

40 En un aspecto, la temperatura de polimerización para esta invención puede variar de 60°C a 280°C, y en otro aspecto, la temperatura de reacción de polimerización puede variar de 70°C a 110°C.

En otro aspecto, la reacción de polimerización se produce típicamente en una atmósfera inerte, es decir, una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno y bajo condiciones sustancialmente anhidras, por lo tanto, en ausencia

de agua cuando comienza la reacción. En consecuencia, se emplea típicamente una atmósfera inerte, seca, por ejemplo, nitrógeno seco o argón seco, en el reactor de polimerización.

En otro aspecto adicional, la presión del pretratamiento puede ser cualquier presión que no termine la etapa de pretratamiento, y típicamente es una presión que es adecuada para la formación de compuestos metallacíclicos de organoaluminio, tales como aluminaciclopentanos (ACPs), después de poner en contacto el metaloceno, el compuesto de organoaluminio, y una olefina. Las presiones de pretratamiento son típicamente, pero no necesariamente, menores que las presiones de polimerización y, en general, varían desde la presión atmosférica a 100 psig (791 kilopascasles (kPa)). En un aspecto, las presiones de pretratamiento son desde la presión atmosférica a 50 psig (446 kPa).

En aún otro aspecto, la presión de la reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no termine la reacción de polimerización y conduzca típicamente a una presión mayor que las presiones de pretratamiento. En un aspecto, las presiones de polimerización pueden ser desde la presión atmosférica a 1.000 psig (7.000 kPa). En otro aspecto, las presiones de polimerización pueden ser desde 50 psig (446 kPa) a 800 psig (5.620 kPa). Además, se puede usar hidrógeno en el proceso de polimerización de esta invención para controlar el peso molecular del polímero.

Cuando se prepara un copolímero de etileno según esta invención, se introduce el comonómero en la zona de reacción en una cantidad suficiente para producir la composición de polímero deseada. Una composición de copolímero típica es en general de 0,01 a 10% en peso de comonómero, en base al peso total del monómero y del comonómero, sin embargo, esta composición de copolímero varía fuera de este intervalo dependiendo de la especificación del copolímero y la composición deseada. Por lo tanto, se puede usar cualquier cantidad de copolímero suficiente para dar la composición de polímero descrita en el copolímero producido.

Las polimerizaciones en las que se usan los catalizadores de esta invención, se pueden llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Estos procedimientos que pueden polimerizar monómeros para formar polímeros incluyen, pero no se limitan a, polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en disolución, y combinaciones de las mismas en multirreactores. Por lo tanto, se puede utilizar cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen olefinas. En un aspecto, por ejemplo, se puede utilizar un reactor agitado para un procedimiento por lotes, o la reacción se puede llevar a cabo de forma continua en un reactor de recirculación o en un reactor agitado continuo. En otro aspecto, por ejemplo, las polimerizaciones descritas en la presente se llevan a cabo usando un proceso de polimerización en suspensión en una zona de reacción de recirculación. Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos, que son líquidos bajo las condiciones de reacción. El término "diluyente" como se usa en esta descripción no significa necesariamente un material inerte, puesto que este término pretende incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir al proceso de polimerización. Ejemplos de hidrocarburos que se pueden usar como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Típicamente, se usa isobutano como el diluyente en una polimerización en suspensión. Ejemplos de esta tecnología se encuentran en las patentes de EE.UU. n.ºs 4.424.341, 4.501.885, 4.613.484, 4.737.280 y 5.597.892; cada una de las cuales se incorpora como referencia en la presente memoria, en su totalidad.

Para los propósitos de la invención, la expresión reactor de polimerización incluye cualquier reactor de polimerización o sistema de reactores de polimerización conocido en la técnica, que es capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros de la presente invención. Estos reactores pueden comprender reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de disolución, o cualquier combinación de los mismos. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales o bucles horizontales. Los reactores de disolución pueden comprender reactores de tanque agitado o de autoclave.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender al menos un sistema de alimentación de material de partida, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes de catalizadores, al menos un sistema de reactores, al menos un sistema de recuperación de polímeros o cualquier combinación adecuada de los mismos. Los reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además uno cualquiera, o una combinación de, un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclado de diluyente, o un sistema de control. Estos reactores pueden comprender tomas continuas, y reciclado directo de catalizador, diluyente y polímero. En general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímeros y el diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor por sistema o sistemas de reactores múltiples, que comprenden dos o más tipos de reactores que funcionan en paralelo o en serie. Los sistemas de reactores múltiples pueden comprender reactores conectados entre sí para realizar la polimerización, o reactores que no están conectados. El polímero se puede polimerizar en un reactor bajo un

conjunto de condiciones, y luego el polímero se puede transferir a un segundo reactor para la polimerización bajo un conjunto de condiciones diferentes.

En un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucles. Estos reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Estos bucles pueden comprender un solo bucle o una serie de bucles. Los reactores de múltiples bucles pueden comprender tanto bucles verticales como horizontales. La polimerización en suspensión se puede realizar en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y el polímero. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano e isobutano. El monómero, el disolvente, el catalizador y cualquier comonómero se alimentan de forma continua a un reactor de bucles en donde se produce la polimerización. La polimerización puede producirse a bajas temperaturas y presiones. El efluente del reactor se puede evaporar para retirar la resina sólida.

En otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Estos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados de forma continua, a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. La corriente de reciclado se puede retirar del lecho fluidizado y ser reciclada de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede retirar del reactor y se puede agregar monómero nueva aportación o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Estos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización en fase gaseosa de múltiples etapas, de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, al tiempo que se alimenta un polímero que contiene un catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

En aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden preparar polímeros por iniciación de radicales libres, o empleando los catalizadores usados típicamente para polimerización de coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde se añaden monómero de nueva aportación, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, los catalizadores y/o los componentes de catalizadores pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se entremezclan para la polimerización. El calor y la presión pueden ser empleados apropiadamente, para obtener óptimas condiciones de reacción de polimerización.

En otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución. Durante la polimerización en disolución, el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero se puede poner en contacto en la fase de vapor con el producto de reacción catalítico, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear durante la polimerización para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. La polimerización se puede efectuar de una manera por lotes o de una manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

En un aspecto adicional de la invención, el reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia, haciendo posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores, pueden ser diferentes a las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a posteriores reactores para la polimerización continuada. Estos reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero que no se limita a, reactores de bucles múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucles y de gas, una combinación de reactores de autoclave o reactores de disolución con reactores de gas o de bucles, reactores de disolución múltiples o reactores de autoclave múltiples.

Un procedimiento para producir una composición de catalizador, que comprende:

poner en contacto al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos una olefina o un alquino, durante un primer período de tiempo para formar una primera mezcla que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos una olefina o un alquino; y

poner en contacto la primera mezcla con al menos un soporte activador ácido durante un segundo período de tiempo para formar una segunda mezcla que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos una olefina o un alquino, y al menos un soporte activador ácido.

También, se pueden usar diversas combinaciones de medios de alimentación y control para cada componente respectivo dependiendo del tipo de componente, la compatibilidad química del componente, y la cantidad deseada y el caudal del componente, y también son conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, un medidor adecuado para medios de alimentación y control puede ser, pero no se limita a, un medidor de flujo másico térmico, un medidor de flujo volumétrico tal como un medidor de tipo orificio, tipo diafragma, tipo nivel, o similares.

Después de producir los polímeros, estos se pueden conformar en diversos artículos que incluyen, pero no se limitan a, recipientes domésticos, utensilios, productos de películas, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Diversos procedimientos pueden formar estos artículos. En un aspecto, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero, con el fin de proporcionar efectos particulares deseados.

Definiciones

Con el fin de definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En el caso de que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente memoria como referencia esté en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, la definición o uso proporcionado en la presente memoria es el que predomina.

El término polímero se usa en la presente memoria con el significado de homopolímeros que comprenden etileno, copolímeros de etileno y otro comonómero olefínico, o cualquier combinación de los mismos. El término polímero se usa también en la presente memoria con el significado de homopolímeros y copolímeros de acetilenos.

El término cocatalizador se usa en la presente memoria para referirse a al menos un compuesto de organoaluminio que constituye un componente de la mezcla del catalizador. Los cocatalizadores típicos son compuestos de trialkilaluminio, compuestos de dialuro de dialquilaluminio y compuestos de dihaluro de alquilaluminio. El término cocatalizador se puede usar independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que puede actuar el compuesto.

La expresión atmósfera inerte se usa en la presente memoria para referirse a cualquier tipo de atmósfera ambiente que es sustancialmente no reactiva hacia la reacción, procedimiento o material particular que la atmósfera rodea o cubre. Así, este término se usa típicamente en la presente memoria para referirse al uso de un manto de gas sustancialmente libre de oxígeno y de humedad que incluye, pero no se limita a, argón seco, nitrógeno seco, helio seco, o mezclas de los mismos, cuando cualquier precursor, componente, intermediario o producto de una reacción o procedimiento es sensible a humedad o a gases particulares. Adicionalmente, la atmósfera inerte también se usa en la presente memoria para referirse al uso de aire seco como un manto de atmósfera cuando los precursores, componentes, intermediarios o productos de la reacción o procedimientos son únicamente sensibles a la humedad y no sensibles al oxígeno. Sin embargo, la atmósfera inerte usada en la presente memoria típicamente excluye CO₂ o CO porque se espera que estos gases sean reactivos frente a la reacción particular, procedimiento o material que rodean o cubren, pese a su uso ocasional como manto de gases inertes en otros procedimientos.

El término metalloceno se usa en la presente memoria para referirse a metalloceno y a compuestos de tipo metalloceno que contienen al menos un ligando η^5 -alcadienilo, en un aspecto al menos un ligando η^5 -cicloalcadienilo, y en otro aspecto al menos un ligando η^5 -ciclopentadienilo, o sus análogos o derivados. Por lo tanto, los metallocenos de esta invención típicamente comprenden al menos un ligando ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o boratabenceno, o derivados sustituidos de los mismos. Posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, de ahí que la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprenda parcialmente ligandos saturados como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilos parcialmente saturados, fluorenilos parcialmente saturados, indenilos parcialmente saturados sustituidos, fluorenilos parcialmente saturados sustituidos, y similares. En algunos contextos, el metalloceno se puede citar simplemente como el "catalizador", al igual que el término "cocatalizador" se puede usar en la presente memoria para referirse a un compuesto de organoaluminio.

Las expresiones composición de catalizador, mezcla de catalizador y similares se usan en la presente memoria para referirse, bien a la primera mezcla o a la segunda mezcla, como el contexto lo requiera. El uso de estos términos no depende del producto real de la reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador de aluminio, el compuesto de metalloceno, el monómero de olefina o de alquino usado para preparar la primera mezcla, o las reacciones específicas del soporte activador ácido después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos composición de catalizador, mezcla de catalizador, y similares, incluyen composiciones heterogéneas y homogéneas.

El término hidrocarbilo se usa para especificar un grupo de radicales hidrocarburos que incluyen, pero no se limitan a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluyen todos los derivados sustituidos, insustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomos de los mismos.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto de sustituyentes particular. La estructura general también comprende todos los enantiómeros, diastereómeros y otros

isómeros ópticos, ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como el contexto lo requiera.

La presente invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como que imponen limitaciones al alcance de los mismos.

- 5 En los siguientes ejemplos, a menos de que se especifique otra cosa, las síntesis y preparados descritos en los mimos se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón. Los disolventes se adquirieron de fuentes comerciales y se secaron típicamente sobre alúmina activada antes de usar. A menos que se especifique otra cosa, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.

Ejemplo 1

10 *Preparación de un soporte activador ácido de sílice-alúmina fluorado*

La sílice-alúmina usada para preparar el soporte activador ácido de sílice-alúmina fluorado en este ejemplo se obtuvo de W.R. Grace como Grado MS13-110, con 13% de alúmina, un volumen de poros de 1,2 cc/g y una superficie específica de 400 m²/g. Este material se fluoró mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución que contenía bifluoruro de amonio, en una cantidad suficiente para igualar 10% en peso del peso de la sílice-alúmina. A continuación, este material impregnado se secó en un horno de vacío durante 8 horas a 100°C. Las muestras de sílice-alúmina así fluoradas se calcinaron luego como sigue. Se colocaron 10 gramos de la alúmina en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas (4,4 cm) provisto de un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras la sílice estaba soportada en el disco, se sopló aire seco a través del disco a la velocidad lineal de 1,6 a 1,8 pies cúbicos por hora estándar (0,76 a 0,85 litros por minuto). Se usó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a una velocidad de 400 °C por hora hasta una temperatura final de 450 °C. A esta temperatura, se dejó fluidizar la sílice-alúmina durante tres horas en el aire seco. Después de esto, se recogió la sílice-alúmina y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Ejemplo 2

25 *Preparación de una composición de catalizador y comparación de su actividad de polimerización con una composición de catalizador estándar*

La presente invención se sometió a ensayo en un estudio comparativo de una composición de catalizador que comprende catalizador dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, trietilaluminio (TEA), monómero (etileno) y comonómero (1-hexeno), y un soporte activador ácido (sílice-alúmina fluorada), ambos con y sin la etapa previa de contacto con el metaloceno, el TEA y el 1-hexeno. Los resultados obtenidos en este estudio se proporcionan en la Tabla 1, usando un soporte activador ácido de sílice alúmina fluorada.

Se preparó una disolución madre de 45 mg de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio en 45 mL de tolueno desgasificado, seco, para los experimentos de la Tabla 1. El Ejemplo control 2A de la Tabla 1, representa los datos de polimerización obtenidos de la puesta en contacto casi simultánea de 5 mL de la disolución madre de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, 200 mg de sílice-alúmina fluorada, 1 mL de 15% en peso de trietilaluminio (TEA) en heptano, 20 g de comonómero (1-hexeno) y monómero (etileno), sin contacto previo extendido de cualquiera de los componentes de catalizador.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor autoclave de 1 galón (3,785 L) como sigue. Bajo una purga de isobutano, se cargaron en el autoclave 5 mL de la disolución madre de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, seguido inmediatamente de 200 mg de soporte activador. Se cerró herméticamente el reactor autoclave y se agregaron 2 litros de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno y 1 mL de 15% en peso de trietilaluminio (TEA) en heptano. Se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm a medida que se calentaba el reactor a 90 °C durante un periodo de 2 minutos. La presión total se llevó a 550 psig (3.890 kPa) con etileno. Se alimentó etileno al reactor según requerimiento, para mantener la presión a 550 psig (3.890 kPa). Después de 1 h, se detuvieron el agitador y el calentamiento y el reactor se despresurizó rápidamente. A continuación, se abrió el reactor autoclave y el polietileno sólido se retiró físicamente. Los valores de la actividad proporcionados en el Ejemplo 2A de la Tabla 1, proporcionan una línea de base de la actividad del catalizador y del activador para fines de comparación.

El Ejemplo 2B de la Tabla 1, demuestra que el contacto del dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio con 1-hexeno y TEA antes de cargarlos en el autoclave, produjo un catalizador que presentó mayor actividad que la del Ejemplo 2A. Así, se trataron 5 mL de la disolución madre de metaloceno con 2 mL de 1-hexeno y 1 mL de TEA al 15% en peso en heptanos. Se agitó esta disolución durante 30 minutos antes de cargarla en el autoclave. A continuación, se cargó esta disolución contactada en el autoclave de 1 galón (3,785 L) inmediatamente seguida de 200 mg del soporte activador. Luego, se cerró herméticamente el autoclave y se añadieron rápidamente al reactor 2 L de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno. Se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm mientras el reactor se calentó a 90°C durante un periodo de 2 minutos. La presión total se llevó a 550 psig (3.890 kPa) con etileno. Así, la segunda mezcla, que contenía la disolución contactada previamente y el soporte activador, se dejó en contacto durante un período de 2 minutos antes de introducir el etileno. El etileno se alimentó al reactor según requerimiento para

mantener la presión a 550 psig (3.890 kPa). Después de 53 minutos, se detuvieron el agitador y el calentamiento, y se despresurizó rápidamente el reactor. A continuación, se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido. El reactor no tenía sustancialmente ninguna presencia de escamas en la pared, revestimiento u otras formas de contaminación después de la reacción.

Tabla 1. Resultados de la polimerización relacionados con el tiempo de contacto de Cp_2ZrCl_2 con TEA y 1-hexeno							
Ejemplo	Tiempo de contacto (min)	Peso del soporte activador (mg)	Peso del catalizador (mg)	Tiempo de ejecución (min)	Polímero sólido (g)	Actividad del catalizador (g/g/h)	Actividad del soporte activador (g/g/h)
2A	0	200	5	60	328,1	65.618	1.640
2B	30	200	5	53	517,9	117.260	2.932

5

Ejemplo 3

Comparación de la actividad de polimerización de las composiciones de catalizadores preparadas variando los componentes

En los ejemplos 3A-3D presentados en la Tabla 2, se trató opcionalmente 1 mL de una disolución madre de tolueno 1 mg/1 mL de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, en varias combinaciones, con 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso, 2 mL de 1-hexeno y 200 mg de un soporte activador de sílice-alúmina fluorado durante 30 minutos, antes de introducir esta mezcla en el autoclave de polimerización. La disolución madre se preparó bajo una atmósfera de nitrógeno, disolviendo 45 mg de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio en 45 mL de tolueno seco. Se realizaron las polimerizaciones durante 60 minutos en isobutano a 90 °C, 550 psig (3.890 kPa) de etileno, con 20 gramos de 1-hexeno. Un "Sí" o "No" en la Tabla 2 indica la presencia o ausencia de estos reactivos, respectivamente, en la mezcla en el período de 30 minutos antes de la introducción en el autoclave.

En el Ejemplo 3A, se trató 1 mL de una disolución madre de tolueno 1 mg/1 mL de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, tanto con 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso en heptano como con 2 mL de 1-hexeno, bajo una atmósfera de nitrógeno. Esta primera composición de mezcla que contenía estos tres reactivos, se agitó durante 30 minutos antes de cargarla en el autoclave. A continuación, se cargó esta primera disolución en el autoclave de 1 galón (3,785 L) seguida inmediatamente de 200 mg del soporte activador. Luego, se cerró herméticamente el autoclave y se agregaron rápidamente al reactor 2 L de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno. La agitación se inició y se mantuvo a 700 rpm mientras el reactor se calentó a 90°C durante un período de 2 minutos. La presión total se llevó a 550 psig (3.890 kPa) con etileno. Así, la segunda mezcla, que contiene la primera disolución y el soporte activador, se dejó en contacto durante un período de 2 minutos antes de introducir el etileno. El etileno se alimentó al reactor según el requerimiento para mantener la presión a 550 psig (3890 kPa). Después de 60 minutos, se detuvieron el agitador y el calentamiento, y el reactor se despresurizó rápidamente. Luego, se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido. El reactor no tenía sustancialmente ninguna presencia de escamas en la pared, revestimientos u otras formas de contaminación después de la reacción.

En el Ejemplo 3B, se trató 1 mL de la disolución madre de tolueno 1 mg/1 mL de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio solamente con 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso en la primera mezcla. Esta primera composición de mezcla que contenía estos dos reactivos se agitó durante 30 minutos antes de cargarse en el autoclave. A continuación, se cargó esta disolución en el autoclave de 1 galón (3,785 L) seguida inmediatamente de 200 mg del soporte activador. Luego, se cerró herméticamente el autoclave y se agregaron rápidamente al reactor 2 L de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno. Se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm mientras el reactor se calentó a 90 °C durante un período de 2 minutos. La presión total se llevó a 550 psig (3.890 kPa) con etileno. Así, la segunda mezcla, que contenía la disolución y el soporte activador, se dejó en contacto durante un período de 2 minutos antes de introducir el etileno. El etileno se alimentó en el reactor según requerimiento para mantener la presión a 550 psig (3.890 kPa). Después de 60 minutos, se detuvieron el agitador y el calentamiento, y el reactor se despresurizó rápidamente. Luego se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido. El reactor no tenía sustancialmente ninguna presencia de escamas en la pared, revestimientos u otras formas de contaminación después de la reacción. Este ejemplo presentó una menor actividad que la del Ejemplo 3A.

En el ejemplo 3C, se trató 1 mL de la disolución madre de tolueno 1 mg/1 mL de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio solamente con 2 mL de 1-hexeno en la mezcla. Esta composición de mezcla que contenía estos dos reactivos se agitó durante 30 minutos, antes de cargarse en el autoclave. A continuación, se cargó esta disolución en el autoclave de 1 galón (3,785 L) seguida inmediatamente de 200 mg del soporte activador. Luego, se cerró herméticamente el autoclave y se agregaron rápidamente 2 L de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno y 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso. Se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm mientras el reactor se calentó a 90 °C durante un período de 2 minutos. La presión total se llevó a 550 psig (3.890 kPa) con etileno. Así, la segunda mezcla, que contenía la disolución y el soporte activador, se dejó en contacto durante un período de 2 minutos antes de introducir el etileno. El etileno se alimentó en el reactor según requerimiento para mantener la presión a 550 psig (3.890 kPa). Después de 60 minutos, se detuvieron el agitador y el calentamiento y se despresurizó rápidamente el reactor. Luego se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido. El reactor no tenía sustancialmente ninguna presencia de escamas en la pared, revestimientos u otras formas de contaminación después de la reacción. Este ejemplo presentó menor actividad que la del Ejemplo 3A.

En el ejemplo 3D, se trató 1 mL de la disolución madre de tolueno 1 mg/1 mL de dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio con 2 mL de 1-hexeno y 200 mg del soporte activador en la primera mezcla. Esta primera composición de mezcla que contenía estos tres reactivos se agitó durante 30 minutos antes de ser cargada en el autoclave. A continuación, se cargó esta suspensión en el autoclave de 1 galón (3,785 L) seguida inmediatamente de 200 mg del soporte activador. Luego, se cerró herméticamente el autoclave y se agregaron rápidamente 2 L de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno y 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso. Se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm mientras el reactor se calentó a 90 °C durante un período de 2 minutos. La presión total se llevó a 550 psig (3890 kPa) con etileno. Así, la segunda mezcla, que contenía la disolución y el soporte activador, se dejó en contacto durante un período de 2 minutos antes de introducir el etileno. El etileno se alimentó en el reactor según requerimiento para mantener la presión a 550 psig (3.890 kPa). Después de 60 minutos, se detuvieron el agitador y el calentamiento y el reactor fue rápidamente despresurizado. Luego se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido. El reactor no tenía sustancialmente ninguna presencia de escamas en la pared, revestimientos u otras formas de contaminación después de la reacción. Este ejemplo presentó una menor actividad que la del Ejemplo 3A.

Tabla 2. Resultados de la polimerización relacionados con los componentes presentes en la mezcla que contenía Cp_2ZrCl_2

Ejemplo	Composición de la mezcla			PE sólido (g)	Actividad del catalizador (g/g/h)	Actividad del soporte activador (g/g/h)
	TEA	1-hexeno	Soporte activador			
3A	sí	sí	no	309,3	309.300	1.547
3B	sí	no	no	235,9	235.900	1.180
3C	no	sí	no	177,6	177.600	888
3D	no	sí	sí	115,6	115.600	578

Estos experimentos demuestran la mayor actividad para contactar el metaloceno tanto con 1-hexeno como con TEA en ausencia del soporte activador.

Ejemplo 4

Actividad de catalizadores derivados de diversas composiciones de catalizadores y estudio de la presencia del soporte activador en la composición de catalizador

Los experimentos 4A y 4B presentados en la Tabla 3, proporcionan una comparación de composiciones de catalizadores que comprenden el catalizador de metaloceno, dicloruro de bis(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)-etan-1,2-diilcirconio (IV), trietilaluminio (TEA), monómero (etileno) y comonómero (1-hexeno) y soporte activador de sílice-alúmina fluorado. Se trató una disolución madre de 1 mg de metaloceno/1 mL de tolueno (6 mL) opcionalmente con 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso, 2 mL de 1-hexeno y 200 mg de soporte activador de sílice-alúmina fluorada durante 45 minutos antes de la introducción en el autoclave de polimerización, según los resultados en la Tabla 3. Así, una entrada de "sí" o "no" en la Tabla 3 indica la presencia de estos reactivos en una etapa de contacto de 45 minutos con el metaloceno, antes de la introducción de la primera mezcla en el autoclave. Las polimerizaciones se realizaron durante 60 minutos en isobutano a 80 °C, 450 psig (3.200 kPa) de etileno, con 20 gramos de 1-hexeno.

En el Ejemplo 4A, bajo una atmósfera de nitrógeno, se trataron 6 mL de una disolución madre de tolueno 1 mg/1 mL de metaloceno de dicloruro de bis(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)-etan-1,2-diilcirconio (IV) con 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso en heptano y 2 mL de 1-hexeno. Esta composición de mezcla que contenía estos tres reactivos se agitó durante 45 minutos antes de ser cargada en el autoclave. A continuación, se cargó esta disolución en el autoclave de 1 galón (3,785 L) seguida inmediatamente de 200 mg del soporte activador. Luego, se cerró herméticamente el autoclave y se agregaron rápidamente al reactor 2 L de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno. Se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm mientras el reactor se calentó a 80 °C durante un período de 2 minutos. La presión total se llevó a 450 psig (3.200 kPa) con etileno. Así, la segunda mezcla, que contenía la disolución y el soporte activador, se dejó en contacto durante un período de 2 minutos antes de introducir el etileno. El etileno se alimentó al reactor según requerimiento para mantener la presión a 450 psig (3.200 kPa). Después de 60 minutos, se detuvieron el agitador y el calentamiento y el reactor se despresurizó rápidamente. Luego se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido.

Tabla 3. Resultados de la polimerización relacionados con los componentes y las condiciones

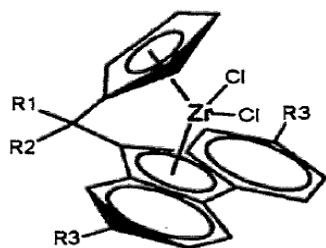
Ejemplo	Composición de la mezcla			PE sólido (g)	Actividad del catalizador (g/g/h)	Actividad del soporte activador (g/g/h)
	TEA	1-hexeno	Soporte activador			
4A	sí	sí	no	74,3	12.383	743
4B	sí	sí	sí	31,8	5.300	318

En el ejemplo comparativo 4B, el soporte activador de sílice-alúmina fluorado estaba presente en la mezcla junto con el catalizador metaloceno de dicloruro de bis(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)-etan-1,2-diilcirconio (IV), trietilaluminio (TEA) y comonómero de hexano. Así, se prepararon 6 mL de una disolución madre de tolueno 1 mg/1 mL de metaloceno como suspensión con 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso en heptano, 2 mL de 1-hexeno y 200 mg del soporte activador. Esta mezcla que contenía los cuatro componentes del catalizador se agitó durante 45 minutos antes de ser cargada en un autoclave. Luego, se cerró herméticamente el autoclave y se agregaron rápidamente al reactor 2 L de isobutano, junto con 20 g de 1-hexeno. Se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm mientras se calentó el reactor a 80 °C durante un período de 2 minutos. La presión total se llevó a 450 psig (3.200 kPa) con etileno. El etileno se alimentó al reactor según requerimiento para mantener la presión a 450 psig (3.200 kPa). Después de 60 minutos, se detuvieron el agitador y el calentamiento y el reactor se despresurizó rápidamente. Luego se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido. Como indica la Tabla 3, el ejemplo de catalizador 4B presentó una menor actividad catalizadora que la del Ejemplo de catalizador 4A.

Ejemplo 5

Preparación de diversas composiciones de catalizadores y comparación de sus actividades de polimerización

Los experimentos presentados en la Tabla 4 proporcionan una comparación de composiciones de catalizadores que comprenden el catalizador de metaloceno, el dicloruro de $[\eta^5\text{-ciclopentadienil-}\eta^5\text{-(9-fluorenil)hex-1-eno}]$ circonio, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, el trietilaluminio (TEA), el monómero (etileno) y el comonómero (1-hexeno) y el soporte activador de sílice-alúmina fluorado, con y sin la etapa de contacto con el metaloceno, el TEA y el 1-hexeno. El catalizador de metaloceno en este ejemplo, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-(}\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$, tiene la siguiente estructura:



en donde R1 es metilo, R2 es butenilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) y R3 es H.

El Ejemplo 5A representa un ensayo catalítico estándar, que se obtuvo como sigue. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadieron a un tubo de Diels-Alder 2 mL de 1-hexeno, 2 mL de una disolución de catalizador preparada a partir de dicloruro de $[\eta^5\text{-ciclopentadienil-}\eta^5\text{-(9-fluorenil)hex-1-eno}]$ zirconio, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, en tolueno (2 mg/mL) y 1 mL de trietilaluminio al 15% en peso en disolución de heptano. Esta disolución se añadió inmediatamente a 250 mg de soporte activador. Así, el Ejemplo 5A de la Tabla 4 representa los resultados de la polimerización obtenidos de la puesta en contacto casi simultánea de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, TEA, 1-hexeno, y el soporte activador de sílice-alúmina fluorada, sin contactar el *ansa*-metaloceno, el trietilaluminio (TEA) y el 1-hexeno, y por lo tanto, proporciona una línea de base para fines de comparación con los Ejemplos 5B y 5C.

El Ejemplo 5B representa un ensayo catalítico obtenido de la misma manera que el ensayo estándar del Ejemplo 5A, excepto que el Ejemplo 5B incluía una etapa de contacto de 0,25 horas para el metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, el TEA y el 1-hexeno, antes de la puesta en contacto de esta mezcla con el soporte activador de sílice-alúmina fluorado.

El Ejemplo 5C representa un ensayo catalítico obtenido de la misma manera que el ensayo estándar del Ejemplo 5A, excepto que el Ejemplo 5C no incluía el contacto del metaloceno, el TEA y el 1-hexeno antes, pero en cambio incluía una etapa de 0,50 horas en la que todos los componentes, a saber, el metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, el TEA, el 1-hexeno y el soporte activador de sílice-alúmina fluorado se pusieron en contacto antes de añadir esta mezcla al reactor. Este ejemplo demuestra que se obtuvo un aumento de la actividad del metaloceno, el TEA y el hexano, antes del contacto con el soporte activador, mientras que cuando todos los reactantes se pusieron en contacto antes de iniciar el ensayo de polimerización, se observó una disminución de la actividad.

El Ejemplo 5D se preparó como sigue. Se colocó el catalizador de metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (24 mg) en un tubo de Diels-Alder y se mantuvo en la oscuridad cubriendo el tubo con papel de aluminio. Se añadió una muestra de 12 mL de heptano seco (pero no hexeno) y se agitó esta mezcla mientras se añadían 2 mL de trietilaluminio al 15% en peso en heptano. Esta suspensión se agitó en la oscuridad a temperatura ambiente durante 17 horas, para proporcionar una disolución de color amarillo claro. Esta muestra se mantuvo en la oscuridad hasta su uso. El Ejemplo 5D incluía una etapa de contacto de 0,25 horas para 2 mL de esta disolución, 1 mL de TEA al 15% en peso, y el soporte activador de sílice-alúmina fluorado antes de su adición al reactor. El Ejemplo 5D proporciona una línea de base para la comparación de los Ejemplos 5E y 5F.

El Ejemplo 5E se preparó como sigue. Se colocó el catalizador de metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (24 mg) en un tubo de Diels-Alder y se mantuvo en la oscuridad cubriendo el tubo con un papel de aluminio. Se agregó una muestra de 12 mL de 1-hexeno y esta mezcla se agitó mientras se añadían 2 mL de trietilaluminio al 15% en peso en heptano. Esta suspensión se agitó en la oscuridad a temperatura ambiente durante 17 horas, para proporcionar una disolución de color amarillo oscuro en la cual se disolvió todo el catalizador. Esta muestra se mantuvo en la oscuridad hasta su uso. Este ejemplo incluía una etapa de contacto de 0,25 horas para 2 mL de esta disolución, 1 mL de TEA al 15% en peso, y el soporte activador de sílice-alúmina fluorado antes de la adición al reactor.

El Ejemplo 5F se preparó como sigue. Se colocó el catalizador de metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (10 mg) en un tubo de Diels-Alder, al cual se añadieron 20 mL de 1-hexeno y 2 mL de trietilaluminio al 15% en peso en heptano. Esta mezcla se mantuvo en la oscuridad y el tubo de Diels-Alder se colocó en un baño ultrasónico y se aplicó ultrasonido durante 10 minutos. Se obtuvo una disolución de color amarillo oscuro en la cual se disolvió todo el catalizador. Esta muestra se mantuvo en la oscuridad hasta su uso. Este ejemplo incluía una etapa de contacto de 0,25 horas para 4 mL de esta disolución, 1 mL de TEA al 15% en peso, y el soporte activador de sílice-alúmina fluorado antes de la adición al reactor. Los Ejemplos 5E y 5F muestran que se obtuvo un gran aumento de la actividad del contacto con el metaloceno, el TEA y el 1-hexeno en comparación con el Ejemplo 5D, en donde se excluyó el 1-hexeno.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo como sigue. Después de cualquiera de las etapas de contacto para una muestra particular, se añadió una suspensión de catalizador (que comprendía metaloceno, organoaluminio, olefina y soporte activador) a un autoclave de 1 galón (3,785 L) bajo una purga de isobutano. Se cerró herméticamente el autoclave, se añadieron 2 litros de isobutano, y se inició la agitación y se mantuvo a 700 rpm. El

reactor se calentó rápidamente a 80°C durante un período de 2 minutos. Se introdujo una muestra de 25 g de 1-hexeno en el reactor, y la presión total se llevó a 450 psig (3.200 kPa) con etileno. El etileno se alimentó al reactor según requerimiento para mantener la presión a 450 psig (3.200 kPa) durante 1 hora. A continuación, se detuvieron el agitador y el calentamiento y se despresurizó rápidamente el reactor. Luego se abrió el autoclave y se retiró físicamente el polietileno sólido.

Tabla 4. Datos de polimerización relacionados con los componentes y las condiciones								
Ejemplo	Tiempo de Contacto A (horas) ¹	Tiempo de contacto B (horas) ²	Tiempo de ensayo (min)	Peso del catalizador (g)	Polímero sólido (g)	Productividad (g/g)	Actividad del catalizador (g/g/h)	Actividad del soporte activador (g/g/h)
5A	0	- 0	65	0,004	96,6	24.150	22.292	357
5B	0,25	0	49 ³	0,004	94,5	23.625	28.929	463
5C	0	0,5	64	0,004	46,6	11.650	10.922	175
5D	17 ⁴	0,25 ⁴	60	0,0034	80,6	23.706	23.706	322
5E	17 ⁵	0,25	60	0,0034	319,7	94.029	94.029	1.279
5F	0,17 ⁶	0,25	65	0,0018	294,7	151.128	151.128	1.088

¹ El tiempo de contacto A, se define como el tiempo de contacto del metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, el trietilaluminio (TEA) y el 1-hexeno, que forman la primera mezcla .

² El tiempo de contacto B, se define como el tiempo de contacto entre los cuatro componentes, el metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, el trietilaluminio (TEA), el 1-hexeno y el soporte activador de sílice-alúmina fluorado. Esto también representa el tiempo de contacto entre la primera mezcla y el soporte activador de sílice-alúmina fluorado.

³ Puesto que la velocidad de polimerización disminuía al final del ensayo de 49 minutos, la actividad (g/g/h) extrapolada a una base por hora constituye una sobreestimación de la actividad.

⁴ Ni la primera mezcla ni la segunda mezcla contenía monómero de olefina. Así, la primera mezcla contenía el metaloceno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, el trietilaluminio (TEA) y el heptano, pero no 1-hexeno. La segunda mezcla contenía la primera mezcla, trietilaluminio (TEA) adicional y sílice-alúmina fluorada.

⁵ Mezcla mantenida en la oscuridad.

⁶ Mezcla con tratamiento ultrasónico mientras se mantenía en la oscuridad.

En la Tabla 4, la productividad es el g de polímero/g de catalizador producido durante ese ensayo, la actividad del catalizador es el g de polímero/g de catalizador/unidad de tiempo, y es una mejor comparación entre ensayos, y la actividad del soporte activador es el g de polímero/g de soporte activador/unidad de tiempo.

Ejemplo 6

Producción a mayor escala de resina de polietileno usando la composición de catalizador

En este ejemplo, el catalizador de metalloceno pretratado de la presente invención se usó en la producción experimental de resina de polietileno de 0,931 de densidad (intervalo de especificación de 0,930 a 0,933) para demostrar la capacidad del sistema de catalizadores, para producir polímero de polietileno en producción a mayor escala.

- 5 Los polímeros de etileno se prepararon en un proceso continuo de formación de partículas (también conocido como proceso de suspensión) poniendo en contacto un catalizador con un monómero y, opcionalmente, uno o más comonómeros de α -olefina, tales como 1-hexeno. Por lo tanto, el medio y la temperatura se seleccionan de tal modo que el copolímero se produce como partículas sólidas y se recupera en esa forma. El etileno que había sido secado sobre alúmina activada y/o tamices moleculares se usó como el monómero. El isobutano que había sido
10 desgasificado por fraccionamiento y secado sobre alúmina y/o tamices moleculares se usó como el diluyente.

- El reactor fue un reactor de bucle de tubería de diámetro interior de 22,5 pulgadas (57,15 cm) de líquido que tenía un volumen de 27.000 galones (102.206,124 L). Se usó isobutano líquido como el diluyente, y la presión del reactor fue de 600 psig (4.240 kPa). El reactor de bucles estaba provisto de una toma continua (CTO) y una toma de producto de brazo de decantación (PTO), que se podían hacer funcionar en combinación. La descarga de la suspensión del
15 polímero e isobutano junto con el etileno sin reaccionar y 1-hexeno del reactor, se realizó a través de una línea flash calentada en un tanque flash de baja presión y a través de una columna de purga para retirar los hidrocarburos residuales. Para evitar la formación de estática en el reactor, se agregó una pequeña cantidad (<5 ppm de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como Stadis 450.

- El sistema de catalizadores comprendía los siguientes componentes. El metalloceno dicloruro de bis(indenil)circonio ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{)}_2\text{ZrCl}_2$, el diluyente 1-hexeno y el trietilaluminio (TEA) se pusieron en contacto durante un período de 9 días en un primer recipiente de premezclado, antes de introducirlos en un segundo recipiente de "premezclado". Después de este tiempo, la mezcla de metalloceno-olefina-TEA que constituía una alimentación, el soporte activador
20 preparado en suspensión en isobutano que constituía una segunda alimentación y el trietilaluminio (TEA) adicional en isobutano que constituía una tercera alimentación, se introdujeron en el segundo recipiente de "premezclado" para formar la segunda mezcla, según esta invención, antes de la introducción en el reactor de bucles. Una vez introducidos en este segundo recipiente de premezclado para formar la segunda mezcla, se agitó esta mezcla con un tiempo de residencia de aproximadamente 28 minutos, antes de la introducción en el reactor de bucles.

- La concentración del metalloceno dicloruro de bis(indenil)circonio fue de aproximadamente 1 parte por millón de la concentración del reactor. El TEA total añadido fue de aproximadamente 10 partes por millón de la concentración del reactor. Se deshidrató el componente de soporte activador sólido en un lecho fluidizado a una temperatura de 950 °F (510°C) a 1.000 °F (537,8°C), luego se cargó al recipiente dosificador de catalizador convencional usado para el catalizador de cromo y se dosificó a través de un alimentador de 35 ó 49 cc en el segundo recipiente de
30 premezclado.

- Las condiciones del reactor típicas y aproximadas para esta ejecución experimental fueron: temperatura del reactor 190°F (87,78°C), 5,5 al 7,0% en peso de etileno, medido en el gas de descarga de la cámara flash de baja presión a través de cromatografía de gases en línea, 3,5 al 4,5% en peso de 1-hexeno medido en el gas de descarga de la cámara flash de baja presión a través de cromatografía de gases en línea, sin hidrógeno y sólidos del reactor hasta 38% en peso.
35

- El reactor se hizo funcionar para tener un tiempo de residencia de 45 minutos a 1,5 horas. En las condiciones de estado estacionario, la velocidad de alimentación del isobutano fue de 30.000 libras (13.607,77 kg) a 36.000 libras (16.329,33 kg) por hora, la velocidad de alimentación de etileno fue de 30.000 libras (13.607,77 kg) a 34.000 libras (15.422,14 kg) por hora, y la velocidad de alimentación de 1-hexeno se varió para controlar la densidad del producto de polímero. La concentración de etileno en el diluyente fue de 5 a 7% en peso. Las concentraciones de catalizador en el reactor podían ser de tal modo que el contenido del sistema de catalizadores varió de 0,001 a 1% en peso, en base al peso del contenido del reactor. El polímero se retiró del reactor a una velocidad de 33.000 libras (14.968,55 kg) a 37.000 libras (16.782,92 kg) por hora y se recuperó en una cámara flash.
40
45

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto al menos un monómero de olefina y una composición de catalizador bajo condiciones de polimerización para producir un polímero, en donde la composición de catalizador comprende:

- 5 al menos un metaloceno;
al menos una olefina o un alquino;
al menos un soporte activador ácido; y

al menos un compuesto de organoaluminio, al menos un aluminaciclopentano o al menos un metalaciclopentano de un metaloceno, en donde el soporte activador incluye el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión aceptor de electrones, y en donde el metaloceno, la olefina o el alquino y el compuesto de organoaluminio se ponen en contacto durante un período de tiempo para formar una mezcla antes de poner en contacto la mezcla con el soporte activador ácido, o en donde la composición que comprende al menos un aluminaciclopentano o al menos un metalaciclopentano de un metaloceno, y el metaloceno, la olefina o el alquino se ponen en contacto durante un período de tiempo para formar una mezcla antes de poner en contacto la mezcla con el soporte activador ácido.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el soporte activador ácido comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

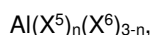
20 el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el soporte activador ácido comprende alúmina bromada, alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; alúmina fosfatada; sílice-alúmina bromada; sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada; sílice-circonia fluorada; sílice-titania fluorada; sílice-circonia sulfatada; sílice-boria fluorada, o cualquier combinación de los mismos.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la olefina o el alquino comprende un compuesto que tiene de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono o al menos un triple enlace carbono-carbono.

30 **5.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la olefina o el alquino comprende 1-hexeno.

6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto de organoaluminio con la siguiente fórmula:

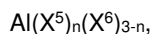


35 en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de disobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos.

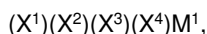
40 **8.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el compuesto de organoaluminio comprende un aluminaciclopentano, un aluminaciclopentadieno, o un aluminaciclopenteno o cualquier combinación de los mismos.

9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición de catalizador comprende además un compuesto de organoaluminio, que se ha puesto en contacto con la mezcla, con la siguiente fórmula:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

50 **10.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el metaloceno comprende un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en donde M^1 es titanio, circonio o hafnio;

en donde (X^1) es independientemente ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, boratabenceno, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido o boratabenceno sustituido;

- 5 en donde cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, el fluorenilo sustituido o el boratabenceno sustituido de (X^1) es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los
10 mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

en donde al menos un sustituyente en (X^1) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ;

- en donde (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un
15 grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro;

- en donde (X^2) es independientemente un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, un grupo fluorenilo, un grupo boratabenceno, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo
20 carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro;

- en donde cada sustituyente en el (X^2) sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo
25 nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

en donde al menos un sustituyente en (X^2) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) .

- 30 **11.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el metalloceno comprende un compuesto de metalloceno que comprende:

dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio;

dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio;

1,2-etanodiilbis(n^5 -1-indenil)di-*n*-butoxihafnio;

- 35 1,2-etanodiilbis(n^5 -1-indenil)dimetilcirconio;

dicloruro de 3,3-pentanodiilbis(n^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio;

dicloruro de metilfenilsililbis(n^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio;

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

dicloruro de bis(1-*n*-butil-3-metil-ciclopentadienil)circonio;

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

dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)circonio;

dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio;

dicloruro de dimetilsililbis(n^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio;

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

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

cloruro de indenil dietoxi titanio (IV);

- dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadieniltitanio;
- dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio;
- dicloruro de bis(indenil)circonio;
- dicloruro de metiloctilsililbis(9-fluorenil)circonio;
- 5 dicloruro de bis(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)-etan-1,2-diil)circonio (IV);
- trifluorometilsulfonato de bis-[1-(N,N-diisopropilamino)-boratabenceno]-hidrurocirconio;
- dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio;
- dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)-circonio;
- dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio;
- 10 dicloruro de metil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)circonio;
- dicloruro de fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio;
- dicloruro de fenil-3-butenilmetiliden (η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)circonio;
- dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio;
- dicloruro de fenil-4-pentenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -2,7-di-*t*-butil-9-fluorenil)-circonio.
- 15 **12.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde un monómero de olefina es etileno y, opcionalmente, en donde un comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una combinación de los mismos.
- 13.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la relación en moles del metaloceno al compuesto de organoaluminio es de 1:1 a 1:10.000; o
- 20 la relación en moles de la olefina o el alquino al metaloceno en la mezcla es de 1:10 a 100.000:1; o
- la relación en peso del metaloceno al soporte activador ácido es de 1:1 a 1:1.000.000.
- 14.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde un monómero de olefina es etileno y en donde un comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una combinación de los mismos; el metaloceno comprende:
- 25 dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio;
- dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio;
- bis(*n*-butilciclopentadienil)bis(*t*-butilamido)hafnio;
- dicloruro de bis(1-*n*-butil-3-metil-ciclopentadienil)-circonio;
- dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)circonio;
- 30 cloruro de indenil dietoxi titanio (IV);
- dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio;
- dicloruro de bis(indenil) circonio;
- trifluorometilsulfonato de bis-[1-(N,N-diisopropilamino)-boratabenceno]hidrurocirconio;
- el compuesto de organoaluminio comprende:
- 35 trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de disobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos;
- la olefina o el alquino comprende 1-hexeno; y
- el soporte activador ácido comprende alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; o cualquier combinación de los mismos.

15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la composición de catalizador se produce mediante un procedimiento que comprende:

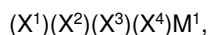
poner en contacto al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio y al menos una olefina o un alquino durante un primer período de tiempo para formar una primera mezcla precontactada que comprende al menos un metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio precontactado y al menos una olefina o un alquino precontactados; y

poner en contacto la primera mezcla precontactada con al menos un soporte activador ácido durante un segundo período de tiempo para formar una segunda mezcla poscontactada que comprende al menos un metaloceno poscontactado, al menos un compuesto de organoaluminio poscontactado, al menos una olefina o un alquino poscontactados, y al menos un soporte activador ácido poscontactado.

16. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde el metaloceno, el compuesto de organoaluminio, y la olefina o el alquino se precontactan durante un primer período de tiempo de 1 minuto a 9 días, en la mezcla precontactada, o en donde la mezcla precontactada y el soporte activador ácido se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo de 1 minuto a 24 horas en la mezcla poscontactada.

17. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde un monómero de olefina es etileno y, opcionalmente, en donde un comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una combinación de los mismos;

el metaloceno comprende un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en donde M^1 es titanio, circonio o hafnio;

en donde (X^1) es independientemente ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, boratabenceno, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido o boratabenceno sustituido;

en donde cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, el fluorenilo sustituido o el boratabenceno sustituido de (X^1) es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

en donde al menos un sustituyente en (X^1) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) .

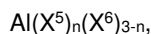
en donde (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro;

en donde (X^2) es independientemente un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, un grupo fluorenilo, un grupo boratabenceno, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro;

en donde cada sustituyente en el (X^2) sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

en donde al menos un sustituyente en (X^2) es opcionalmente un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ;

el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto de organoaluminio con la siguiente fórmula:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de estos de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive;

la olefina o el alquino comprende un compuesto que tiene de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono o al menos un enlace triple carbono-carbono; y

en donde el soporte activador ácido comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones,

en donde:

- 5 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

18. La composición de catalizador según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.