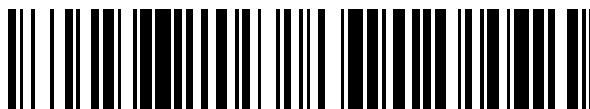


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 631**

51 Int. Cl.:

B01J 31/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2008** **E 08798671 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016** **EP 2183287**

54 Título: **Catalizadores de metales de transición y formación de los mismos**

30 Prioridad:

30.08.2007 US 897361

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

25.04.2016

73 Titular/es:

FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)

P.O. BOX 674412

HOUSTON, TX 77267-4412, US

72 Inventor/es:

THORMAN, JOSEPH L. y

HENRY, SHADY N.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 567 631 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

Catalizadores de metales de transición y formación de los mismos

Campo de la invención

Las realizaciones de la presente invención se refieren, en general, a sistemas catalíticos de metales de transición.

5 **Antecedentes**

Aunque los compuestos catalizadores de metales de transición, principalmente los catalizadores de metalloceno, son capaces de formar poliolefinas con propiedades deseables, tales catalizadores no se han utilizado mucho por lo general debido a una menor productividad y a unos mayores costes que los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales. El documento WO2006/060544 desvela la preparación de sílice tratada con metilalumoxano y la preparación de un catalizador de metalloceno soportado que comprende dicha sílice tratada con metilalumoxano. El catalizador de metalloceno soportado se prepara poniendo en contacto un compuesto metalloceno tratado con TiBAI con la sílice tratada con metilalumoxano. El documento EP1300240 desvela la preparación de un catalizador de metalloceno ionizado y soportado preparado haciendo reaccionar sílice con MAO (metilalumoxano), y posteriormente haciendo reaccionar el SiO₂ del soporte. El documento EP2072545 desvela la preparación de un sistema catalítico soportado que comprende poner en contacto una primera solución que comprende un catalizador de metalloceno y TiBAI, con una segunda solución que comprende MAO soportado sobre sílice.

Por tanto, se desea formar un catalizador de metal de transición capaz de experimentar un aumento de la productividad, mientras conserva las propiedades poliméricas deseables conseguidas frecuentemente con tales catalizadores.

20 **Sumario**

Las realizaciones de la presente invención incluyen sistemas catalíticos soportados y un procedimiento para la formación de los mismos. El procedimiento generalmente incluye proporcionar un material de soporte, proporcionar un compuesto catalizador de metal de transición de un solo sitio, poner en contacto el compuesto catalizador de metal de transición con triisobutil aluminio (TiBAI) para formar un compuesto catalizador modificado y poner en contacto el material de soporte con el compuesto catalizador modificado de formación de un sistema catalítico soportado. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la formación de un sistema catalítico que comprende proporcionar un material de soporte y poner en contacto el material de soporte con un activador para formar un soporte activado, y en el que el soporte activado comprende una relación en peso del activador con respecto al material de soporte de entre 0,7:1 y 0,9:1; proporcionar un compuesto catalizador de metal de transición; poner en contacto el compuesto catalizador de metal de transición con triisobutil aluminio (TiBAI) para formar un compuesto catalizador modificado, en el que el contacto con el TiBAI consiste esencialmente en poner en contacto el compuesto catalizador de metal de transición con el TiBAI antes de poner en contacto el material de soporte con el compuesto catalizador de metal de transición; y poner en contacto el material de soporte con el compuesto catalizador modificado de formación de un sistema catalítico soportado.

35 **Descripción detallada**

Introducción y Definiciones

Se proporciona a continuación una descripción detallada. Cada una de las reivindicaciones adjuntas define una invención distinta, la cual, para los fines de infracción, se reconoce que incluye equivalentes de los diversos elementos o limitaciones especificadas en las reivindicaciones. Dependiendo del contexto, todas las referencias que siguen relativas a la "invención" pueden referirse en algunos casos a determinadas realizaciones específicas solamente. En otros casos, se ha de reconocer que las referencias a la "invención" se referirán a la materia objeto enumerada en una o más de las reivindicaciones, pero no necesariamente en todas. Cada una de las invenciones se describirá ahora con mayor detalle a continuación, incluyendo realizaciones específicas, versiones y ejemplos, si bien las invenciones no se limitan a estas realizaciones, versiones o ejemplos, los cuales se incluyen para permitir que una persona con la experiencia habitual de la técnica pueda fabricar y usar las invenciones cuando la información de esta patente se combina con la información y tecnología disponibles.

Se muestran a continuación varios términos tal como se usan en el presente documento. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se defina a continuación, se dará la definición más amplia que las personas de la técnica pertinente han dado a ese término tal y como se refleja en la publicaciones impresas y en las patentes publicadas. Asimismo, a menos que se especifique de otro modo, todos los compuestos descritos en el presente documento pueden estar sustituidos o no sustituidos y el listado de los compuestos incluye derivados de los mismos.

Sistemas catalíticos

Los sistemas catalíticos útiles para la polimerización de monómeros de olefina incluyen cualquier sistema catalítico conocido por el experto en la materia. Por ejemplo, el sistema catalítico puede incluir sistemas catalíticos de un solo

sitio, que pueden incluir sistemas catalíticos de metalloceno y/o catalizadores de metales de transición, sistemas catalíticos de Ziegler-Natta o combinaciones de los mismos, por ejemplo. Se incluye seguidamente una breve discusión de tales sistemas catalíticos, si bien no se pretende de ningún modo limitar el alcance de la invención a tales catalizadores.

- 5 Los catalizadores de metalloceno se pueden caracterizar generalmente como compuestos que incorporan uno o más grupos ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos, siendo cada sustitución igual o diferente) coordinados con un metal de transición.

Los grupos sustituyentes de los Cp pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos, por ejemplo. La inclusión de radicales hidrocarbilo cíclicos puede transformar los Cp en otras estructuras de anillos adyacentes, tales como grupos indenilo, azuleno y fluoreno, por ejemplo. Estas estructuras de anillos adyacentes pueden estar también sustituidas o no sustituidas con radicales hidrocarbilo, tales como radicales hidrocarbilo C₁ a C₂₀, por ejemplo.

Un ejemplo específico no limitante de un catalizador de metalloceno es un compuesto de metalloceno con un ligando voluminoso representado de modo general mediante la fórmula:



en la que L es un ligando voluminoso, A es un grupo saliente, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando se corresponde con la valencia del metal de transición. Por ejemplo, m puede ser de 1 a 4 y n puede ser de 0 a 3.

20 El átomo de metal "M" del compuesto catalizador de metalloceno, tal y como se describe a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se puede seleccionar entre átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos, o entre átomos de los Grupos 3 a 10 o entre Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni. El estado de oxidación del átomo de metal "M" puede variar de 0 a +7, o es +1, +2, +3, +4 o +5, por ejemplo.

25 El ligando voluminoso incluye generalmente un grupo ciclopentadienilo (Cp) o un derivado del mismo. El ligando o ligandos Cp forman al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "catalizador de metalloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador en cuanto que no son tan altamente susceptibles a reacciones de sustitución/eliminación como los grupos salientes.

30 Los ligandos Cp pueden incluir un anillo o anillos, o un sistema o sistemas de anillos, que incluyen átomos seleccionados entre átomos de los Grupos 13 a 16, tales como carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y combinaciones de los mismos, en los que el carbono constituye al menos un 50 % de los miembros del anillo. Ejemplos no limitantes del anillo o sistema de anillos incluyen el ciclopentadienilo, el ciclopentafenantrenilo, el indenilo, el bencindenilo, el fluoreno, el tetrahidroindenilo, el octahidrofluoreno, el ciclooctatetraeno, el ciclopentaciclododeceno, el 3,4-benzofluoreno, el 9-fenilfluoreno, el 8H-ciclopent[a]acenaftileno, el 7-H-dibenzofluoreno, el indeno[1,2-9]antreno, el tiofenoindenilo, el tiofenofluoreno, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, el 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄Ind"), versiones sustituidas de los mismos y versiones heterocíclicas de los mismos, por ejemplo.

35 Los grupos sustituyentes de Cp pueden incluir radicales hidrógeno, alquilos (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, terc-butilfenilo, clorobencilo, dimetilfosfina y metilfenilfosfina), alquenos (por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo y 5-hexenilo), alquinos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopentilo y ciclohexilo), arilos, alcoxis (por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi y fenoxi), ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas (por ejemplo, dimetilamina y difenilamina), alquilaminos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil-carbamoilos y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, radicales organometaloides (por ejemplo, dimetilboro), radicales del Grupo 15 y del Grupo 16 (por ejemplo, metilsulfuro y etilsulfuro) y combinaciones de los mismos, por ejemplo. En una realización, al menos dos grupos sustituyentes, dos grupos sustituyentes adyacentes en una realización, se unen para formar una estructura de anillo.

40 Cada grupo saliente "A" se selecciona independientemente y puede incluir cualquier grupo saliente iónico, tal como halógenos (por ejemplo, cloruro y fluoruro), hidruros, alquilos C₁ a C₁₂ (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, fenilo, ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, metilfenilo, dimetilfenilo y trimetilfenilo), alquenos C₂ a C₁₂ (por ejemplo, fluoroalquenos C₂ a C₆), arilos C₆ a C₁₂ (por ejemplo, arilalquenos C₇ a C₂₀, alcoxis C₁ a C₁₂ (por ejemplo, fenoxi, metoxi, etoxi, propoxi y benzoxi), ariloxis C₆ a C₁₆, alquilariloxis C₇ a C₁₈ e hidrocarburos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, por ejemplo.

45 Otros ejemplos no limitantes de grupos salientes incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos (por ejemplo, alquilcarboxilatos C₁ a C₆, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, y alquilarilcarboxilatos C₇ a C₁₈), dienos, alquenos, radicales hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, pentafluorofenilo) y combinaciones de los mismos, por ejemplo. En una realización, dos o más grupos salientes forman parte de un anillo o de un sistema de anillos condensados.

En una realización específica, L y A pueden estar unidos entre sí mediante un puente para formar un catalizador de metalloceno con puente. Un catalizador de metalloceno con puente se puede describir, por ejemplo, mediante la fórmula general:



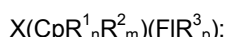
- 5 en la que X es un puente estructural, Cp^A y Cp^B denota cada uno un grupo ciclopentadienilo o derivados del mismo, siendo cada uno iguales o diferentes y pudiendo estar sustituidos o bien no sustituidos, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno, y n es un número entero entre 0 y 4, y es 1 o bien 2 en una realización particular.

- 10 Ejemplos no limitantes de grupos puente "X" incluyen grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo de los Grupos 13 a 16, tal como, si bien no se limita a los mismos, al menos uno de los siguientes: carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; en el que el heteroátomo puede ser también un grupo alquilo C_1 a C_{12} o arilo sustituido para satisfacer una valencia neutra. El grupo puente puede contener también grupos sustituyentes, tal y como se ha definido anteriormente, que incluyen radicales halógeno y hierro. Más en particular, ejemplos no limitantes de grupos puente están representados por
- 15 alquilenos C_1 a C_6 , alquilenos C_1 a C_6 sustituidos, oxígeno, azufre, $R_2C=$, $R_2Si=$, $-Si(R)_2Si(R)_2-$, $R_2Ge=$ o $RP=$ (en los que "=" representa dos enlaces químicos), en los que R se selecciona independientemente entre hidruros, hidrocarbilos, halocarbilos, organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, organometaloides sustituidos con halocarbilo, átomos de boro disustituidos, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radicales halógeno, por ejemplo. En una realización, el componente catalizador de metalloceno con puente tiene dos
- 20 o más grupos puente.

- Otros ejemplos no limitantes de grupos puente incluyen, el metileno, el etileno, el etilideno, el propilideno, el isopropilideno, el difenilmetileno, el 1,2-dimetiletileno, el 1,2-difeniletileno, el 1,1,2,2-tetrametiletileno, el dimetilsililo, el dietilsililo, el metil-etilsililo, el trifluorometilbutilsililo, el bis(trifluorometil)sililo, el di(n-butil)sililo, el di(n-propil)sililo, el di(i-propil)sililo, el di(n-hexil)sililo, el dicitclohexilsililo, el difenilsililo, el ciclohexilfenilsililo, el t-butilciclohexilsililo, el di(t-butilfenil)sililo, el di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes, en los que el átomo de Si está reemplazado por un
- 25 átomo de Ge o de C; el dimetilsililo, el dietilsililo, el dimetilgermilo y/o el dietilgermilo.

- En otra realización, el grupo puente puede ser también cíclico e incluir de 4 a 10 miembros de anillo o de 5 a 7 miembros de anillo, por ejemplo. Los miembros de anillo se pueden seleccionar entre los elementos mencionados anteriormente y/o entre uno o más de los siguientes: boro, carbono, silicio, germanio, nitrógeno y oxígeno, por
- 30 ejemplo. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como resto puente, o parte del mismo, son el ciclobutilideno, el ciclopentilideno, el ciclohexilideno, el cicloheptilideno, el ciclooctilideno, por ejemplo. Los grupos puente cíclicos pueden ser saturados o insaturados y/o llevar uno o más sustituyentes y/o estar condensados con una o más estructuras de anillo diferentes. El uno o más grupos Cp con el que pueden estar opcionalmente condensados los anteriores restos puente cíclicos pueden ser saturados o insaturados. Además,
- 35 estas estructuras de anillo pueden ser ellas mismas condensadas tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo.

En una realización, el catalizador de metalloceno incluye catalizadores del tipo $CpFlu$ (por ejemplo, un catalizador de metalloceno en el que el ligando incluye una estructura ligando Cp fluorenilo) representados por la siguiente fórmula:



- 40 en la que Cp es un grupo ciclopentadienilo o derivados del mismo, Fl es un grupo fluorenilo, X es un puente estructural entre Cp y Fl, R^1 es un sustituyente opcional de Cp, n es 1 o 2, R^2 es un sustituyente opcional del Cp unido a un carbono inmediatamente adyacente al carbono ipso, m es 1 o 2, y cada R^3 es opcional, puede ser el mismo o diferente y se puede seleccionar entre hidrocarbilos C_1 a C_{20} . En una realización, p se selecciona entre 2 o 4. En una realización, al menos un R^3 está sustituido en la posición 2 o bien en la posición 7 del grupo fluorofenilo y
- 45 estando al menos uno de otros R^3 sustituido en una posición 2 o 7 opuesta del grupo fluorofenilo.

- En otro aspecto adicional, el catalizador de metalloceno incluye compuestos de metalloceno monoligandos con puente (por ejemplo, componentes catalizadores monociclopentadienilo). En esta realización, el catalizador de metalloceno es un catalizador de metalloceno "medio sándwich" con puente. En otro aspecto adicional de la invención, el al menos un componente catalizador de metalloceno es un metalloceno "medio sándwich" sin puente.
- 50 (Véanse por ejemplo la patente de Estados Unidos n.º US 6.069.213, la patente de Estados Unidos n.º US 5.026.798, la patente de Estados Unidos n.º US 5.703.187, la patente de Estados Unidos n.º US 5.747.406, la patente de Estados Unidos n.º US 5.026.798 y la patente de Estados Unidos n.º US 6.069.213, que se incorporan por referencia en el presente documento).

- Ejemplos no limitantes de componentes catalizadores de metalloceno consistentes con la descripción del presente documento incluyen, por ejemplo ciclopentadienilzirconio A_n ; indenilzirconio A_n ; (1-metilindenil)zirconio A_n ; (2-
- 55 metilindenil)zirconio A_n ; (1-propilindenil)zirconio A_n ; (2-propilindenil)zirconio A_n ; (1-butilindenil)zirconio A_n ; (2-butilindenil)zirconio A_n ; metilciclopentadienilzirconio A_n ; tetrahidroindenilzirconio A_n ; pentametil-

- ciclopentadienilzirconioA_n; ciclopentadienilzirconioA_n; pentametilciclopentadieniltitanioA_n;
tetrametilciclopentiltitanioA_n; (1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsilil(1,2,3,4-
tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2,3-
trimetilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2-dimetilciclopenta-
dienil)zirconioA_n;
5 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(2-metilciclopentadienil)zirconioA_n;
dimetilsililciclopentadienilindenilzirconioA_n; dimetilsilil(2-metilindenil)(fluorenil)zirconioA_n; difenilsilil(1,2,3,4-
tetrametilciclopentadienil)(3-propilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-t-
butilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilgermil(1,2-dimetilciclopentadienil)(3-isopropilciclopentadienil)zirconioA_n;
10 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)zirconioA_n; difenilmetiliden(ciclopentadienil)(9-
fluorenil)zirconioA_n; difenilmetilidenciclopentadienilindenilzirconioA_n; isopropilidenbisciclopentadienilzirconioA_n;
isopropiliden(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(3-metilciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n;
etilenbis(9-fluorenil)zirconioA_n; etilenbis(1-indenil)zirconioA_n; etilenbis(1-indenil)zirconioA_n; etilenbis(2-metil-1-
indenil)zirconioA_n; etilenbis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n; etilenbis(2-propil-4,5,6,7-tetrahidro-1-
indenil)zirconioA_n; etilenbis(2-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n; etilenbis(2-butil-4,5,6,7-tetrahidro-1-
15 indenil)zirconioA_n; etilenbis(2-isobutil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n; dimetilsilil(4,5,6,7-tetrahidro-1-
indenil)zirconioA_n; difenil(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n; etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconioA_n;
dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(9-fluorenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(1-indenil)zirconioA_n;
dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2-propilindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2-butilindenil)zirconioA_n;
difenilsililbis(2-metilindenil)zirconioA_n; difenilsililbis(2-propilindenil)zirconioA_n; difenilsililbis(2-butilindenil)zirconioA_n;
20 dimetilgermilbis(2-metilindenil)zirconioA_n; dimetilsililbistetrahidroindenilzirconioA_n;
dimetilsililbistetrametilciclopentadienilzirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n;
difenilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zirconioA_n; difenilsililbisindenilzirconioA_n;
ciclotrimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilzirconioA_n;
ciclotetrametilsililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilzirconioA_n;
25 ciclotetrametilsilil(tetrametilciclopentadienil)(2-metilindenil)zirconioA_n;
ciclotetrametilsilil(tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)zirconioA_n; ciclotrimetilsililbis(2-
metilindenil)zirconioA_n; ciclotetrametilsilil(tetrametilciclopentadienil)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)zirconioA_n;
ciclotrimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(N-
tercbutilamido)titanioA_n; bisciclopentadienilcromioA_n; bisciclopentadienilzirconioA_n; bis(n-
30 butilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(n-dodecilciclopentadienil)zirconioA_n; bisetilciclopentadienilzirconioA_n;
bisobutilciclopentadienilzirconioA_n; bisopropilciclopentadienilzirconioA_n; bismetilciclopentadienilzirconioA_n;
bisocilciclopentadienilzirconioA_n; bis(n-pentilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(n-propilciclopentadienil)zirconioA_n;
bistrimetilsililciclopentadienilzirconioA_n; bis(1,3-bis(trimetilsilil)ciclopentadienil)zirconioA_n; bis(1-etil-2-
metilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(1-etil-3-metilciclopentadienil)zirconioA_n; bispentametilciclopentadienilzirconioA_n;
35 bispentametilciclopentadienilzirconioA_n; bis(1-propil-3-metilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(1-n-butil-3-
metilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(1-isobutil-3-metilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(1-propil-3-
butilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(1,3-n-butilciclopentadienil)zirconioA_n; bis(4,7-dimetilindenil)zirconioA_n;
bisindenilzirconioA_n; bis(2-metilindenil)zirconioA_n; ciclopentadienilindenilzirconioA_n; bis(n-
propilciclopentadienil)hafnioA_n; bis(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n; bis(n-pentilciclopentadienil)hafnioA_n; (n-
40 propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n; bis[(2-trimetilsilil)etil]ciclopentadienil]hafnioA_n;
bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnioA_n; bis(2-n-propilindenil)hafnioA_n; bis(2-n-butilindenil)hafnioA_n; dimetilsililbis(n-
propilciclopentadienil)hafnioA_n; dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnioA_n; bis(9-n-propilfluorenil)hafnioA_n; bis(9-n-
butilfluorenil)hafnioA_n; (9-n-propilfluorenil)(2-n-propilindenil)hafnioA_n; bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnioA_n;
(n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnioA_n;
45 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n; dimetilsililtetrametil-
ciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitanioA_n;
dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n; dimetilsililtetrametil-
ciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n;
dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n; dimetilsililtetrametil-
50 ciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n; dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamidotitanioA_n;
dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n; dimetilsililtetrametilciclopentadienil(sec-
butilamido)titanioA_n; dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n; dimetilsilil(tetrametil-
ciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n; dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titanioA_n;
dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)-zirconioA_n;
55 dimetilsililbis(metilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(dimetilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsilil(2,4-
dimetilciclopentadienil)(3',5'-dimetilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsilil(2,3,5-trimetilciclopentadienil)(2',4',5'-
dimetilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(trimetilsilil-

- ciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2-trimetilsilil-4-t-butilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(indenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2-metilindenil)-zirconioA_n; dimetilsililbis(2,4-dimetilindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2,4,7-trimetilindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2-etil-4-fenilindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(benc[e]jindenil)zirconioA_n;
- 5 dimetilsililbis(2-metilbenc[e]jindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(benc[f]jindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(2-metilbenc[f]jindenil)zirconioA_n; dimetilsilil-bis(3-metilbenc[f]jindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(ciclopenta[cd]jindenil)zirconioA_n; dimetilsililbis(ciclopentadienil)-zirconioA_n; dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(metilciclopentadienil)zirconioA_n; dimetilsililbis(dimetilciclopentadienil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienil-fluorenil)zirconioA_n;
- 10 isopropiliden(ciclopentadienil-indenil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(metilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(dimetilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(tetrametilciclopentadienilfluorenil)-zirconioA_n; difenilmetilen(ciclopentadienil-fluorenil)zirconioA_n; difenilmetilen(ciclopentadienilindenil)zirconioA_n;
- 15 difenilmetilen(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zirconioA_n; difenilmetilen(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)-zirconioA_n; difenilmetilen(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zirconioA_n; difenilmetilen(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zirconioA_n; difenilmetilen(metilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; difenilmetilen(dimetilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; difenilmetilen(tetrametilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(ciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(ciclopentadienilindenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(dimetilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(tetrametilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienil-fluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienil-indenil)zirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zirconioA_n;
- 20 dimetilsilil(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(metilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(dimetilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(tetrametilciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienilindenil)zirconioA_n; isopropiliden(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zirconioA_n; ciclohexiliden(ciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n;
- 25 ciclohexiliden(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zirconioA_n; dimetilsilil(ciclopentadienilfluorenil)zirconioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n;
- 30 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamidotitanioA_n; metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titanioA_n; metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n; metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n; difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamidotitanioA_n; difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titanioA_n; difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n; difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n; y difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titanioA_n.
- 35 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitanioA_n; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamidotitanioA_n; metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titanioA_n; metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titanioA_n; metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titanioA_n; y difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titanioA_n.
- 40 En una realización específica, el catalizador de metaloceno incluye el dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-1-indenil)zirconio.
- 45 Los catalizadores de metaloceno se pueden activar mediante un activador de metaloceno para una polimerización posterior. Tal y como se usa en el presente documento, el término "activador de metaloceno" se define como cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que pueden activar un compuesto catalizador de un solo sitio (por ejemplo, metalocenos, catalizadores que contienen átomos del Grupo 15, etc.). Esto puede implicar la eliminación de al menos un grupo saliente (el grupo A en las fórmulas/estructuras anteriores, por ejemplo) del centro metálico del componente catalizador. Los catalizadores de metaloceno son activados, por tanto,

para una polimerización de olefinas usando tales activadores.

Las realizaciones de tales activadores incluyen ácidos de Lewis, tales como óxidos de polihidrocarbilarumínio, oligoméricos o cíclicos, activadores iónicos no coordinantes "NCA", activadores ionizantes, activadores estequiométricos, combinaciones de los mismos o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente catalizador de metaloceno neutro en un catión de metaloceno que es activo con respecto a la polimerización de las olefinas.

Los ácidos de Lewis pueden incluir alumoxano (por ejemplo, "MAO"), alumoxano modificado (por ejemplo, "TIBAO") y compuestos de alquilaluminio, por ejemplo. Ejemplos no limitantes de compuestos de alquilaluminio pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio, por ejemplo.

Los activadores ionizantes son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en Eugene You-Xian Chen & Tobin J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships" 100(4) *CHEMICAL REVIEWS* 1391-1434 (2000). Ejemplos de activadores ionizantes neutros incluyen compuestos trisustituídos del Grupo 13, en particular, compuestos de boro, telurio, aluminio, galio, e indio trisustituídos y mezclas de los mismos (por ejemplo, precursores metaloides de trisperfluorofenil boro), por ejemplo. Los grupos sustituyentes se pueden seleccionar independientemente entre alquilo, alqueno, halógenos, alquilo sustituidos, arilo, haluros de arilo, alcoxi y haluros, por ejemplo. En una realización, los tres grupos se seleccionan independientemente entre halógenos, arilos monocíclicos o multicíclicos (incluyendo los halosustituídos), alquilo, compuestos alqueno y mezclas de los mismos, por ejemplo. En otra realización, los tres grupos se seleccionan entre alquenos C₁ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀, alcoxi C₁ a C₂₀, arilos C₃ a C₂₀ y combinaciones de los mismos, por ejemplo. En otra realización adicional, los tres grupos se seleccionan entre el grupo: alquilo C₁ a C₄ altamente halogenados, fenilos altamente halogenados, y naftilos altamente halogenados, y mezclas de los mismos, por ejemplo. Por "altamente halogenados", se quiere significar que al menos un 50 % de los hidrógenos están sustituidos por un grupo halógeno seleccionado entre flúor, cloro y bromo.

Ejemplos ilustrativos no limitantes de activadores ionizantes iónicos incluyen sales de triarilamonio sustituidas (por ejemplo, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butilamonio), tetra(p-tolil)borato de trimetilamonio, tetra(o-tolil)borato de trimetilamonio, tetra(pentafluorofenil)borato de tributilamonio, tetra(o,p-dimetilfenil)borato de tripropilamonio, tetra(m,m-dimetilfenil)borato de tributilamonio, tetra(p-tri-fluorometilfenil)borato de tributilamonio, tetra(pentafluorofenil)-borato de tributilamonio y tetra(o-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, sales de N,N-dialquilanilinio (por ejemplo, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-di-etilanilinio y tetrafenilborato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio), sales de dialquilamonio (por ejemplo, tetrapentafluorofenilborato de diisopropilamonio, y tetrafenilborato de dicitohexilamonio), sales de triaril fosfonio (por ejemplo, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trimetilfenilfosfonio, y tetrafenilborato de tridimetilfenilfosfonio) y sus equivalentes de aluminio, por ejemplo.

En otra realización adicional, se puede usar un compuesto de alquilaluminio junto con un compuesto heterocíclico. El anillo del compuesto heterocíclico puede incluir al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, e incluye al menos un átomo de nitrógeno en una realización. El compuesto heterocíclico incluye 4 o más miembros de anillo en una realización, y 5 o más miembros de anillo en otra realización, por ejemplo.

El compuesto heterocíclico para su uso como activador con un compuesto de alquilaluminio puede estar no sustituido o sustituido con un grupo sustituyente o una combinación de grupos sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes adecuados incluyen radicales halógenos, alquilo, alqueno o alquilo, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales alquilo sustituidos con arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquilo, radicales dialquilamino, radicales alcocarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil-carbamoilo o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo.

Ejemplos no limitantes de sustituyentes hidrocarburo incluyen el metilo, el etilo, el propilo, el butilo, el pentilo, el hexilo, el ciclopentilo, el ciclohexilo, el bencilo, el fenilo, el fluorometilo, el fluoroetilo, el difluoroetilo, el yodopropilo, el bromohexilo o el clorobencilo, por ejemplo.

Ejemplos no limitantes de compuestos heterocíclicos usados incluyen pirroles, imidazoles, pirazoles, pirrolinas, pirrolidinas, purinas, carbazoles, indoles, fenilindoles, 2,5-dimetilpirroles, el 3-pentafluorofenilpirrol, el 4,5,6,7-tetrafluorindol o 3,4-difluoropirroles sustituidos y no sustituidos, por ejemplo.

También se contemplan en la invención combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones. Otros activadores incluyen complejos de aluminio/boro, percloratos, peryodatos y yodatos incluyendo sus hidratos, (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato)-4THF de litio y sales de sililio en combinación con un anión no coordinante compatible, por ejemplo. Además de los compuestos listados anteriormente, se contemplan también procedimientos de activación tales como el uso de radiaciones y la oxidación electroquímica como procedimientos de activación con el fin de promover la actividad y/o la productividad de un compuesto catalizador de un solo sitio, por ejemplo. (Véanse la patente de Estados Unidos n.º US 5.849.852, la patente de Estados Unidos n.º US 5.859.653, la patente de Estados Unidos n.º US 5.869.723 y el documento WO 98/32775).

El catalizador puede estar activado de cualquier manera conocida por el experto en la materia. Por ejemplo, el catalizador y el activador pueden estar combinados en relaciones molares del activador con respecto al catalizador de 1000:1 a 0,1:1, o de 500:1 a 1:1, o de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 250:1, o de 150:1 a 1:1, o de 50:1 a 1:1, o de 10:1 a 0,5:1 o de 3:1 a 0,3:1, por ejemplo.

- 5 Los activadores pueden o no estar asociados o unidos a un soporte, bien en asociación con el catalizador (por ejemplo, el metaloceno) o bien separados del componente catalizador, tal y como describe Gregory G. Hlatky, "Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization" 100(4) *CHEMICAL REVIEWS* 1347-1374 (2000). Los materiales de soporte incluyen talco, óxidos inorgánicos, arcillas y minerales de arcilla, compuestos laminares de intercambio iónico, compuestos de tierra de diatomeas, zeolitas o un material de soporte resinoso tal como una poliolefina, por ejemplo.

- 10 Óxidos inorgánicos específicos incluyen la sílice, la alúmina, la magnesita, la titania y la zirconia, por ejemplo. Los óxidos inorgánicos usados como materiales de soporte pueden tener un tamaño medio de partícula de 5 micrómetros a 600 micrómetros, o de 10 micrómetros a 100 micrómetros, una superficie específica de 50 m²/g a 1,0 m²/g, o de 100 m²/g a 400 m²/g, y un volumen de poro de 0,5 cm³/g a 3,5 cm³/g, o de 0,5 cm³/g a 2,5 cm³/g, por ejemplo.

Los procedimientos para soportar catalizadores de metaloceno son conocidos en general en la técnica. (Véanse la patente de Estados Unidos n.º US 5.643.847, las patentes de Estados Unidos n.º US 09184358 y 09184389, que se incorporan por referencia en el presente documento).

- 20 En una realización, el catalizador es soportado y el sistema catalítico tiene una relación en peso de activador (por ejemplo, MAO) con respecto al soporte (por ejemplo, sílice) de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2,5:1, o de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 0,9:1, por ejemplo.

- 25 En una realización, el catalizador está soportado y el sistema catalítico tiene una carga de metaloceno (cantidad de metaloceno presente en el material de soporte) de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 2,5 % en peso o de aproximadamente un 0,9 % en peso a aproximadamente un 1,25 % en peso.

- 30 Opcionalmente, el material de soporte, el componente catalizador, el sistema catalítico o combinaciones de los mismos, se pueden poner en contacto con uno o más compuestos de eliminación antes de la polimerización o durante la misma. El término "compuestos de eliminación" quiere incluir aquellos compuestos eficaces para retirar impurezas (por ejemplo, impurezas polares) del medio de reacción de la polimerización posterior. Las impurezas se pueden haber introducido inadvertidamente con cualquiera de los componentes de la reacción de polimerización, particularmente con la alimentación del disolvente, el monómero y el catalizador, y puede influir negativamente en la estabilidad y actividad del catalizador. Tales impurezas pueden dar como resultado una disminución de la actividad catalítica, o incluso su eliminación, por ejemplo. Las impurezas polares o venenos catalíticos pueden incluir el agua, el oxígeno e impurezas metálicas, por ejemplo.

- 35 Los compuestos de eliminación pueden incluir un exceso de los compuestos que contienen aluminio descritos anteriormente, o pueden incluir compuestos organometálicos conocidos adicionales, tales como compuestos organometálicos del Grupo 13. Por ejemplo, los compuestos de eliminación pueden incluir trietilaluminio (TMA), triisobutilaluminio (TiBAI), metilalumoxano (MAO), isobutilaluminoxano y tri-n-octilaluminio. En una realización específica, el compuesto de eliminación es TiBAI.

- 40 En una realización, la cantidad de compuesto de eliminación se minimiza durante la polimerización hasta aquella cantidad eficaz para mejorar la actividad, y se evita totalmente si las alimentaciones y el medio de polimerización pueden estar suficientemente exentos de impurezas.

- 45 La composición de soporte y/o el compuesto de metal de transición se ponen después en contacto con un compuesto que contiene aluminio, tal como un compuesto de aluminio orgánico. En una o más realizaciones, el compuesto que contiene aluminio incluye el triisobutilaluminio (TiBAI). En una realización, el TiBAI se pone en contacto con la composición de soporte y/o el compuesto de metal de transición en una solución, tal como una del 30 % en peso en un disolvente, tal como una solución de isohexano. En una realización, la solución de TiBAI es una del 20 % en peso en un disolvente. Sin embargo, cabe señalar que la concentración puede variar tal y como es conocido por el experto en la materia.

- 50 En una realización, al menos una porción (por ejemplo, una primera porción) del compuesto que contiene aluminio se pone en contacto con la composición de soporte. Otra porción (por ejemplo, una segunda porción) del compuesto que contiene aluminio se puede poner en contacto con el compuesto de metal de transición. En una o más realizaciones, la primera porción y la segunda porción son el mismo compuesto que contiene aluminio. Sin embargo, se contempla que, en una o más realizaciones, la primera porción y la segunda porción sean compuestos que
- 55 contienen aluminio diferentes, por ejemplo.

En una o más realizaciones, la primera porción y la segunda porción están en cantidades iguales. Por ejemplo, aproximadamente un 50 % en peso del compuesto que contiene aluminio se puede poner en contacto con la

composición de soporte y aproximadamente un 50 % en peso del compuesto que contiene aluminio se puede poner en contacto con el compuesto de metal de transición antes de ponerlos en contacto uno con otro. En otra realización, de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso, o de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso o de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso del compuesto que contiene aluminio se puede poner en contacto con la composición de soporte y aproximadamente un 80 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso. %, o de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso o de aproximadamente un 35 % en peso a aproximadamente un 55 % en peso del compuesto que contiene aluminio se puede poner en contacto con el compuesto de metal de transición antes de ponerlos en contacto uno con otro, por ejemplo. En una realización, la relación en peso del compuesto que contiene aluminio con respecto a la composición de soporte puede ser de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 0,01:1, por ejemplo.

Como alternativa, el compuesto de metal de transición y la composición de soporte se pueden poner en contacto en presencia del compuesto que contiene aluminio.

En otra realización, solo el compuesto de metal de transición se pone en contacto con el compuesto que contiene aluminio.

El contacto se puede producir poniendo en contacto la composición de soporte con el compuesto que contiene aluminio a una temperatura de reacción de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C, o de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C durante un tiempo desde aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 120 minutos, por ejemplo. En una realización, el contacto se produce durante un tiempo de al menos 2 horas, tal como 4 horas, por ejemplo.

Tal contacto se puede producir en presencia de un disolvente inerte. Aunque el procedimiento se discute a continuación en términos de carga del compuesto de metal de transición en un disolvente inerte, la composición de soporte (bien en combinación con el compuesto de metal de transición o, como alternativa, sin el metal de transición) se puede mezclar con el disolvente inerte para formar una dispersión de soporte antes de ponerla en contacto con el compuesto de metal de transición. Los procedimientos para soportar catalizadores de metales de transición son conocidos en general en la técnica. (Véase la patente de Estados Unidos n.º US 5.643.847, que se incorpora por referencia en el presente documento).

Disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos sustituidos y no sustituidos e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos. Por ejemplo, el disolvente inerte puede incluir el hexano, el heptano, el octano, el decano, el tolueno, el xileno, el diclorometano, el cloroformo, el 1-clorobutano o combinaciones de los mismos. En una realización específica, el disolvente inerte incluye el isohexano. En otra realización, el disolvente inerte incluye un aceite mineral que incluye una cantidad de tolueno.

Procedimientos de polimerización

Tal y como se ha indicado en otra parte del presente documento, se usan sistemas catalíticos para formar composiciones de poliolefinas. Una vez que se ha preparado el sistema catalítico, tal y como se ha descrito anteriormente y/o es conocido por el experto en la materia, se puede llevar a cabo una variedad de procedimientos usando esa composición. El equipo, las condiciones del procedimiento, los reactantes, los aditivos y otros materiales usados en los procedimientos de polimerización variarán en un procedimiento dado, dependiendo de la composición y propiedades deseadas del polímero que se va a formar. Tales procedimientos pueden incluir procedimientos en fase gaseosa, en solución, en suspensión, en masa o a alta presión, o combinaciones de los mismos, por ejemplo. (Véanse la patente de Estados Unidos n.º US 5.525.678; la patente de Estados Unidos n.º US 6.420.580; la patente de Estados Unidos n.º US 6.380.328; la patente de Estados Unidos n.º US 6.359.072; la patente de Estados Unidos n.º US 6.346.586; la patente de Estados Unidos n.º US 6.340.730; la patente de Estados Unidos n.º US 6.339.134; la patente de Estados Unidos n.º US 6.300.436; la patente de Estados Unidos n.º US 6.274.684; la patente de Estados Unidos n.º US 6.271.323; la patente de Estados Unidos n.º US 6.248.845; la patente de Estados Unidos n.º US 6.245.868; la patente de Estados Unidos n.º US 6.245.705; la patente de Estados Unidos n.º US 6.242.545; la patente de Estados Unidos n.º US 6.211.105; la patente de Estados Unidos n.º US 6.207.606; la patente de Estados Unidos n.º US 6.180.735 y la patente de Estados Unidos n.º US 6.147.173, que se incorporan por referencia en el presente documento).

En determinadas realizaciones, los procedimientos descritos anteriormente incluyen por lo general la polimerización de uno o más monómeros de olefina para formar polímeros. Los monómeros de olefina pueden incluir monómeros de olefina C₂ a C₃₀, o monómeros de olefina C₂ a C₁₂ (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, metilpenteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Los monómeros pueden incluir monómeros olefínicos insaturados, diolefinas C₄ a C₁₈, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas, por ejemplo. Ejemplos no limitantes de otros monómeros pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopropeno, vinilbenzociclobutano, estireno, estireno sustituido con alquilo, etiliden norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o termopolímeros, por ejemplo.

Ejemplos de procedimientos en solución se describen en la patente de Estados Unidos n.º US 4.271.060, la patente de Estados Unidos n.º US 5.001.205, la patente de Estados Unidos n.º US 5.236.998 y la patente de Estados Unidos n.º US 5.589.555, que se incorporan por referencia en el presente documento.

Un ejemplo de un procedimiento de polimerización en fase gaseosa incluye un sistema de ciclo continuo, en el que una corriente de gas cíclica (conocida también como corriente de reciclado o medio fluidizante) se calienta en un reactor mediante el calor de polimerización. El calor se retira de la corriente de gas cíclica en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. La corriente de gas cíclica que contiene uno o más monómeros se puede reciclar continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas cíclica se retira generalmente del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, se puede retirar del reactor el producto polimérico y se pueden añadir nuevos monómeros para sustituir a los monómeros polimerizados. La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de aproximadamente 0,69 MPa a aproximadamente 3,45 MPa, o de aproximadamente 1,38 MPa a aproximadamente 2,76 MPa, o de aproximadamente 1,72 MPa a aproximadamente 2,41 MPa, por ejemplo. La temperatura del reactor en el procedimiento en fase gaseosa puede variar de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 120 °C, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 115 °C, o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C, por ejemplo. (Véanse, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.543.399; la patente de Estados Unidos n.º US 4.588.790; la patente de Estados Unidos n.º US 5.028.670; la patente de Estados Unidos n.º US 5.317.036; la patente de Estados Unidos n.º US 5.352.749; la patente de Estados Unidos n.º US 5.405.922; la patente de Estados Unidos n.º US 5.436.304; la patente de Estados Unidos n.º US 5.456.471; la patente de Estados Unidos n.º US 5.462.999; la patente de Estados Unidos n.º US 5.616.661; la patente de Estados Unidos n.º US 5.627.242; la patente de Estados Unidos n.º US 5.665.818; la patente de Estados Unidos n.º US 5.677.375 y la patente de Estados Unidos n.º US 5.668.228, que se incorporan por referencia en el presente documento).

Los procedimientos en suspensión incluyen generalmente la formación de una suspensión de un polímero particulado sólido en un medio de polimerización líquido, al que se añaden los monómeros y, opcionalmente, hidrógeno, junto con el catalizador. La suspensión (que puede incluir diluyentes) se puede retirar del reactor de modo intermitente o continuo, en la que los componentes volátiles se pueden separar del polímero y reciclar, opcionalmente tras una destilación, al reactor. El diluyente licuado empleado en el medio de polimerización puede incluir un alcano C₃ a C₇ (por ejemplo, hexano o isobutano), por ejemplo. El medio empleado generalmente es líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Un procedimiento en masa es similar al procedimiento en suspensión con la excepción de que el medio líquido es también el reactante (por ejemplo, un monómero) en un procedimiento en masa. Sin embargo, un procedimiento puede ser un procedimiento en masa, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en masa y en suspensión, por ejemplo.

En una realización específica, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en masa se pueden llevar a cabo de modo continuo en uno o más reactores de bucle. El catalizador, en forma de suspensión o polvo fluido seco, se puede inyectar regularmente en el bucle del reactor, el cual se puede llenar a su vez con la suspensión circulante de partículas poliméricas crecientes en un diluyente, por ejemplo. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno al procedimiento, tal como para el control del peso molecular del polímero resultante. El reactor de bucle se puede mantener a una presión de aproximadamente 2,7 MPa a aproximadamente 5,0 MPa, o de aproximadamente 3,5 MPa a aproximadamente 4,5 MPa y a una temperatura de aproximadamente 38 °C a aproximadamente 121 °C, por ejemplo. El calor de reacción se puede retirar a través de la pared del bucle mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la materia, tal como un tubo de doble camisa o un intercambiador de calor, por ejemplo.

Como alternativa, se pueden usar otros tipos de procedimientos de polimerización, tal como reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, por ejemplo. Tras retirarlo del reactor, el polímero se puede pasar a un sistema de recuperación de polímeros para un procesamiento posterior, tal como una adición de aditivos y/o su extrusión, por ejemplo.

Opcionalmente, el procedimiento de polimerización puede incluir la adición de hidrógeno al procedimiento para el control del peso molecular del polímero, por ejemplo. Tal adición es conocida para el experto en la materia y depende de las condiciones específicas de la reacción. Sin embargo, las concentraciones de hidrógeno pueden ser de aproximadamente un 0,001 % molar a aproximadamente un 1,1 % molar, o de aproximadamente un 0,5 % molar a aproximadamente un 0,8 % molar basado en el monómero, por ejemplo.

Producto polimérico

Los polímeros (y mezclas de los mismos) formados mediante los procedimientos descritos anteriormente pueden incluir, si bien no se limitan a los mismos, el polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polietilenos de densidad media, el polipropileno y copolímeros de polipropileno, por ejemplo.

Aplicación del producto

Los polímeros y mezclas de los mismos son útiles en aplicaciones conocidas para el experto en la materia, tal como operaciones de conformado (por ejemplo, extrusión y co-extrusión de películas, láminas, tubos y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por rotación). Las películas incluyen películas de soplado o por colada formadas por co-extrusión o laminación útiles como películas retráctiles, películas adherentes, películas estirables, películas orientadas, envases para tentempiés, bolsas de gran resistencia, bolsas de la compra, envases para comida congelada y horneada, envases médicos, forros industriales, y membranas, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos y no contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de fibras de hilado por fusión, hilado en solución e hilado por soplado en estado fundido, para usar en forma tejida o no tejida, a fin de fabricar filtros, telas para pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extrudidos incluyen tubos médicos, recubrimientos para cables e hilos, geomembranas y revestimientos para estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones monocapa o multicapa, en forma de botellas, tanques, grandes artículos huecos, envases rígidos para alimentos y juguetes, por ejemplo.

Ejemplos

El metalloceno usado en el presente documento es el dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-1-indenil)zirconio.

Tal y como se usa más adelante "P10" se refiere a una sílice disponible en el mercado de Fujii Silysia Chemical LTD.

Preparación del soporte: El soporte se preparó mediante secado de la sílice P10 a 150 °C en atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 12 horas. La sílice seca se almacenó a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno y después se introdujeron 20 g de la sílice en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con una barra agitadora. A continuación, la preparación incluyó la adición de 250 ml de tolueno seco al matraz y la agitación de la suspensión resultante a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 minutos. La preparación incluyó después la adición gota a gota de MAO en tolueno (30 % en peso) al matraz a temperatura ambiente para dar una relación en peso de MAO/SiO₂ de 0,7:1,0. La mezcla resultante se agitó después durante 30 minutos a temperatura ambiente y se calentó entonces hasta 115 °C durante 4 horas. La suspensión se filtró después a través de una frita de vidrio. El sólido resultante se lavó con 20 g de tolueno seco y tres veces con 20 g de isohexano. El soporte resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante otras 3 horas.

Ejemplo 1 (comparativo): El catalizador se preparó introduciendo 2 g del soporte en un matraz de 100 ml y añadiendo 50 g de tolueno seco al matraz en atmósfera de nitrógeno y agitando la suspensión resultante a temperatura ambiente. El metalloceno (20 mg en 10 g de tolueno) se añadió entonces a la suspensión y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. La suspensión resultante se filtró después a través de un filtro de frita de vidrio y se lavó 3 veces con 15 g de tolueno seco y 2 veces con 15 g de hexano seco. El sólido rojo oscuro resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y seguidamente se suspendió en aceite mineral.

El catalizador resultante se puso en contacto después con monómeros de propileno para formar polipropileno. (1,3 kg de propileno, H₂ 0,075 % molar, 30 mg de catalizador, 0,53 mmol de TEA1 en un reactor de 4 l a 67 °C durante 1 hora con prepolimerización *in situ*).

Ejemplo 2: El catalizador se preparó suspendiendo 2 g del soporte en hexano (20 ml) y se añadió TiBAI (3,3 g del 30 % en peso en hexano) a la suspensión resultante. La suspensión se agitó durante aproximadamente 3 minutos. Se trató una suspensión de metalloceno (40 mg en 10 ml de hexano) con TiBAI (3,3 g del 30 % en peso en hexanos) y se dejó en agitación durante aproximadamente 3 minutos. La suspensión de metalloceno y TiBAI se añadió después a la suspensión del soporte y se dejó en agitación durante 4 horas. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con isohexano.

El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y seguidamente se suspendió en aceite mineral.

Ejemplo 3: Se suspendió MAO/soporte de SiO₂ (2 g) en hexanos (20 ml). Se trató una suspensión de metalloceno (40 mg en 10 ml de hexano) con TiBAI (6,6 g del 30 % en peso en hexanos) y se dejó en agitación durante aproximadamente 4 horas. La suspensión de metalloceno y TiBAI se añadió después a la suspensión del soporte y se dejó en agitación durante 2 horas. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con hexano. El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y seguidamente se suspendió en aceite mineral.

Se usó la misma metodología para la preparación de catalizadores adicionales con variación de la cantidad de metalloceno y de TiBAI utilizada, tal y como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 4: Se suspendió MAO/soporte de SiO₂ (2 g) en hexanos (20 ml) y se añadió después TiBAI (5,0 g del 20 % en peso en hexanos) y la suspensión se dejó en agitación durante aproximadamente 3 minutos. Se trató una suspensión de metalloceno (40 mg en 10 ml de hexano) con TiBAI (5,0 g del 20 % en peso en hexanos) y se dejó en agitación durante aproximadamente una hora. La suspensión de metalloceno y TiBAI se añadió después a la

suspensión del soporte y se dejó en agitación durante dos horas. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con hexanos. El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y seguidamente se suspendió en aceite mineral.

Ejemplo 5: Se suspendió MAO/soporte de SiO_2 (2 g) en hexano (20 ml). Se trató una suspensión de metaloceno (25 mg en 10 ml de hexanos) con TiBAI (3,1 g del 20 % en peso en hexano) y se dejó en agitación durante aproximadamente 3 minutos. La suspensión de metaloceno y TiBAI se añadió después a la suspensión del soporte y se dejó en agitación durante 1 hora. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con hexanos. El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora.

Ejemplo 6: El soporte se preparó mediante secado de la sílice P10 a 150 °C en atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 12 horas. La sílice seca se almacenó a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno y después se introdujeron 20 g de la sílice en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con una barra agitadora. A continuación, la preparación incluyó la adición de 250 ml de tolueno seco al matraz y la agitación de la suspensión resultante a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 minutos. La preparación incluyó después la adición gota a gota de MAO en tolueno (30 % en peso) al matraz a temperatura ambiente para dar una relación en peso de MAO puro con respecto a la sílice de 0,9:1,0. La mezcla resultante se agitó después durante 30 minutos a temperatura ambiente y se calentó entonces hasta 115 °C durante 4 horas. La suspensión se filtró después a través de una frita de vidrio. El sólido resultante se lavó con 20 g de tolueno seco y tres veces con 20 g de isohexano. El soporte resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante otras 3 horas. Se suspendió MAO/soporte de SiO_2 (2 g) en hexano (20 ml). Se trató una suspensión de metaloceno (24 mg en 10 ml de hexano) con TiBAI (2,0 g del 30 % en peso en hexano) y se dejó en agitación durante aproximadamente 1 hora. La suspensión de metaloceno y TiBAI se añadió después a la suspensión del soporte y se dejó en agitación durante 1 hora. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con hexano. El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y se suspendió en aceite mineral.

Ejemplo 7 (comparativo): El soporte se preparó mediante secado de la sílice P10 a 150 °C en atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 12 horas. La sílice seca se almacenó a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno y después se introdujeron 20 g de la sílice en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con una barra agitadora. A continuación, la preparación incluyó la adición de 250 ml de tolueno seco al matraz y la agitación de la suspensión resultante a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 minutos. La preparación incluyó después la adición gota a gota de MAO en tolueno (30 % en peso) al matraz a temperatura ambiente para dar una relación en peso de MAO puro con respecto a la sílice de 0,5:1,0. La mezcla resultante se agitó después durante 30 minutos a temperatura ambiente y se calentó entonces hasta 115 °C durante 4 horas. La suspensión se filtró después a través de una frita de vidrio. El sólido resultante se lavó con 20 g de tolueno seco y tres veces con 20 g de isohexano. El soporte resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante otras 3 horas. Se suspendió MAO/soporte de SiO_2 (2 g) en hexano (20 ml). Se trató una suspensión de metaloceno (24 mg en 10 ml de hexano) con TiBAI (2,0 g del 30 % en peso en hexano) y se dejó en agitación durante aproximadamente 1 hora. La suspensión de metaloceno y TiBAI se añadió después a la suspensión del soporte y se dejó en agitación durante 1 hora. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con hexano. El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y se suspendió en aceite mineral.

Ejemplo 8: Se suspendió MAO/soporte de SiO_2 (2 g) en hexanos (20 ml) y se dejó en agitación durante aproximadamente 3 minutos. Se trató una suspensión de metaloceno (26 mg en 10 ml de hexano) con TiBAI (2,1 g del 30 % en peso en hexanos) y se dejó en agitación durante aproximadamente una hora. La suspensión del soporte se añadió después a la suspensión del metaloceno y el TiBAI y se dejó en agitación durante una hora. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con hexanos. El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y seguidamente se suspendió en aceite mineral.

Ejemplo 9: Se suspendió MAO/soporte de SiO_2 (2 g) en hexanos (20 ml) y se dejó en agitación durante aproximadamente 3 minutos. Se trató una suspensión de metaloceno (26 mg en 10 ml de hexano) con TiBAI (2,1 g del 30 % en peso en hexanos) y se dejó en agitación durante aproximadamente una hora. La suspensión de metaloceno y TiBAI se añadió después al soporte y se dejó en agitación durante una hora. La mezcla resultante se filtró después y se lavó tres veces con hexanos. El sólido amarillo parduzco resultante se secó después al vacío a temperatura ambiente durante una hora y seguidamente se suspendió en aceite mineral.

El catalizador resultante se puso en contacto después con monómeros de propileno para formar polipropileno. (720 g de propileno, 24 mmol de H_2 , 30 mg de catalizador, 60 mg de TEA1 en un reactor de 4 l a 67 °C durante 30 minutos con prepolimerización *in situ*). El reactor de laboratorio se cargó con propileno e hidrógeno con la temperatura a aproximadamente 32,22 °C. Se añadió después el catalizador, de nuevo con propileno, y la temperatura de reacción se aumentó a 67,22 °C durante aproximadamente cinco minutos.

Es este periodo de calentamiento el que se denomina normalmente prepolimerización *in situ*.

Los resultados de las polimerizaciones se resumen en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Operación n.º	Ejemplo n.º	Carga de metaloceno (% en peso)	TiBAI:metalloceno (relación molar)	MAO:SiO ₂ (relación molar)	Tiempo de contacto con TiBAI (h)	Actividad (g/g/h)	DA (g/cm ³)
1	1 (comp.)	1	Sin TiBAI	0,7:1	2	11.100	0,46
2	2	2	79,2	0,7:1	0,02	19.500	0,47
3	3	2	158,7:1	0,7:1	4	24.500	0,48
4	3	1	80:1	0,7:1	1	16.603	0,47
5	3	1,50	80:1	0,7:1	1	18.684	0,47
6	3	1,75	80:1	0,7:1	1	19.229	0,47
7	3	2,0	79:1	0,7:1	2	20.357	0,47
8	3	2,0	40:1	0,7:1	1	16.454	0,47
9	3	2,50	80:1	0,7:1	1	19.600	0,47
10	4	1,2	80:1	0,7:1	1	25.800	0,50
11	5	1,2	39,3:1	0,7:1	4	23.500	0,50
12	8	1,2	80:1	0,7:1	1	19.800	0,46
13	7 (comp.)	1,2	80:1	0,5:1	1	11.000	0,45
14	6	1,2	80:1	0,9:1	1	28.000	0,48
15	9	1,2	80:1	0,7:1	1	19.000	0,46

Los resultados anteriores muestran que la máxima actividad se consigue cuando el metaloceno está en contacto con el TiBAI más que cuando este está en contacto tanto con el metaloceno como con el soporte.

- 5 Además, se observó que el uso de un 20 % de TiBAI puede producir catalizadores con una actividad y carácter esponjoso similares a los encontrados con un 30 % en peso de TiBAI.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de un sistema catalítico que comprende:
 - 5 proporcionar un material de soporte y poner en contacto el material de soporte con un activador para formar un soporte activado, y en el que el soporte activado comprende una relación en peso del activador con respecto al material de soporte de entre 0,7:1 y 0,9:1;
 - proporcionar un compuesto catalizador de metal de transición;
 - poner en contacto el compuesto catalizador de metal de transición con triisobutil aluminio (TiBAI) para formar un compuesto catalizador modificado, en el que la puesta en contacto con el TiBAI consiste esencialmente en poner en contacto el compuesto catalizador de metal de transición con el TiBAI antes de poner en contacto el material de soporte con el compuesto catalizador de metal de transición; y
 - 10 poner en contacto el material de soporte con el compuesto catalizador modificado para formar un sistema catalítico soportado.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de soporte comprende sílice.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el activador comprende metilalumoxano.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto catalizador de metal de transición comprende un catalizador de metaloceno.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto catalizador de metal de transición comprende dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-1-indenil)zirconio.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto catalizador de metal de transición se pone en contacto con el triisobutil aluminio (TiBAI) durante un tiempo de aproximadamente 4 horas para formar el compuesto catalizador modificado.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema catalítico soportado comprende de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso del compuesto catalizador de metal de transición.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el TiBAI se pone en contacto con el componente catalizador de metal de transición en presencia de un disolvente inerte.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el disolvente inerte comprende isohexano; o el procedimiento de la reivindicación 10, en el que el TiBAI comprende una solución del 20 % en peso.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente poner en contacto el sistema catalítico soportado con un monómero de olefina para formar una poliolefina.
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la poliolefina comprende polipropileno isotáctico.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el sistema catalítico soportado da como resultado una productividad que es mayor que la de un sistema catalítico soportado sin el compuesto que contienen aluminio, siendo este último el TiBAI.
13. Un sistema catalítico soportado formado mediante el procedimiento de la reivindicación 1.