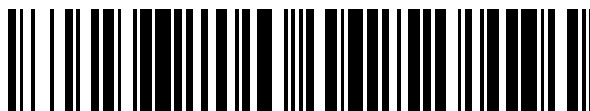


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 434**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2007** **E 07842600 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015** **EP 2099833**

54 Título: **Activadores de catalizadores, procesos para hacer los mismos, y uso de los mismos en catalizadores y polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

20.09.2006 US 846065 P

14.12.2006 US 869967 P

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

04.03.2016

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)

451 FLORIDA STREET

BATON ROUGE, LA 70801-1765, US

72 Inventor/es:

LUO, LUBIN y

DIEFENBACH, STEVEN P.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 562 434 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

Activadores de catalizadores, procesos para hacer los mismos, y uso de los mismos en catalizadores y polimerización de olefinas.

Antecedentes

- 5 Los compuestos alquilaluminio parcialmente hidrolizados conocidos como aluminóxanos (AO) se utilizan para activar metales de transición para la actividad de polimerización de olefinas. Un tal compuesto, metilaluminóxano (MAO), es un cocatalizador/activador de aluminio escogido en la industria. Se ha dedicado esfuerzo considerable a mejorar la efectividad de los sistemas catalizadores basados en el uso de aluminóxanos, hidroxialuminóxanos, o aluminóxanos modificados para la polimerización de olefinas. Patentes y publicaciones representativas en el campo del uso del aluminóxano incluyen las siguientes: patente de los Estados Unidos No. No. 5,324,800 de Welborn et al.; Patente de los Estados Unidos No. 4,752,597 de Turner; Patente de los Estados Unidos Nos. 4,960,878 y 5,041,584 de Crapo et al.; WO 96102580 de Dall'occo, et al.; EP 0 277 003 y EP 0 277 004 de Turner; Hlatky, Turner, y Eckman, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 2728-2729; Hlatky y Upton, *Macromolecules*, 1996, 29, 8019-8020. Patente de los Estados Unidos No. 5,153,157 de Hlatky y Turner; Patente de los Estados Unidos No. 5,198,401 de Turner, Hlatky, y Eckman; Brintzinger, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1143-1170; y similares. Se divulgan composiciones de hidroxialuminóxano en las patentes de los Estados Unidos Nos. 6,562,991, 6,555,494, 6,492,292, 6,462,212, y 6,160,145. A pesar de los avances tecnológicos, muchos activadores de catalizadores de polimerización basados en aluminóxanos carecen aún de la actividad y/o estabilidad térmica necesaria para aplicabilidad comercial, requieren una carga de aluminio inaceptablemente alta comercialmente, y son costosas (especialmente MAO), y tienen otros impedimentos para la implementación comercial.

- La patente de los Estados Unidos No. 5,384,299 describe sistemas catalizadores zwitteriónicos preparados por protólisis a partir de dialquil-metalocenos y aniones borato. La WO 91/09882 describe catalizadores de metaloceno catiónicos soportados con base en el anión borato antes mencionado, en donde el sistema catalizador es formado por aplicación de un compuesto dialquil-metaloceno y un ácido de Bronsted, compuesto de amonio cuaternario que tiene un anión no coordinante, tetrakis(pentafluoroborato), a un soporte inorgánico. El soporte es modificado previamente por medio de un compuesto trialquilaluminio. Una desventaja de este método de aplicación a un soporte es que solamente una parte pequeña de metaloceno usado es inmovilizada por fisiosorción última sobre el material de soporte; y, así, el metaloceno es propenso a desprenderse de la superficie de soporte, lo cual finalmente lleva a la contaminación del reactor.
- 30 La WO 96/04319 describe un sistema catalizador en el cual el anión activador borato está enlazado de manera covalente al material de soporte directamente a través de un átomo de oxígeno del soporte de óxido de metal. Sin embargo, tal sistema catalizador tiene baja actividad de polimerización frente a los estándares comerciales. Otra desventaja de tal sistema catalizador está descrita por Basset et al. (*J. Am. Chem. Soc.*, 128(2006)9361). Basset et al. describe rutas de desactivación de catalizadores para tales aniones activadores borato unidos covalentemente (a través de un átomo de oxígeno del óxido metálico, sílica, soporte), así como una ruta de desactivación que involucra la reacción de los cuatro anillos siloxano miembros del soporte de sílica (formados por calcinación de la sílica hasta y por encima de 600°C). Las rutas de desactivación descritas en las publicaciones muestran las limitaciones de los aniones activadores de borato enlazados covalentemente a un átomo de oxígeno del portador de óxido metálico y adicionalmente, la importancia de controlar las estructuras dentro del portador de óxido metálico como resultado de la calcinación. Adicionalmente la WO 01/90112 divulga un sistema cocatalizador que consiste de al menos un compuesto halohidrocarbilo divalente, compuestos de aluminio o magnesio poliméricos que están soportados opcionalmente sobre un portador como sílica. Un ejemplo es un aminoloxano (por ejemplo, MAO).

Así, hay necesidad de composiciones activadoras que sean estables a las rutas de desactivación y que exhiban alta actividad sostenible para polimerizaciones de olefinas comerciales.

45 La invención

- Esta invención satisface las necesidades antes descritas proveyendo composiciones que comprenden: a) un catión ácido de Bronsted $[Q_mH]^+$, en donde H es un protón, m es 1 o 2, cada Q es una base de Lewis, y cada base Q de Lewis puede ser la misma que, o diferente de, cualquier otra base Q de Lewis; y b) anión aluminato unido químicamente a al menos un portador que contiene al menos dos grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno, en donde cada uno de una mayoría de átomos de aluminio en el anión aluminato está enlazado químicamente a al menos dos átomos de oxígeno sobre dichos grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno sobre la superficie del portador que forma centros de quelantes de aluminio. También se proveen composiciones tales donde el portador contiene al menos dos grupos hidroxilo y en donde una mayor parte de los grupos hidroxilo están en forma enlazada por hidrógeno. Tales composiciones pueden ser derivadas de al menos: a) portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo; b) compuesto de organoaluminio; c) la base Q_m de Lewis; y d) ácido de Bronsted. Así, esta invención provee composiciones activadoras que comprenden al menos un catión ácido de Bronsted y al menos un anión

aluminato enlazado covalentemente a un portador de óxido metálico calcinado a baja temperatura a través de dos oxígenos quelantes.

- 5 La base de Lewis y el ácido de Bronsted forman al menos un ácido de Bronsted iónico. Se derivan composiciones preferidas a partir de al menos: a) un compuesto derivado de un portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo y un compuesto de organoaluminio de manera tal que la relación de (mmol de OH sobre el portador) / (g del portador) a (mmol de compuesto de organoaluminio) / (g de portador) va de 1.80:1 a 2.20:1; b) base de Lewis; y c) ácido de Bronsted. Composiciones preferidas son derivadas de al menos: a) portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo; b) compuesto de organoaluminio; y c) ácido de Bronsted iónico derivado de amina y al menos dos equivalentes de fenol por equivalente de la amina. Esta invención también provee composiciones tales que son
10 adecuadas para activar un componente metálico de transición alquilado por protonación.

- Como será familiar para los experimentados en el arte, los términos tales como "combinados" y "combinar" tal como se utilizan aquí significan que los componentes que son "combinados" o que uno está en "combinación" son puestos en un contenedor uno con otro. De la misma manera una "combinación" de componentes significa que los componentes han sido puestos juntos en un contenedor. Esta invención también provee composiciones y métodos
15 tales en donde la composición es una composición activadora. También, tal como se usa aquí, el término "mayoría" significa más de aproximadamente setenta por ciento.

Figuras

La invención será mejor entendida por referencia a las figuras en las cuales:

La figura 1a es un espectro de ^1H RMN de un material cristalino IBA en C_6D_6 , tal como se describe aquí;

- 20 La figura 1b es un espectro de ^{19}F RMN de un material cristalino IBA en C_6D_6 , tal como se describe aquí;

La figura 1c es una gráfica ORTEP de un material cristalino IBA tal como se describe aquí;

La figura 2 es un espectro de IR obtenido a partir de sílica tratada con TEA después del tratamiento con IBA; y

La figura 3 es un espectro de IR obtenido a partir del catalizador final derivado de la reacción de un metaloceno alquilado con sílica tratada con TEA después del tratamiento con IBA.

25 Portadores/Soportes

- Portadores que tienen al menos dos grupos hidroxilos enlazados a través de hidrógeno, por ejemplo, al menos un par de grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno, útiles en composiciones, de acuerdo con esta invención comprenden portadores inorgánicos o portadores orgánicos. Tales portadores son no calcinados o calcinados a baja temperatura. Tal como se utiliza aquí, un portador "no calcinado" es un portador que no ha sido sometido a propósito
30 a un tratamiento de calcinación, y un portador "calcinado a baja temperatura" es un portador que ha sido calcinado a una temperatura de hasta 400°C , o de 100°C a 400°C , o a 200°C . El tiempo de calcinación puede ser de 1 a 24 horas. Adicionalmente, la calcinación puede llevarse a cabo en cualquier atmósfera, como por ejemplo, en una atmósfera de aire o un gas inerte tal como nitrógeno, o bajo un vacío. Hemos observado que tales portadores no calcinados o calcinados a baja temperatura, por ejemplo, sílicas, tienen una concentración incrementada de grupos
35 hidroxilo unidos por hidrógeno y una cantidad despreciable de anillos siloxano pensionados. Véase también M. E. Bartram et al., J. Phys. Chem., 1991, Vol. 95, pp. 4453 - 4463.

- Puede utilizarse como mezcla una pluralidad de portadores. Un portador de esta invención puede ser poroso y tener un volumen de microporo de no menos de 0.1 ml/g de sílica, o no menos de 0.3 ml/g. Un portador de esta invención puede tener un volumen de microporo de 1.6 ml/g de sílica. El diámetro de partícula promedio del portador puede
40 ser de 5 micrómetros a 1000 micrómetros, o desde 10 micrómetros a 500 micrómetros.

- Una sílica útil en esta invención es porosa y tiene un área superficial en el rango de $10\text{ m}^2/\text{g}$ de sílica a $1000\text{ m}^2/\text{g}$ de sílica, incluyendo el rango de $10\text{ m}^2/\text{g}$ de sílica a $700\text{ m}^2/\text{g}$ de sílica, un volumen total de poro en el rango que va de 0.1 ml/g de sílica a 4.0 ml/g de sílica, y un diámetro de partícula promedio en el rango que va de 10 micrómetros a 500 micrómetros. Una sílica útil en esta invención puede tener un área superficial en el rango de $50\text{ m}^2/\text{g}$ hasta 500
45 m^2/g , un volumen de poro en el rango que va de 0.5 ml/g a 3.5 ml/g, y un diámetro de partícula promedio en el rango que va de 15 micrómetros a 150 micrómetros. Una sílica útil puede tener un área superficial en el rango que va de $200\text{ m}^2/\text{g}$ hasta $350\text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro en el rango que va de 1.0 ml/g a 2.0 ml/g, y un diámetro de partícula promedio en el rango que va de 10 micrómetros a 110 micrómetros.

- Un diámetro de poro promedio de un portador de dióxido de silicio poroso típico útil en esta invención, está en el rango que va de 1 nm (10 angstroms) a 100 nm (1000 angstroms), o de 5 nm (50 angstroms) a 50 nm (500 angstroms), o de 17.5 nm (175 angstroms), a 35 nm (350 angstroms). Un contenido típico de grupos hidroxilo en portadores de esta invención va de 2.5 mmol OH/g de sílica a 4.0 mmol OH/g de sílica, según se determina por titulación con trietilaluminio. La mayor parte de estos grupos OH activos reaccionan rápidamente con el trietilamonio para producir etano, y esta reacción puede ser utilizada para cuantificar la concentración de grupos OH activos sobre una sílica particular. Un contenido típico de grupos hidroxilo va de 0.10 mmol OH/g de sílica a 10 mmol OH/g de sílica, o 1.0 mmol OH/g de sílica a 5.0 mmol OH/g de sílica, o de 2.5 mmol OH/g de sílica a 4.0 mmol OH/g de sílica.
- 10 Portadores inorgánicos de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyendo óxidos orgánicos, compuestos de magnesio y minerales de arcilla. Los óxidos inorgánicos pueden comprender sílica, alúmina, sílica alúmina, magnesia, titania, zirconia, y arcillas. Óxidos inorgánicos de ejemplo útiles en esta invención incluyen, sin limitación SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 y óxidos dobles de los mismos, por ejemplo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$. Compuestos de magnesio de ejemplo útiles en esta invención
- 15 incluyen MgCl_2 parcialmente hidrolizado, y $\text{MgCl}(\text{OEt})$. Minerales de arcilla de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen caolín, bentonita, arcilla kibushi, arcilla geyloam, alofano, hisingerita, pirofilita, talco, micas, montmorillonitas, vermiculita, cloritas, paligorskita, kaolinita, nacrita, dickita, y haloisita.

- Portadores orgánicos de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen polímero acrílico, polímero de estireno, polímero de etileno, y polímero de propileno. Polímeros acrílicos de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen derivados de polímeros de monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y metacrilonitrilo, cuyos derivados tienen al menos dos grupos hidroxilo unidos por hidrógeno, y copolímeros de los monómeros y compuestos polimerizables por entrecruzamiento que tienen al menos dos enlaces insaturados. Polímeros de estireno de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen derivados de polímeros de monómeros de estireno tales como estireno, viniltolueno y etilvinilbenceno, cuyos derivados tienen al menos dos grupos hidroxilo unidos por hidrógeno y copolímeros de los monómeros y compuestos polimerizables por entrecruzamiento que tienen al menos dos enlaces insaturados. Compuestos polimerizables de entrecruzamiento de ejemplo que tienen al menos dos enlaces insaturados incluyen derivados de divinilbenceno, trivinilbenceno, diviniltolueno, divinilcetona, ftalato de dialilo, maleato de dialilo, N,N'-metilenbisacrilamida, dimetracrilato de etilen glicol y dimetracrilato de polietilen glicol, derivados que tienen al menos dos grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno.
- 20
- 25
- 30

- Portadores orgánicos útiles en esta invención pueden tener al menos un grupo funcional polar además de los al menos dos grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno. Ejemplos de estos portadores incluyen derivados de grupo amino primario, grupo amino secundario, grupo imino, grupo amida, grupo imida, grupo hidrazida, grupo amidino, grupo hidroxilo, grupo hidroperoxi, grupo carboxilo, grupo formilo, grupo metiloxicarbonilo, grupo carbamoilo, grupo sulfo, grupo sulfino, grupo sulfeno, grupo tiol, grupo tiolcarboxilo, grupo tioformilo, grupo pirrolilo, grupo imidazolilo, grupo piperidilo, grupo indazolilo y grupo carbazolilo, cuyos derivados tienen al menos dos grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno. Cuando el portador orgánico polar originalmente tiene al menos dos grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno, el portador orgánico puede ser utilizado como tal.
- 35

Compuestos de organoaluminio

- 40 Los compuestos de organoaluminio útiles en esta invención pueden comprender $\text{AlR}_n(\text{XR}^1)_{(3-n)}$ en donde Al es aluminio; cada R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono y cada R puede ser el mismo que, o diferente de, cualquier otro R; para cada XR^1 , X es un heteroátomo y R^1 es un grupo orgánico enlazado al a través del heteroátomo y que tiene hasta 20 átomos de carbono; cada XR^1 puede ser el mismo que, o diferente de, cualquier otro XR^1 ; y n es 1, 2, o 3. Cada R puede ser un grupo alquilo de cadena recta o ramificada. Ejemplos de R incluyen grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, y neopentilo.
- 45

- Ejemplos de $\text{AlR}_n(\text{XR}^1)_{(3-n)}$ útiles en esta invención incluye trietilaluminio, triisobutilaluminio, trimetilaluminio, triocetilaluminio, diisobutilaluminio hidruro, dietilaluminio hidruro, dimetilaluminio hidruro, (2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)diisobutilaluminio, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)isobutilaluminio, (2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)dietilaluminio, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)etilaluminio, (2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)dimetilaluminio, orbis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)metilaluminio, (pentafluorofenóxido)dimetilaluminio, bis(pentafluorofenóxido)metilaluminio, (pentafluorofenóxido)dietilaluminio, bis(pentafluorofenóxido) y mezclas de los mismos. Ejemplos de heteroátomos incluyen átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de fósforo y átomo de azufre.
- 50

- 55 Compuestos de organoaluminio de esta invención pueden ser preparados por cualquier método adecuado incluyendo métodos conocidos actualmente, como será familiar para los experimentados en el arte, o métodos que pueden llegar a ser conocidos.

Bases de Lewis

Las bases de Lewis comprenden amina primaria NH_2R^2 , amina secundaria NHR^2 , o amina terciaria NR^2 , o cualquier mezcla de las mismas, en donde R^2 en cada aparición es hidrógeno o grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada R^2 puede ser el mismo que, o diferente de, cualquier otro R^2 . Por ejemplo, la base de Lewis puede comprender una variedad de aminas, incluyendo, pero no limitándose a, NMe_2Ph , $\text{NMe}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$, NEt_2Ph , $\text{NEt}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$, o una base de Lewis puede comprender una o más aminas de cadena larga tales como $\text{NMe}(\text{C}_{\text{pH}_{2\text{p}+1}})(\text{C}_{\text{mH}_{2\text{m}+1}})$, $\text{NMe}_2(\text{C}_{\text{pH}_{2\text{p}+1}})$, $\text{NEt}(\text{C}_{\text{pH}_{2\text{p}+1}})(\text{C}_{\text{mH}_{2\text{m}+1}})$, o $\text{NEt}_2(\text{C}_{\text{pH}_{2\text{p}+1}})$, en donde p y m son seleccionados independientemente de un entero de 3 a 20. Ejemplos de aminas de cadena larga de la fórmula $\text{NMe}(\text{C}_{\text{pH}_{2\text{p}+1}})(\text{C}_{\text{mH}_{2\text{m}+1}})$ incluyen, pero no se limita a, compuestos tales como $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$, $\text{NMe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$, $\text{NMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{C}_{17}\text{H}_{35})$, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$, y $\text{NMe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{C}_{16}\text{H}_{37})$. Por ejemplo, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$ es típicamente la especie principal en una composición de aminas de cadena larga comercial que usualmente comprende una mezcla de varias aminas. La base de Lewis puede comprender NMe_2Ph , $\text{NMe}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$, NEt_2Ph , $\text{NEt}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$. La base de Lewis también puede comprender fosfinas. La base de Lewis puede comprender N,-dimetilbencilamina, trimetilamina, N, N-dimetilanilina, y trietilamina.

Ácidos de Bronsted

Ácidos de Bronsted, esto es, un compuesto capaz de donar un protón, útiles en esta invención pueden comprender R^4OH , en donde R^4 es un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo extractor de electrones. El ácido de Bronsted puede ser 2,6-difluorofenol, pentafluorofenol, 4-fluorofenol, o cualquier fenol que es capaz de reaccionar con una base de Lewis para formar al menos un compuesto ácido de Bronsted iónico.

Ácidos de Bronsted Iónicos

En esta invención, la base de Lewis y el ácido Bronsted forman al menos un ácido de Bronsted iónico. Un ácido de Bronsted iónico puede ser derivado de una base de Lewis y un ácido de Bronsted de manera tal que el protón del ácido de Bronsted se transfiere a la base de Lewis. El ácido de Bronsted iónico puede tener un enlace N-H característico según se determina mediante la estructura cristalina por rayos X y mediciones de conductividad, como será familiar para los experimentados en el arte.

Preparación de composiciones de esta invención

Las composiciones de activador de acuerdo con esta invención pueden ser derivadas de al menos un portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo enlazados con hidrógeno, un compuesto de organoaluminio, base de Lewis y ácido de Bronsted. El portador puede ser combinado con el compuesto de organoaluminio para formar un primer producto, al menos una porción del primer producto puede ser combinada con un ácido de Bronsted iónico derivado de una base de Lewis y un ácido de Bronsted en cantidades suficientes y bajo condiciones suficientes para formar el ácido de Bronsted iónico. El ácido de Bronsted iónico puede ser derivado de amina y al menos dos equivalentes de fenol por equivalente de la amina. El ácido de Bronsted iónico puede ser agregado al portador tratado con organoaluminio de manera tal que forme una frecuencia de estiramiento de N-H en el espectro de IR característica de la formación del activador de ácido de Bronsted como por ejemplo, a aproximadamente 3250 cm^{-1} .

El portador puede ser combinado con el compuesto de organoaluminio para formar un primer producto, al menos una porción del primer producto puede ser combinada con el ácido de Bronsted para formar un segundo producto, y al menos una porción del segundo producto puede ser combinada con la base de Lewis. El compuesto de organoaluminio puede ser combinado con base de Lewis para formar un primer producto, al menos una porción del primer producto puede ser combinada con el portador para formar un segundo producto, y al menos una porción del segundo producto puede ser combinada con el ácido de Bronsted iónico derivado de la base de Lewis y el ácido de Bronsted en cantidades suficientes y bajo condiciones suficientes para formar el ácido de Bronsted iónico.

En esta invención, cada uno de una mayoría de compuestos de organoaluminio puede reaccionar con el portador de tal manera que puede formarse un centro de aluminio quelante con los dos átomos de oxígeno (como los donantes quelantes) sobre un par de grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno sobre la superficie del portador. Esta invención provee así que el portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo enlazados por hidrógeno y el compuesto de organoaluminio pueden ser combinados en cantidades tales que la relación de (mmol de OH en el portador) / (g de portador) a (mmol de compuesto de organoaluminio) / (g de portador) va de 1.80:1 a 2.20:1, o 1.85:1 a 2.05:1, o 2:1. Grupos OH inertes bajo la superficie no se consideran como reactivos. Por lo tanto, el contenido de OH debería ser determinado mediante un método químico, por ejemplo, titulación del organoaluminio u organomagnesio, no mediante un método físico, por ejemplo, la pérdida de peso por calentamiento.

La combinación puede ser llevada a cabo en una atmósfera de gas inerte; a una temperatura de -80°C a 200°C , o de 0°C a 120°C ; el tiempo de combinación puede ser de 1 minuto a 36 horas, o de 10 minutos a 24 horas. El solvente usado para preparar la composición de activador puede comprender un solvente alifático o un solvente aromático,

cualquiera de los cuales es inerte al portador, el compuesto de organoaluminio, la base de Lewis, el ácido de Bronsted y el ácido de Bronsted iónico. Tratamientos de ejemplo, después de la terminación de la operación de combinación incluyen filtración del sobrenadante, seguida por lavado con un solvente inerte y evaporación del solvente bajo presión reducida o influjo de gas inerte, pero estos tratamientos no son requeridos. La composición activadora resultante puede ser usada para polimerización en cualquier estado adecuado, incluyendo polvo fluido, seco o semiseco, y puede utilizarse para polimerización en el estado de estar suspendido en un solvente inerte. La combinación de portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo unidos a través de hidrógeno con un compuesto de organoaluminio puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y en un tiempo de combinación de 15 minutos a 48 horas, o de 15 minutos a 6 horas; la combinación resultante puede ser utilizada como tal o es calentada subsecuentemente a una temperatura de 40°C hasta 120°C. Alternativamente, la combinación del portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo unidos con hidrógeno con un compuesto de organoaluminio puede llevarse a cabo a una temperatura que va de 40°C a 120°C en un tiempo de combinación de 15 minutos a 6 horas. Al menos una porción del producto resultante es combinada con ácido de Bronsted iónico, el cual es derivado separadamente de la base de Lewis y ácido de Bronsted, por ejemplo, de amina y al menos dos equivalentes de fenol por equivalente de la amina.

El compuesto de trialkilaluminio puede ser combinado con fenol, como BHT o pentafluorofenol, para formar un primer producto, el cual puede ser combinado entonces con un portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo y amina unidos con hidrógeno, tales como N, N-dimetilbencilamina, trimetilamina, N, N-dimetilanilina, y/o trietilamina, todo de forma que la composición activadora comprende al menos dos equivalentes de fenol por equivalente de la amina.

La cantidad de átomos de aluminio de producto, por ejemplo, componente sólido obtenido combinando el portador calcinado a baja temperatura y el compuesto trialkilaluminio pueden ser no menor de 0.1 mmol de aluminio por átomo, o menos de 1 mmol de aluminio por digamos 1 g en el componente sólido en el estado seco. Cuando se obtiene un componente sólido combinando portador calcinado a baja temperatura y un compuesto de trialkilaluminio se combina con un compuesto iónico que tiene al menos un protón activo, la relación molar del protón activo al átomo de aluminio del compuesto de trialkilaluminio en el componente sólido puede ser de 0.02 a 1, o de 0.05 a 0.5, o de 0.1 a 0.3.

Catalizadores para polimerización de olefinas

Las composiciones activadoras de esta invención son útiles en catalizadores para polimerización de olefinas. La composición del activador de acuerdo con esta invención y el componente de metal de transición pueden ser agregados cada uno independientemente, incluso sustancialmente de manera simultánea, al monómero para catalizar la polimerización. La composición activadora y el componente de metal de transición pueden ser combinados para formar producto y al menos una porción de producto puede ser agregada al monómero para catalizar la polimerización. La relación de protones activos de la composición de activador al átomo de metal de transición del metal de transición del componente de metal de transición puede ser 0.1 a 4, o 0.5 a 2, o casi 1.

La composición activadora es adecuada para activar el componente de metal de transición mediante acidez de Bronsted, esto es, protonando el componente de metal de transición alquilado. La composición activadora también es adecuada para activar el componente de metal de transición por acidez de Lewis, esto es, aceptando al menos un par de electrones del componente de metal de transición. La cantidad de composición activadora combinada con el componente de metal de transición puede ser suficiente para permitir la activación del componente de metal de transición predominantemente por acidez Bronsted, por ejemplo, 30% o más, 70% o más o 90% o más de activación puede ocurrir debido a la acidez de Bronsted. La cantidad de composición activadora combinada con el componente de metal de transición puede ser suficiente para permitir la activación del componente de metal de transición sustancialmente por acidez de Bronsted, por ejemplo, 95% o más, o 98% o más de activación puede ocurrir debido a la acidez de Bronsted. La composición activadora puede ser combinada con el componente de metal de transición bien sea antes de combinar el monómero o mientras se combina simultáneamente con el monómero. Dada una composición activadora conocida y un componente de metal de transición conocida, una persona experimentada en el arte puede determinar la cantidad de la composición activadora para combinar con el componente de metal de transición para permitir la activación predominantemente o sustancialmente por acidez de Bronsted.

Catálisis para polimerización de olefinas- Componente de metal de transición

El componente de metal de transición puede contener un componente de metal de transición alquilado que tiene potencial de polimerización de olefinas. Por ejemplo, sin limitación, el componente de metal de transición puede comprender uno o más componentes de metal de transición de metaloceno.

El componente de metal de transición puede comprender el precursor de catalizador alquilado ML_aR_{q-a} (en donde M mayúscula representa el átomo de metal de transición en el cuarto grupo o en la Serie de los Lantánidos de la tabla periódica de los elementos (1993, IUPAC), y ejemplos de los mismos incluyen metales de transición del grupo cuarto

de la tabla periódica, tales como átomo de titanio, átomo de zirconio y átomo de hafnio y metales de transición de la Serie de los Lantánidos, tales como samario; L representa grupos que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo o un grupo que tiene al menos un heteroátomo, al menos siendo un grupo L que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, y una pluralidad de L pueden ser la misma o diferente pueden estar entrecruzadas una con otra; R representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; "a" representa un numeral que satisface la expresión $0 < a \leq q$; y q representa la valencia del átomo de metal de transición M).

En L en el componente de metal de transición, el grupo que tiene el esqueleto ciclopentadienilo puede comprender, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclopentadienilo sustituido o un grupo policíclico que tiene un esqueleto ciclopentadienilo. Ejemplos de grupos ciclopentadienilos sustituidos incluyen un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo sililo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. El grupo sililo de acuerdo con esta invención puede incluir SiMe_3 . Ejemplos de grupos policíclicos que tienen esqueleto de ciclopentadienilo incluyen grupo indenilo, y grupo fluorenilo. Ejemplos de heteroátomos del grupo que tienen al menos un heteroátomo incluyen átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de fósforo y átomo de azufre.

Grupos ciclopentadienilo sustituidos de ejemplo incluyen grupos metilciclopentadienilo, grupo etilciclopentadienilo, grupo n-propilciclopentadienilo, grupo n-butilciclopentadienilo, grupo isopropilciclopentadienilo, grupo isobutilciclopentadienilo, grupo sec-butilciclopentadienilo, grupo terbutilciclopentadienilo, grupo 1,2-dimetilciclopentadienilo, grupo tetrametilciclopentadienilo, y grupo pentametilciclopentadienilo.

Grupos policíclicos de ejemplo que tienen grupos ciclopentadienilo incluyen grupo indenilo, grupo 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, y grupo fluorenilo.

Grupos de ejemplo que tienen al menos un heteroátomo incluyen grupo metilamino, grupo tert-butilamino, grupo bencilamino, grupo metoxi, grupo tert-butoxi, grupo fenoxi, grupo pirrolilo, y grupo tiometoxi.

Uno o más grupos que tienen un esqueleto ciclopentadienilo, o uno más grupos que tienen esqueleto ciclopentadienilo y uno o más grupos que tienen al menos un heteroátomo, pueden ser entrecruzados con (i) grupo alquileo tal como etileno, y propileno; (ii) grupo alquileo sustituido tal como isopropilideno y difenilmetileno; o (iii) grupo silileno o grupo silileno sustituido tal como grupo dimetilsilileno, grupo difenilsilileno, y grupo metilsililsilileno.

R en el componente de metal de transición comprende hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de R incluyen grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono tal como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, y grupo bencilo.

Ejemplos de componente de metal de transición $\text{ML}_a \text{R}_{q-a}$, en donde M comprende zirconio, incluyen bis(ciclopentadienil)zirconiodimetilo, bis(metilciclopentadienil)zirconiodimetilo, bis(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo, bis(indenil)zirconiodimetilo, bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zirconiodimetilo, bis(fluorenil)zirconiodimetilo, etilenbis(indenil)zirconiodimetilo, dimetilsililen(ciclopentadienilfluorenil)zirconiodimetilo, difenilsililenbis(indenil)zirconiodimetilo, ciclopentadienildimetilaminozirconiodimetilo, ciclopentadienilfenoxizirconiodimetilo, dimetil(tert-butilamino)(tetrametilciclopentadienil) silanozirconiodimetilo, isopropiliden(ciclopentadienil)(3-tertbutil5metil2fenoxi)zirconiodimetilo, y dimetilsilileno (tetrametilciclopentadienil)(3-tertbutil-5-metil-2-fenoxi) zirconiodimetilo.

Componentes de metal de transición de ejemplo adicionales $\text{ML}_a \text{R}_{q-a}$ incluyen componentes en donde el zirconio es reemplazado con titanio o hafnio en los componentes de zirconio anteriores.

Otros precursores de catalizador alquilado útiles en esta invención son: *rac*-dimetilsililbis (2-metil-4-fenil-indenil) zirconio dimetil (**M1**); *rac*-dimetilsililbis(2-metil-1-indenil) zirconio dimetil (**M2**); *rac*-dimetilsililbis(2-metil-4,5-benzoindenil) zirconio dimetil (**M3**); *rac*-etilenbis(tetrahidroindenil)-zirconio dimetil (**M4**), y *rac*-etilenbis(indenil) zirconio dimetil (**M5**). Un precursor de catalizador alquilado puede ser generado *in-situ* a través de la reacción del agente de alquilación con la versión halogenada del precursor de catalizador. Por ejemplo, bis (ciclopentadienil) zirconio dicloruro puede ser tratado con triisobutilaluminio (TIBA) y luego combinado con composición activadora.

Polimerización usando Composiciones Activadoras de esta invención

Cuando se utilizan composiciones activadoras de la presente invención en polimerización, cualquier olefina o diolefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono puede ser utilizada como monómero para la polimerización. Ejemplos específicos de las mismas incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, hexadeceno-1, eicoceno-1, 4-metilpenteno-1, 5-metil-2-penteno-1, vinilciclohexano, estireno, dicitopentadieno, norborneno, y 5-etilideno-2-norborneno, pero no se limitan a esta. En la presente invención, la copolimerización puede ejecutarse usando dos o más monómeros, simultáneamente. Ejemplos específicos de los

monómeros que constituyen el copolímero incluyen etileno/una α olefina tal como etileno/propileno, etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1, etileno/propileno/buteno-1, y etileno/propileno/ 5-etilideno-2-norborneno, y propileno/buteno-1, pero no se limitan a estos.

- El método de polimerización no es limitado, y pueden utilizarse ambos métodos de polimerización en fase líquida y polimerización en fase gaseosa. Ejemplos de solventes usados para polimerización en fase líquida incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, heptano, y octano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; y haluros de hidrocarburo tales como cloruro de metileno. También es posible utilizar al menos una porción de la olefina que va a ser polimerizada como solvente. La polimerización puede llevarse a cabo en forma de lotes, en forma de semilotes o de manera continua, y la polimerización puede llevarse a cabo en dos o más etapas que difieren en las condiciones de reacción. La polimerización puede ser de -50°C a 200°C , o de 0°C a 100°C . La presión de polimerización puede ser desde presión atmosférica hasta $101.330 \times 10^5 \text{ Pa}$ (100 kg/cm^2), o desde presión atmosférica hasta $50.665 \times 10^5 \text{ Pa}$ (50 kg/cm^2). El tiempo de polimerización apropiado puede ser determinado por medios conocidos para los experimentados en el arte de acuerdo con el polímero olefínico deseado, y está típicamente dentro del rango de 1 minuto a 20 horas. En la presente invención, un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno, puede ser agregado para ajustar el peso molecular del polímero olefínico que se va a obtener en la polimerización.

- El compuesto de organoaluminio puede ser agregado durante la polimerización para eliminar impurezas, tales como agua. El compuesto de organoaluminio útil aquí puede comprender una variedad de compuestos de organoaluminio, incluyendo al menos un compuesto de organoaluminio actualmente conocido, por ejemplo, el compuesto $\text{R}^3\text{c AlY}_3\text{-c}$ (en donde R^3 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Y representa un átomo de hidrógeno y/o átomos de halógeno; y "c" representa un entero de 0 a 3). Ejemplos específicos de R^3 incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, y grupo n-hexilo. Ejemplos específicos del átomo de halógeno para Y incluyen átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo. Ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio $\text{R}^3\text{c AlY}_3\text{-c}$ incluyen trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, trisobutilaluminio, y tri-n-hexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio tal como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, y cloruro de di-n-hexilaluminio; dicloruros de alquilaluminio tales como dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, y dicloruro de n-hexilaluminio; e hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, e hidruro de di-n-hexilaluminio.

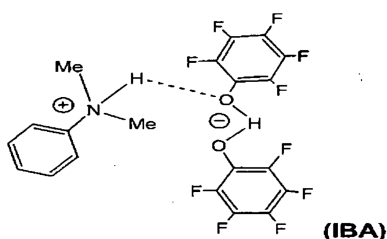
Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los principios de esta invención.

Ejemplo 1. Formación de IBA y Determinación de la Estructura

1.1 Preparación de ácido de Bronsted iónico (IBA)

- En una caja seca, se mezclaron 0.189 g (1.03 mmol) de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (pentafluorofenol) se mezclaron con aproximadamente 2 g de isohexano en un contenedor. Se pesaron aproximadamente 0.125 g (1.02 mmol) de NMe_2Ph (N, N-dimetilanilina) en un vial de 4 mL de aproximadamente 1 g de isohexano. La solución de NMe_2Ph fue agregada entonces a la solución de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ y se dejó reposar. Se formó material cristalino después de aproximadamente 2 minutos. Después de unas pocas horas la mezcla fue filtrada, lavada con isohexano varias veces, y secada bajo vacío hasta peso constante. El material cristalino resultante fue en benceno deuterado (C_6D_6) y se analizó con espectroscopía RMN ^1H y ^{19}F para cuantificar la relación NMe_2Ph a $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ con base en un compuesto de referencia cruzada (CRC) bis (4-fluorofenil) metano, el cual muestra señales tanto de protón como de flúor en los espectros de ^1H y ^{19}F de RMN, respectivamente. Los espectros mostraron que el sólido tenía una composición de dos moles de pentafluorofenol por mol de N, N-dimetilanilina (Fig. 1a (^1H RMN) and Fig. 1 b (^{19}F RMN)). El material cristalino también fue enviado para análisis de difracción cristalina simple en rayos X, la cual confirmó tal estructura 2:1 (véase gráfica ORTEP en la figura 1c). Principales asignaciones de RMN: ^1H RMN (400MHz, 25°C , C_6D_6): IBA: δ 2.5 (s, 6H, Me), δ 4.4 (s, 2H, OH & NH); CRC: δ 3.6 (s, 2H, CH_2); ^{19}F RMN (400MHz, 25°C , C_6D_6): IBA: δ -165 (m, 4F, C_6F_5), δ -166 (m, 4F, C_6F_5), δ -170 (m, 2F, C_6F_5); CRC: δ -118 (m, 2F, F-Ph).



1.2 Prueba de Conductividad de IBA

La tabla 1 presenta una lista de la conductividad de varias muestras

Tabla 1. Resultados de conductividad obtenidos en solución en CH₃CN a temperatura ambiente.

Muestra No.	1	2	3	4
Muestra	C ₆ F ₅ OH solamente	PhNMe ₂ solamente	C ₆ F ₅ OH + PhNMe ₂ (1:1)	C ₆ F ₅ OH + 0.5 PhNMe ₂ (2:1)
Concentración (mmol/g) de fenol	1.09	1.09 ¹	1.09	1.09
Conductividad (microsegundos / cm)	314	92.9	2,217	2,049
¹ Concentración de aminas (puesto que no incluye fenol)				

5

Los incrementos en conductividad de las muestras 3 y 4 (con respecto a las de las muestras 1 y 2), confirman la formación de especies iónicas. En la muestra 3, la amina en exceso se agrega en la conductividad, pero no sustancialmente. La cantidad en exceso de amina en la muestra cargada 1:1 (muestra 3) no forma significativamente más compuesto iónico. Por lo tanto, una carga de 1:1 de los dos componentes forma solamente 0.5 equivalentes de la especie iónica con 0.5 equivalentes de amina en exceso. Los resultados de conductividad indican que la estructura básica 2 a 1 de IBA en la forma sólida permanece intacta cuando el IBA es disuelto en un solvente.

10

Ejemplo 2. Metalocenos activadores soportados derivados de IBA

2.1 Sílica tratada con organoaluminio con carga subestequiométrica basada en el contenido de OH sobre sílica

En una caja seca con atmósfera inerte, se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL con un agitador mecánico y se colocó en un baño de aceite. A temperatura ambiente, se cargó sílica Grace 952, la cual había sido calcinada a 200°C durante 4 horas (21.3 g, OH = 3.26 mmol/g de titulación de TEA, véase Ejemplo 4.2-1, OH total reactivo a TEA = 21.3 x 3.26 = 69.4 mmol) en el matraz con 91 g de tolueno. Se cargaron trietilaluminio ("TEA") (4.2 g, 36.8mmol, con base en 53 mol% de OH sobre sílica) y tolueno (12 g) a un vial de 4mL. La solución de TEA fue agregada lentamente a la suspensión en sílica. La mezcla resultante fue agitada a condiciones ambientales durante 30 minutos; luego la mezcla fue calentada a 70°C y mantenida a esa temperatura durante dos horas. La mezcla fue filtrada entonces, lavada 3 veces con 10 g de tolueno y 20 g de isohexano, y luego secada bajo vacío durante 3 horas. El rendimiento fue de 23.9 g (ICP: Al 4.15%; no se detectó protón activo por titulación de RMN-Grignard; Al: Al-Et = 1:1.17 por liberación de gas). Muestras de sílica tratada con trimetilaluminio ("TMA") y triisobutilaluminio ("TIBA") fueron preparadas con procedimientos similares y los resultados se proveen en la Tabla 2.1. El rendimiento y morfología del polímero tanto de los catalizadores de PE como PP derivados de la sílica tratada con organoaluminio que contenía hasta 1:1.2 de relación Al: Al-R (mol:mol) se proveen en la Tabla 2.2

15

20

25

Tabla 2.1 Datos analíticos para sílica tratada con organoaluminio

Para uso en el Ejemplo 2 (2.2)							
Entrada	Sílica (temperatura de calcínación °C)	OH sobre sílica (mmol de OH sobre sílica/g de sílica)	Sílica Tratada con AlR ₃			Residuo de OH ² (mmol OH/g de sílica)	Al:Al-R (mol:mol)
			AlR ₃	Carga (mmol de Al sobre AlR ₃ /g de sílica)	Encontrado ¹ (mmol Al/g sílica)		
2.1-1	Grace 952 (200)	3.2	AlEt ₃	1.73	1.73	0	1 : 1.2
2.1-2	Grace 952 (200)	3.2	AlEt ₃	1.72	1.66	0	1 : 1.1
2.1-3	Grace 952 (200)	3.2	AlMe ₃	1.73	1.68	0.028	-
2.1-4	Grace 952 (200)	3.2	Al ⁱ Bu ₃	1.70	1.45	0	1 : 1.1
2.1-5	Grace 952 (200)	3.2	AlMe ₃	1.34	1.33	0.25	-
Para uso en ejemplo 3 (Ejemplos comparativos)							
2.1-6	Grace 952 (200)	3.2	AlMe ₃	1.90	1.89	0	1:1.4
2.1-7	Grace 952 (600)	1.05	AlMe ₃	0.90	0.73	0	-
¹ Este número es calculado con base en el análisis de porcentaje de Al por ICP y convertido a partir de mmol/ (g de muestra) que aparece en la lista de la Tabla 2.2, columna de Al sobre sílica, a mmol / (g de sílica) con un factor de corrección de porcentaje de sílica en la muestra. Por ejemplo, el ejemplo 2.1 muestra que 21.3 g de sílica da como resultado 23.9 g de sílica tratada con TEA después del tratamiento con TEA. Por lo tanto, el factor de corrección es 23.9/21.3=1.12. Por lo tanto, la carga de Al de 1.54 mmol / (g de muestra) en la Tabla 2.2 Entrada 2.2-1 se convierte en 1.54x1.12 =1.73 mmol / (g de sílica) en la Tabla 2.1.							
² Contenido de OH determinado por titulación con o-MePhCH ₂ MgCl en THF (Véase ejemplo 4.1-2).							

2.2 Procedimientos de preparación de catalizadores soportados

- 5 En la caja seca, se mezclaron pentafluorofenol (0.244g, 1.32mmol), N, N-dimetilanilina (0.081 g, 0.66mmol), y 1 g de tolueno en un vial de 4mL para hacer un ácido de Bronsted iónico ("IBA"). En un vial de 20 mL, se cargó 1.05 g de sílica tratada con TEA de 2.1-1(Tabla 2.1) con 4 g de tolueno. La solución de IBA fue agregada entonces lentamente a la suspensión de sílica tratada con TEA. La mezcla resultante fue agitada entonces sobre un agitador a condiciones ambiente durante 30 minutos, luego calentada a 70°C en un baño de aceite y mantenida a esa temperatura durante 30 minutos. La mezcla fue entonces filtrada, lavada con 3 g de tolueno, y secada bajo vacío durante 30 segundos. La pasta húmeda entonces fue suspendida con tolueno (4g); y se agregó *rac*-etilenbis (indenil) zirconio dimetil (**M5**) (0.025g, 66.2 micromol). La mezcla fue agitada entonces durante 1 hora, filtrada, lavada tres veces con 3 g de tolueno y 5 g de isohexano, y luego secado bajo vacío durante 1 hora. El rendimiento fue 1.13g
- 10 (ICP: Zr: 0.46%; Al: 3.2%). Los datos del catalizador y los resultados de polimerización del propileno aparecen en la lista de la Tabla 2.2, Entrada 2.2-1. Otros catalizadores fueron preparados utilizando procedimientos similares y los datos de generación, analíticos y de rendimientos se proveen en la Tabla 2.2, Entrada 2.2-2 a 2.2-9.

Tabla 2.2 Datos analíticos de metalloceno soportado en sílica¹ y rendimiento de polietileno (PE)/polipropileno (PP)

Entrada	Metaloceno ² (PE/PP)	Activador Soportado			Catalizador Final		Productividad ^{5,6} (g/g cat/hr)
		Fuente de Soporte	Al sobre Sílica (mmol/g)	Carga De IBA (mmol/g)	Al (% en peso)	Zr (% en peso)	
2.2-1	M5 (PE)	2.1-1	1.54	0.66	3.2	0.46	9,400
2.2-2	M5 (PE)	2.1-2	1.47	0.66	3.0	0.45	9,300
2.2-3	M5 (PE)	2.1-3	1.55	0.70	3.1	0.37	8,800
2.2-4	M5 (PE)	2.1-3	1.55	0.66	3.0	0.39	7,800
2.2-5	M5 (PE)	2.1-3	1.55	0.58	3.0	0.36	6,500
2.2-6	M4 (PE)	2.1-3	1.55	0.66	2.3 ³	0.46	6,400
2.2-7	M5 (PE)	2.1-5	1.33	0.71	2.8	0.52	7,500
2.2-8	M5 (PE)	2.1-4	1.28	0.41	2.9	0.41	5,600
2.2-9	M1 (PP)	2.1-4	1.28	0.41	3.0	0.45	15,200
Resultados del ejemplo 3. Ejemplos Comparativos							
3.1	M5 (PE)	2.1-7	0.9 0	0.66	1.28	0.27	0
3.2	M5 (PE)	2.1-6	1.7 0	0.62	3.48	0.28	1,000 ⁴
3.3	M1 (PP)	2.1-6	1.7 0	0.62	3.62	0.28	17,000

Entrada	Metaloceno ² (PE/PP)	Activador Soportado			Catalizador Final		Productividad ^{5,6} (g/g cat/hr)
		Fuente de Soporte	Al sobre Sílica (mmol/g)	Carga De IBA (mmol/g)	Al (% en peso)	Zr (% en peso)	
¹ A partir de sílica Grace 952 calcinada a 200°C durante cuatro horas, excepto Entrada 3.3, la cual usó la misma sílica pero calcinada a 600°C durante 4 horas.							
² <i>rac</i> -etilenbis(indenil)zirconio dimetil (M5); <i>rac</i> -etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio dimetil (M4); <i>rac</i> -dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio dimetil (M1)							
³ Calentado a 100°C durante 1 hora durante el tratamiento con IBA							
⁴ Se observó seria contaminación en el reactor							
⁵ Condiciones de polimerización para PE: 2L de solvente isobutano, 320 PSI de etileno, 2 mL de TIBA al 10% en hexano como depurador, 80°C, 1 hora							
⁶ Condiciones de polimerización para PP: 2.3L de propileno, 2 mL de TIBA al 10% en hexano como depurador, 70°C, 1 hora.							

Ejemplo 3. Ejemplos comparativos

- Los ejemplos que siguen fueron utilizados para demostrar que el metaloceno M5 de marco de ligando más pequeño soportado a partir de sílica calcinada a alta temperatura (que da como resultado altos contenidos de grupos hidroxilo aislados y anillos de tensión de la superficie) y la carga de AlR₃ significativamente más alta que la relación ideal Al:OH de 1:2 (que da como resultado un contenido significativamente más alto de centros de aluminio no quelantes) da bien sea pobres productividades o pobre morfología de polímero, mientras que el metaloceno M1 de marco de ligando más grande soportado, el cual es menos sensible a las especies que envenenan la superficie del soporte, da mejor rendimiento y morfología del polímero.
- 5 3.1 Catalizador PE derivado de sílica calcinada a 600°C
- Los procedimientos de preparación de muestra fueron similares a los mostrados en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó una sílica calcinada a 600°C. Después de la calcinación a 600°C, el contenido de OH de la sílica fue significativamente menor de lo que era antes de la calcinación, y por lo tanto la carga de aluminio fue inferior después del tratamiento con el compuesto de organoaluminio.
- 15 En una caja seca, sílica tratada con AlMe₃ de la entrada 2.1-7 en la Tabla 2.1 (1.0 g) fue mezclada con tolueno (3 g) en un vial de 20 mL; el IBA hecho a partir de C₆F₅OH (0.244g) y PhNMe₂ (0.081g) en tolueno (2g) se agregó lentamente a la pasta de sílica tratada con alquilaluminio, seguido por agitación vigorosa durante 1 hora sobre un agitador. Esta mezcla fue filtrada entonces, lavada dos veces con 3 g de tolueno y secada bajo vacío durante 30 segundos. El sólido húmedo fue resuspendido con 3 g de tolueno. Se agregó *rac*-Etilenbis (indenil) Zirconio dimetil (M5) (0.024 g) y la mezcla fue agitada durante 1 hora. El color cambió de amarillo a rojo al inicio. El color rojo se desvaneció con el tiempo. Después de una hora, se hizo amarillo brillante. La mezcla fue filtrada, lavada dos veces con 3 g de tolueno y 6 g de isohexano, luego secada bajo vacío durante 1 hora. Rendimiento: 1.13g (ICP: Al: 1.28%; Zr: 0.27%). La prueba de polimerización para este material en un reactor de 4L no mostró actividad (Tabla 2.2, Entrada 3.1).
- 20 El comportamiento de activación (rojo a amarillo claro) indica que el precursor M5 del catalizador fue activado pero rápidamente interactuó con los sitios de envenenamiento de la superficie para hacerse inactivo, presumiblemente debido a la forma de estructura en anillo tensionado de envenenamiento por la calcinación a alta temperatura.
- 25 3.2 Catalizador PE derivado a partir de la sílica tratada con organoaluminio con una relación de 1:1.4 de Al:Al-R
- 30 En una caja seca, sílica tratada con AlMe₃ de la Entrada 2.1-6 en la Tabla 2.1 (1.0 g) fue mezclada con tolueno (3 g) en un vial de 20 mL; se agregó IBA lentamente a partir de C₆F₅OH (0.230 g) y PhNMe₂ (0.075 g) en tolueno (2 g) a la suspensión de sílica tratada con alquilaluminio, seguida con agitación vigorosa durante 1 hora en un agitador. La

mezcla fue filtrada entonces, lavada dos veces con 3 g de tolueno, y secada bajo vacío durante 30 segundos. El sólido 1 fue resuspendido entonces en 3 g de tolueno. Se agregó M5 (0.014 g) y la mezcla fue agitada durante 1 hora y colocada a condiciones de ambiente durante la noche. El color cambió de amarillo a rojo. La mezcla fue filtrada, lavada dos veces con 3 g de tolueno y 6 g de isohexano, luego secada bajo vacío durante 2 horas.

5 Rendimiento: 1.20 g (ICP: Al: 3.48%; Zr: 0.28%). La prueba de polimerización para este material en un reactor de 4L mostró una productividad de 1,000 g/g cat/hr con seria contaminación del reactor (Tabla 2.2, Entrada 3.2).

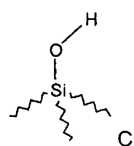
3.2 Catalizador del derivado de la sílica tratada con organoaluminio con una relación de 1:1.4 de Al:Al-R

En una caja seca, sílica tratada con AlMe_3 de la Entrada 2.1-6 en Tabla 2.1 (1.0 g) fue mezclada con tolueno (3g) en un vial de 20 mL; se agregó lentamente IBA a partir de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (0.210 g) y PhNMe_2 (0.10 g) en tolueno (2 g) a la suspensión de sílica tratada con alquilaluminio, seguida por agitación vigorosa durante 1 hora en un agitador. La mezcla fue filtrada entonces, lavada dos veces con 3 g de tolueno y secada bajo vacío durante 30 segundos. El sólido húmedo fue resuspendido entonces con 3 g de tolueno. Se agregó M1 (0.020 g) y la mezcla fue agitada durante 1 hora y colocada a temperatura ambiente durante la noche. El color cambió desde amarillo a rojo. La mezcla fue filtrada, lavada tres veces con 3 g de tolueno y 6 g de isohexano, luego secada bajo vacío durante 1 hora. Rendimiento: 1.14 g (ICP: Al: 3.62%; Zr: 0.28%). La prueba de polimerización PP para este material en un reactor de 4L mostró una productividad de 17,000g/g cat/hr con buena morfología (Tabla 2.2, Entrada 3.3).

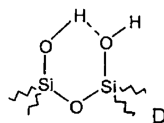
Ejemplo 4. Evidencia de la estructura quelante del aluminato ácido de Bronsted sobre sílica

4.1 Cuantificación de la relación de Al a Al-R para la sílica tratada con el intermediario de organoaluminio

Las especies de Si-OH sobre la superficie de la sílica están principalmente en forma aislada (C) y enlazada con hidrógeno (D), respectivamente, las cuales pueden ser identificadas por espectroscopía infrarroja (IR):



IR: 3750 cm^{-1} (agudo)



IR: 3680 cm^{-1} (muy ancho)

Para sílica calcinada a baja temperatura, la estructura con enlace de hidrógeno (D) es dominante (véase Bartram, et al). Cuando un par de grupos siloxi enlazados por hidrógeno reaccionan con un trialkylaluminio, se forma una estructura quelante. Una carga subestequiométrica de AlR_3 permite la formación de tal estructura. Si el AlR_3 está tan cargado que la relación Al a OH es inferior a 1:2, puede estar presente OH residual (sin reaccionar). Si el contenido de OH residual se hace significativo, puede ocurrir una desactivación del catalizador. Por lo tanto, con la consideración de que cada grupo OH aislado (C, especie menor) también consume un compuesto de organoaluminio, se utiliza una relación AlR_3 a OH ligeramente más alta de 1:2 para asegurar que no permanece OH residual. Después de la reacción de un AlR_3 (que contiene una relación 1:3 de Al:Al-R) con un par de grupos siloxi enlazados por hidrógeno sobre sílica está completa, el material resultante puede tener una relación Al:Al-R muy cercana a 1:1, por ejemplo, 1:1.1 a 1.2 (Tabla 2.1, Entradas 2.1-1, 2.1-2, y 2.1-4), debido a la pérdida de dos grupos R en cada uno de la mayor parte de los compuestos AlR_3 . La relación Al-R:Al puede ser determinada por métodos analíticos, por ejemplo, ICP para la cuantificación del contenido de Al y titulación con $\text{RMN-CF}_3\text{COOH}$ para la cuantificación del contenido de Al-Et.

4.1-1 (Método de titulación $\text{RMN-CF}_3\text{COOH}$)

Se utilizó un tubo de RMN designado especialmente consistente de una cámara superior y una tapa de TEFLON. La cámara superior está diseñada de tal manera que cuando se carga la solución de CF_3COOH en la cámara, no hay contacto entre la solución de CF_3COOH y la suspensión de sílica tratada con organoaluminio en la parte inferior del tubo de RMN. Luego el tubo es vuelto hacia arriba y hacia abajo para permitir que los dos reactivos entren en contacto y reaccionen.

En la caja seca, se pesan cantidades exactas tanto de sílica tratada con trialkylaluminio como de un estándar interno tal como 1,2-difeniletano (DPE) en la parte inferior del tubo de RMN, respectivamente. Luego se llena con un solvente deuterado tal como C_6D_6 en el tubo de RMN de tal manera que el posible espacio de cabeza es reducido para minimizar el error causado por el gas que escapa de la solución hacia el espacio de cabeza. Luego, se carga una cantidad en exceso de solución de CF_3OOH en el mismo solvente deuterado en la cámara superior. El tubo de RMN fue sellado entonces con la tapa de TEFLON. El tubo de RMN es vuelto hacia arriba y hacia abajo para permitir el contacto de los dos reactivos, seguido por agitación vigorosa durante 10 minutos y luego reposo durante 60

minutos. Durante el período de tiempo, se verifica ocasionalmente por ^1H -RMN para asegurar que no hay formación adicional de alcano (por ejemplo, para sílica tratada con TEA, etano). Con cantidades conocidas de ambos compuestos, sílica tratada con organoaluminio y la referencia interna, puede calcularse el contenido de Al-R. Este método analítico da un 95% o mejor confianza para etano e isobutano liberados de la reacción de fragmentos de Al-Et y Al-Bu sobre sílica con CF_3COOH , respectivamente.

Hemos observado que los protones activos sobre la superficie de soporte respondieron diferentemente con métodos diferentes. El volumen estérico diferente de los reactivos, y reactividades diferentes de los reactivos. Por ejemplo, el método de LOI (pérdida por ignición), un método estándar para medir la pérdida de agua sobre sílica con un proceso de calentamiento, no utiliza reactivos. Así da un número de protones activos más alto que el número obtenido a partir de métodos químicos tales como titulación con TEA, titulación de Grignard, o titulación con metaloceno alquilado (véase Ejemplo 5), presumiblemente debido al límite de accesibilidad para un agente químico a los protones activos localizados en diferentes tamaños de poro, ocultos bajo la superficie. Puesto que se utiliza un trietilaluminio (por ejemplo, TEA, TMA, o TIBA) para construir los sitios activadores sobre la sílica, el método de titulación con TEA se usa así para determinar el contenido de protones activos, los cuales se denominan OH reactivo a TEA (véase el Ejemplo 4.2-1 c).

También utilizamos un reactivo de Grignard $o\text{-MePhCH}_2\text{MgCl}$ para determinar el residuo de protones activos después del tratamiento con organoaluminio para asegurar que no hay protones reactivos de Grignard sobrantes. Esto puede evitar posible desactivación del metaloceno activado. El uso del método de titulación de Grignard se debe parcialmente a la consideración de la respuesta al tamaño de poro del reactivo de Grignard, el cual se cree que está entre TEA y los metalocenos, principalmente debido a la consideración de tanto conveniencia (procedimientos más simples que la titulación con TEA) y efectividad en costes (más barato que los metalocenos alquilados). La entrada 2.1-3 en la Tabla 2.1 muestra una sílica tratada con trimetilaluminio (TMA) de una carga subestequiométrica de TMA que aun contiene una cantidad pequeña del residuo de protones activos. Sin embargo, los catalizadores derivados de esta sílica tratada con trietilaluminio pueden todavía ser muy activos (Entradas 2.2-3, -4, -5, and -6 en la Tabla 2.2).

4.1-2 Titulación de Grignard para determinar residuos de protones activos sobre sílica tratada con organoaluminio.

En la caja seca, se pesó una cantidad exacta de sílica tratada con órgano aluminio en un vial de 20 mL con una barra de agitación. Se agregó C_6D_6 al vial de 20 mL para hacer una suspensión. El exceso de $o\text{-MePhCH}_2\text{MgCl}$ en THF, que había sido calibrado en cuanto al contenido de p -xileno (el producto de la reacción del reactivo de Grignard con protones activos), fue agregado a la pasta y se tapó el vial. La mezcla resultante fue agitada durante una hora. La diferencia entre el contenido final de p -xileno y el contenido de p -xileno calibrado es del contenido de residuos de protones activos sobre la sílica tratada con organoaluminio y puede calcularse como una unidad mmol/g. Los resultados se presentan en la lista en la Tabla 2.1.

4.2 Centro de aluminio quelante Enlazado químicamente a dos átomos de oxígeno sobre sílica.

4.2-1 Cuantificación de OH reactivo a TEA en superficie sobre sílica Grace 952 después de calcinación a 200°C

4.2-1 a Preparación de sílica tratada con TEA en exceso

Se pesó sílica Grace 952 después de calcinación a 200°C (2.50 g) en un vial de 20 mL y se mezcló con tolueno seco (5g). La suspensión fue agitada. Se pesó trietilaluminio (TEA, 1.003 g o 8.78 mmol, con base en una carga de 3.52 mmol/g de SiO_2) en un vial pequeño y se mezcló con tolueno seco (2 g). La solución de TEA fue agregada entonces lentamente a la suspensión de sílica. Después de agitar a condiciones de ambiente durante la noche, la mezcla de reacción fue filtrada, lavada dos veces con tolueno (2 g) e isohexano (4 g), y secada bajo vacío hasta peso constante. El polvo seco, de flujo libre fue de 3.2688 g (sólido A) y el peso combinado de solventes de la filtración y lavado fue de 14.057 g (Solución B).

4.2-1 b Determinación de la relación Al-Et:Al en sílica tratada con TEA

a) Determinación del contenido de Al sobre sílica tratada con TEA

El contenido de TEA en la solución B determinado por análisis cuantitativo por RMN fue de 3.48 mmol. El TEA consumido por la sílica fue $8.78 - 3.48 = 5.30$ mmol sobre 2.50 g sílica o $5.30/2.50 = 2.12$ mmol Al / (g sílica). El contenido de Al en el Sólido A determinado por ICP fue de 4.22%, correspondiente a $2688 \cdot 4.22\% / (27 \cdot 2.50) = 2.04$ mmol Al / (g de sílica). Los resultados de RMN e ICP concuerdan uno con otro.

b) Determinación del contenido de Al-Et sobre sílica tratada con TEA

El contenido de grupos Al-Et sobre sílica tratada con TEA fue cuantificado con titulación por RMN- CF_3COOH en un sistema sellado para dar 2.19 mmol de etano/ (g de sílica tratada con TEA), correspondiente a $(2.19)(3.2688)/2.50 = 2.86$ mmol etano / (g sílica).

4.2-1 c Determinación del contenido de OH sobre Sílica Calcinada a 200°C

- 5 Puesto que la sílica tratada con TEA en exceso contiene 2.04 mmol de Al / (g de sílica) y 2.86 mmol de Al-Et / (g de sílica) y todo el Al proviene del TEA, la pérdida de Al-Et debida a su reacción con OH puede ser calculada. El contenido de OH reactivo a TEA puede ser derivado entonces:

$$\text{OH reactivo a TEA} = 2.04 \times 3 - 2.86 = 3.26 \text{ mmol OH/ (g de sílica)}$$

- 10 Por lo tanto, sobre la superficie de sílica Grace 952 calcinada a 200°C, el contenido de OH reactivo a TEA es 3.26 mmol de OH / (g de sílica).

4.2-2 Cálculo de la relación Al:Al-Q

- 15 Un centro quelante de Al a dos átomos en la superficie daría una relación 1:2 Al:Al-O. En el catalizador final, por ejemplo, Entrada 2.2-1 en la Tabla 2.2, la carga de Al es 3.2% o 1.18 mmol/g. Este número se basa en el peso total de la muestra. Si se convierte en un valor basado en la sílica, es $1.18/(74\%) = 1.59$ mmol Al / (g de sílica), en donde 74% es el porcentaje de sílica en el catalizador final. Por lo tanto la relación Al:O-Al = 1.59:3.26, no es muy cercana a una relación 1:2. El mismo cálculo puede hacerse para las Entradas 2.2-2 a 2.2-9, las cuales tienen cargas de Al cercanas a 3.0 y menos de 3.2 para tener las relaciones O-Al:Al cercanas a 2:1, indicando que la mayoría de los átomos de Al están en la estructura quelante.

- 20 Los ejemplos 4.1 y 4.2 indican que la estructura de Al quelante es transportada desde la sílica tratada con organoaluminio intermedia a la composición catalizadora final.

Ejemplo 5. Evidencias de cationes ácidos de Bronsted y mecanismo de activación del ácido de Bronsted

5.1 Evidencia por espectroscopía infrarroja (IR) del catión ácido de Bronsted

- 25 El espectro de la figura 2 fue obtenido a partir de sílica tratada con TEA después del tratamiento con IBA. Claramente muestra una frecuencia de estiramiento N-H a 3250 cm^{-1} , indicando que un catión ácido de Bronsted $[\text{HNPhMe}_2]^+$ está presente.

5.2 Evidencia por espectroscopía Infrarroja (IR) de la activación del ácido de Bronsted

Espectro IR de la figura 3 obtenido del catalizador final derivado de la reacción de un metaloceno alquilado con sílica tratada con TEA después del tratamiento con IBA, en donde la frecuencia de estiramiento de N-H ha desaparecido. Este ejemplo, junto con el ejemplo 5.3 más adelante, indica un mecanismo de activación del ácido de Bronsted.

- 30 5.3 Evidencia por titulación con metano de la activación del ácido Bronsted

- 35 El método de titulación por RMN descrito en el Ejemplo 4.1 fue modificado para cuantificar la reacción de metaloceno metilado (M5) con el activador soportado (sílica tratada con TEA después del tratamiento con IBA). La parte inferior del tubo de RMN fue cargada con el activador soportado suspendido en un solvente deuterado C_6D_6 . El M5, con base en la carga de 0.45% de Zr, fue cargado en la cámara superior del tubo de RMN. Después de mezclar, el metano liberado de la reacción fue cuantificado como 0.0160 mmol versus la carga de M5 de 0.0164 mmol, indicando que más del 90% del M5 fue activado a través de la reacción con el catión del ácido de Bronsted.

- 40 Debe entenderse que los reactivos y componentes citados por su nombre o fórmula química en cualquier lugar en la especificación o reivindicaciones presentes, si se refieren al singular o al plural, son identificados tal como existen antes de ser combinados con o entrar en contacto con otra sustancia citada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro reactivo, o un solvente). No importa qué cambios, transformaciones y/o reacciones químicas, si los hay, tienen lugar en la mezcla o solución o medio de reacción resultante puesto que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner los reactivos y/o componentes especificados, juntos bajo las condiciones requeridas para el desarrollo de esta divulgación. Así los reactivos y componentes son identificados como ingredientes para ser puestos juntos en relación con la ejecución de una reacción química deseada o en la
- 45 formación de una mezcla para ser usada en la ejecución de una reacción deseada. De acuerdo con lo anterior, aunque las reivindicaciones que siguen pueden referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es"), la referencia está dirigida a la sustancia, el componente o el ingrediente tal como existen en el momento justo antes de ser puestos por primera vez en contacto, combinados, juntados o mezclados

- 5 con una o más otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente divulgación. Cualquier transformación, si la hay, que ocurra in situ a medida que la reacción es ejecutada es lo que la reivindicación pretende cubrir. Así, el hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el transcurso de poner en contacto, combinar, juntar o mezclar operaciones, si se lleva a cabo con esta divulgación y con la aplicación del sentido común y de la habilidad normal de un químico, es completamente intrascendente para un entendimiento y apreciación exacta del verdadero significado y sustancia de la divulgación y de las reivindicaciones de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

a) catión ácido de Bronsted $[Q_mH]^+$, en donde H es un protón, m es 1 o 2, cada Q es base de Lewis y cada base de Lewis Q puede ser la misma que, o diferente de, cualquier otra base de Lewis Q; y

b) anión aluminato enlazado químicamente a al menos un portador en donde cada uno de una mayoría de átomos de aluminio en el anión aluminato está enlazado químicamente a al menos dos átomos de oxígeno sobre la superficie del portador.

2. La composición de la reivindicación 1 derivada de al menos:

a) el portador que tiene al menos dos grupos hidroxilo;

b) compuesto de organoaluminio;

c) la base de Lewis Q_m ; y

d) ácido de Bronsted.

3. La composición de la reivindicación 1 o 2 en donde la mayoría de los grupos hidroxilo están en forma de enlace con hidrógeno.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el portador comprende un óxido inorgánico.

5. La composición de la reivindicación 4 en donde el óxido inorgánico comprende sílica, alúmina, sílica-alúmina, magnesita, titanita, zirconita o arcillas.

6. La composición de la reivindicación 4 en donde el óxido inorgánico comprende sílica.

7. La composición de la reivindicación 6 en donde el óxido inorgánico comprende sílica no calcinada.

8. La composición de la reivindicación 4 en donde el portador fue calcinado a una temperatura de hasta 400°C.

9. La composición de la reivindicación 4 en donde el portador fue calcinado a una temperatura de 100°C a 400°C.

10. La composición de la reivindicación 6 en donde el óxido inorgánico tiene un volumen de microporo de no menos de 0.3 ml/g y un diámetro promedio de partícula de 10 micrómetros a 500 micrómetros.

11. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en donde el compuesto de organoaluminio, comprende $AlR_n(XR^1)_{(3-n)}$ en donde

Al es aluminio;

cada R es hidrógeno o un grupo de hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada R puede ser el mismo que, o diferente de, cualquier otro R;

para cada XR^1 , X es un heteroátomo y R^1 es un grupo orgánico enlazado a Al a través del heteroátomo y que tiene hasta 20 átomos de carbono;

cada XR^1 puede ser el mismo que, o diferente de, cualquier otro XR^1 y

n es 1, 2 o 3.

12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, triisobutilaluminio, trimetilaluminio, trioctilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de dimetilaluminio, (2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)diisobutilaluminio, bis-(2,6-di-tert-butil-4-

metilfenoxi) isobutilaluminio, (2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)dietilaluminio, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)etilaluminio, (2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi)dimetilaluminio, o bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenoxi) metilaluminio.

13. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde la relación de (mmol de OH sobre el portador)/(g de portador) a (mmol de compuesto organoaluminio)/(g de portador) va de 1.80:1 a 2.20:1.

- 5 14. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en donde la base de Lewis comprende una amina terciaria NR^2_3 , en donde cada R^2 es hidrógeno o grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada R^2 puede ser el mismo que, o diferente de, cualquier otro R^2 .

15. La composición de acuerdo con la reivindicación 14 en donde la base de Lewis comprende N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, trietilamina, o trimetilamina.

- 10 16. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en donde el ácido de Bronsted comprende pentafluorofenol, 2,6-difluorofenol, o 4-fluorofenol.

17. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 que comprende adicionalmente un componente de metal de transición alquilado.

Fig. 1a

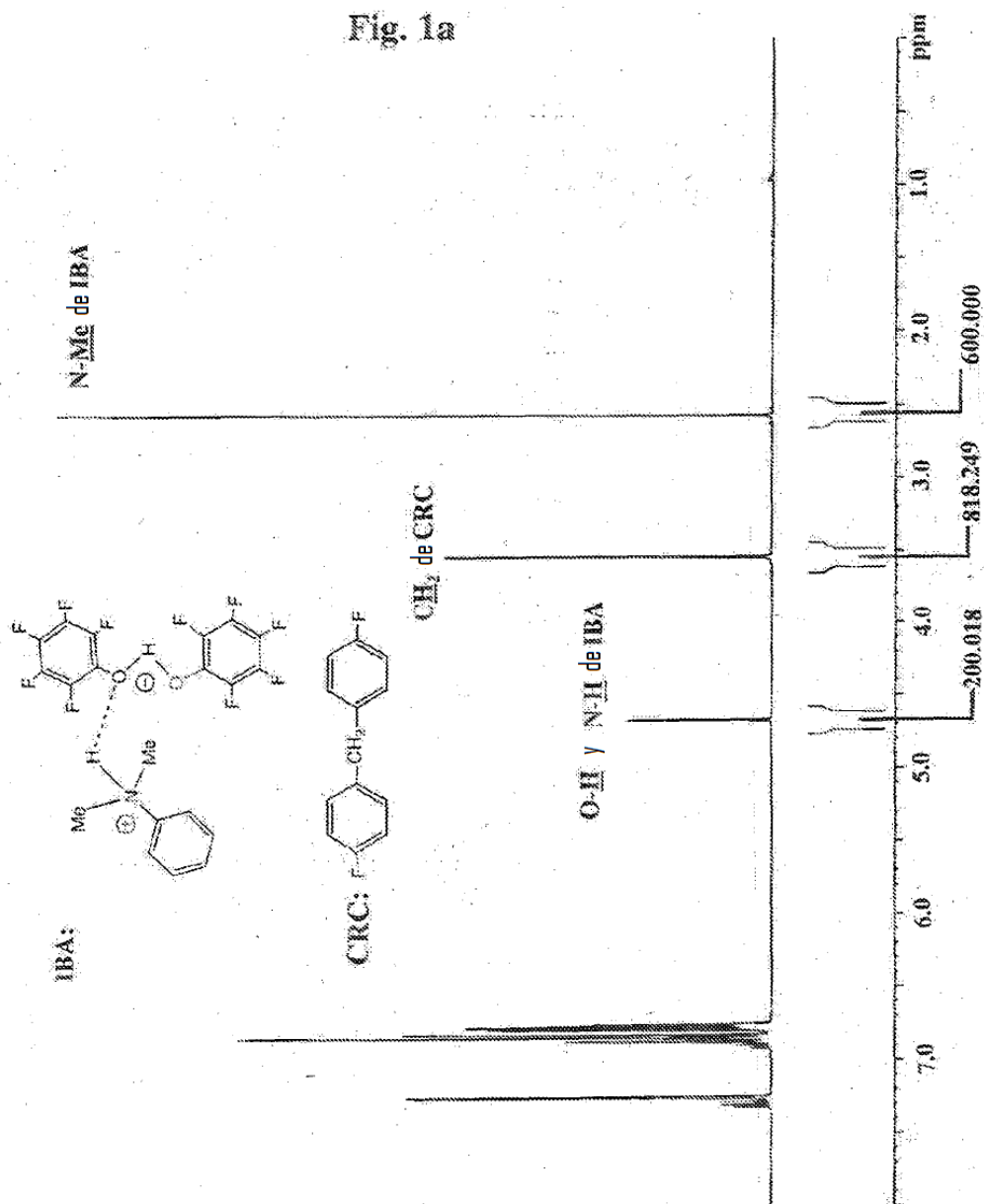


Fig. 1b

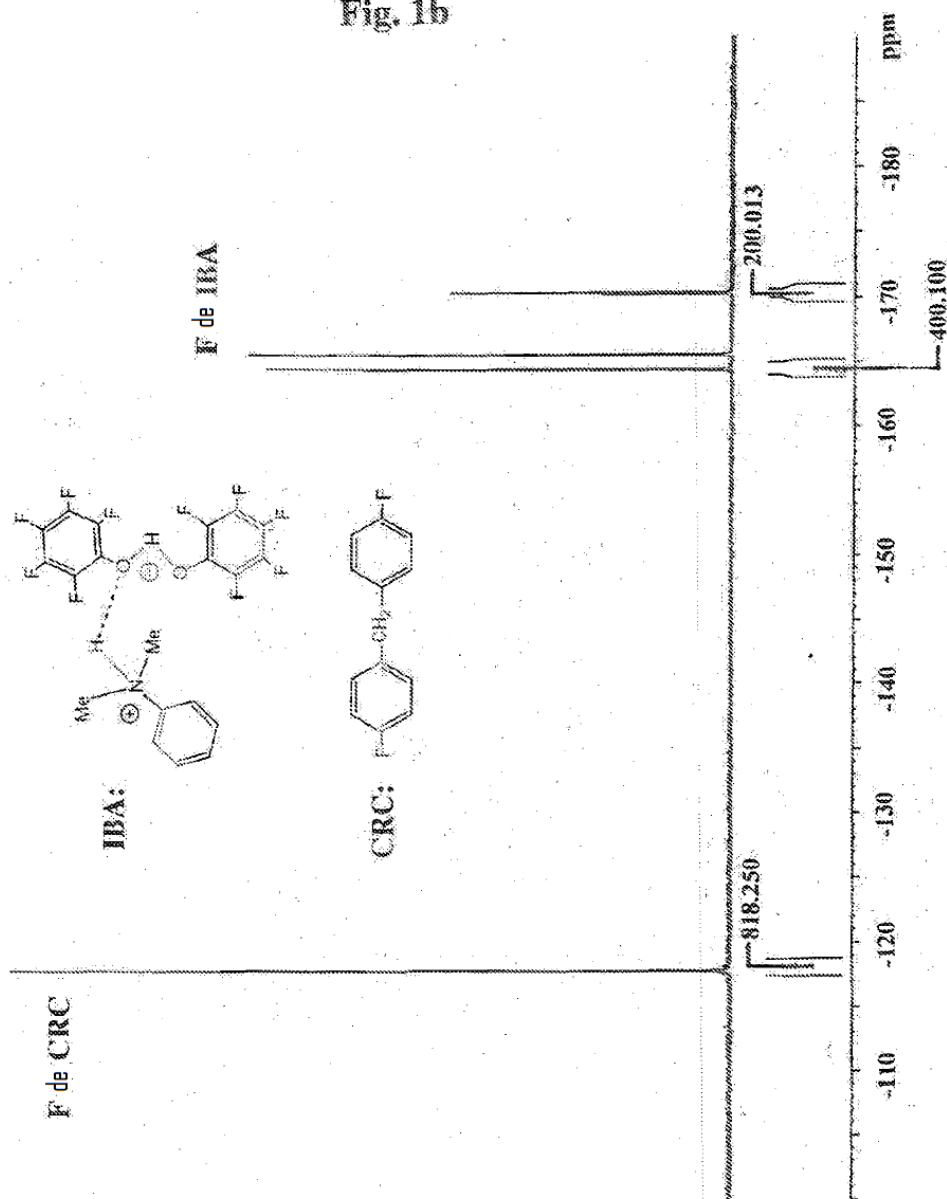
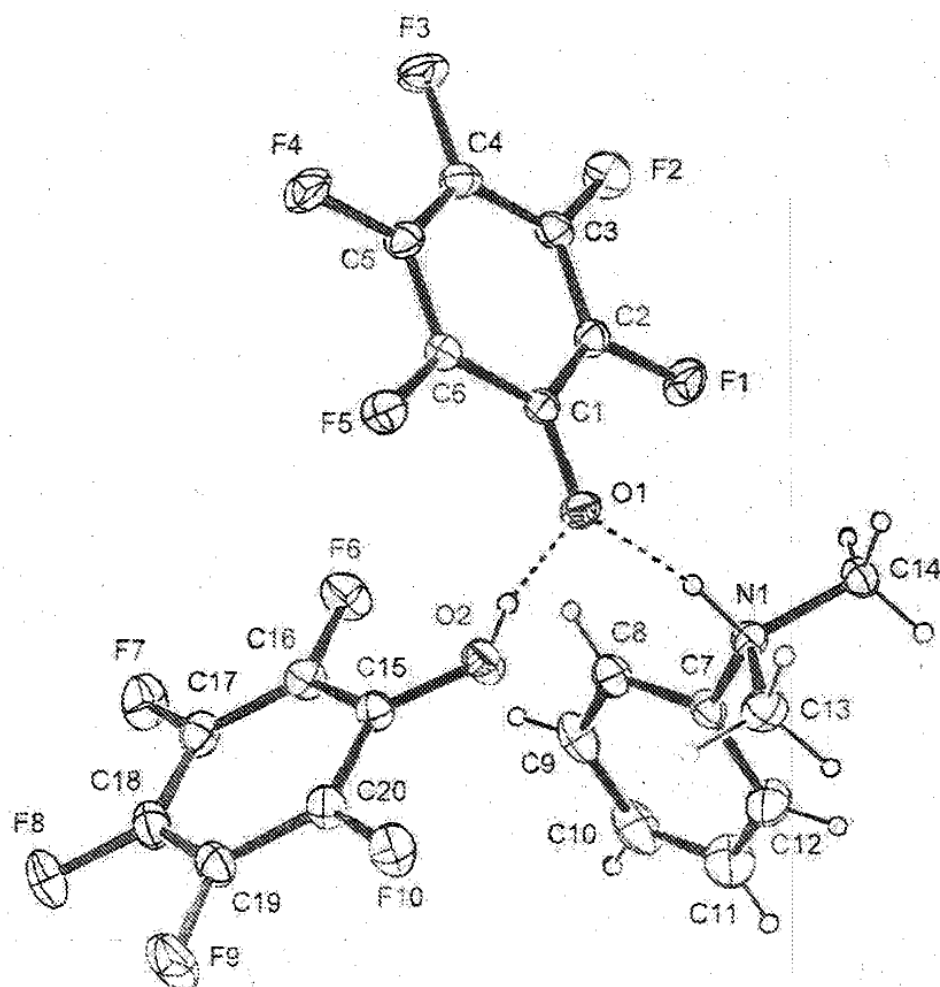


Fig. 1c



La Estructura de Cristal Único de IBA (el círculo pequeño O representa un protón)

Fig. 2

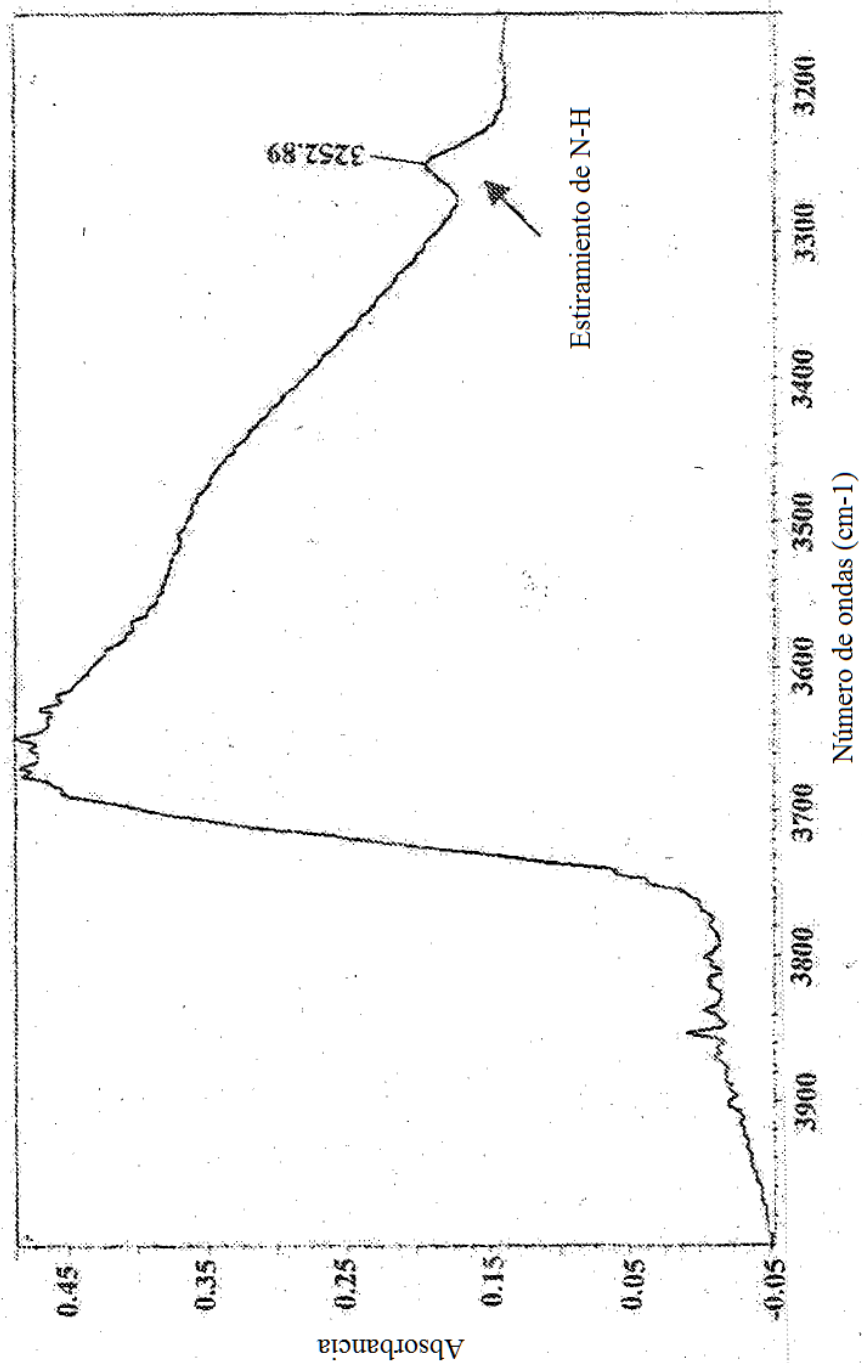


Fig. 3

