

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 289**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2008 PCT/US2008/074880**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2009 WO09029857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2008 E 08799007 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2195112**

54 Título: **Activadores de catalizador de aluminóxano derivados de agentes precursores de catión dialquilaluminio y uso de los mismos en catalizadores y polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

29.08.2007 US 968810 P

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

27.07.2017

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 FLORIDA STREET
BATON ROUGE, LA 70801, US**

72 Inventor/es:

**LUO, LUBIN;
SANGOKOYA, SAMUEL, A.;
WU, XIAO;
DIEFENBACH, STEVEN, P. y
KNEALE, BRIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 627 289 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 catalizador de aluminóxano derivados de agentes precursores de catión dialquilaluminio y uso de los mismos en catalizadores y polimerización de olefinas.

5 Los compuestos de alquilaluminio parcialmente hidrolizados conocidos como aluminóxanos (AO) se usan para activar metales de transición para la actividad de polimerización de olefinas. Un compuesto de este tipo, metilaluminóxano (MAO), es un co-catalizador/activador de aluminio frecuentemente elegido en la industria. Se ha dedicado un esfuerzo considerable a la mejora de la eficacia de sistemas de catalizador basados en el uso de aluminóxanos o aluminóxanos modificados para la polimerización de olefinas. Las patentes y publicaciones representativas en el campo del uso de aluminóxano incluyen las siguientes: patente estadounidense n.º 5.324.800
 10 concedida a Welborn *et al.*; patente estadounidense n.º 4.752.597 concedida a Turner; patentes estadounidenses n.ºs 4.960.878 y 5.041.584 concedidas a Crapo *et al.*; documento WO 96/02580 concedido a Dall'occo, *et al.*; documentos EP 0 277 003 y EP 0 277 004 concedidos a Turner; Hlatky, Turner y Eckman, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 2728-2729; Hlatky y Upton, *Macromolecules*, 1996, 29, 8019-8020, patente estadounidense n.º 5.153.157 concedida a Hlatky y Turner; patente estadounidense n.º 5.198.401 concedida a Turner, Hlatky y Eckman;
 15 Brintzinger, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1143-1170. A pesar de los avances tecnológicos, muchos activadores de catalizador de polimerización a base de aluminóxano carecen todavía de las eficiencias de activación requeridas para la aplicabilidad comercial, requieren una carga de aluminio inaceptablemente alta desde el punto de vista comercial, son caros (especialmente MAO) y tienen otros impedimentos para la implementación comercial.

20 Los documentos WO 2003/082879 y WO 2007/005400 (Sangokoya *et al.*) describen composiciones de aluminóxanato iónicas y métodos de preparación. Las composiciones de aluminóxanato iónicas se forman poniendo en contacto MAO no iónico regular con ligandos de base de Lewis monodentados o bidentados como octametiltrisiloxano (OMTS). El catión del aluminóxanato iónico comprende un catión de dimetilaluminio estabilizado mediante el ligando de base de Lewis bidentado quelante OMTS. Aunque estas composiciones de aluminóxanato iónicas son activadores eficaces en catálisis de poliolefinas, la preparación de estas composiciones conduce a
 25 mezclas de clatratos de dos fases que requieren tediosos procedimientos de tratamiento final tediosos para su aislamiento.

Otros aspectos de cationes de dialquilaluminio estabilizados por bases de Lewis y sus características de activación se describen en el documento de Klosin *et al.* WO 2000/011006 y *Organometallics*, 19 (2000) 4684-4686.

30 Babushkin y Brintzinger (J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 12869-12873) y Sarzotti *et al.* (J. Polymer Sci: Part A, Polymer Chemistry, págs. 1677-1690 publicado en línea el 15 de marzo de 2007) describen la activación por MAO de un precursor de catalizador de zirconoceno y se refieren a la importancia del catión de dialquilaluminio de metaloceno dimérico, por ejemplo, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$, para la eficiencia del catalizador. Maximizar estos tipos de cationes diméricos proporcionando altas razones molares de Al con respecto a Zr requiere grandes cantidades no deseadas de MAO.

35 El documento WO2007/005676 da a conocer una composición de activador derivada de al menos a) soporte de óxido metálico que tiene al menos un grupo hidroxilo unido por hidrógeno en la superficie, tal como sílice; y b) compuesto de organoaluminio que tiene al menos un ligando funcional voluminoso que comprende un alcóxido, un arilóxido, una alquilamida, una arilamida, una alquilarilamida, una dialquilamida, una diarilamida, un tiolato de alquilo, o un tiolato de arilo; en la que el soporte de óxido metálico y el compuesto de organoaluminio se combinan en
 40 cantidades suficientes y en condiciones suficientes para formar al menos un anión aluminato que se une de manera covalente al soporte de óxido metálico mediante dos átomos de oxígeno quelantes y que se une de manera iónica a un H+.

45 Por tanto, existe la necesidad de composiciones de tipo MAO que presenten mayores eficiencias para activar metales de transición para la polimerización de olefinas con respecto a MAO convencional. Adicionalmente, también existe la necesidad de tales composiciones que no se deriven de MAO aislado.

Esta invención cumple las necesidades descritas anteriormente proporcionando composiciones derivadas de al menos:

50 a) una composición intermedia derivada de i) al menos un compuesto de organoaluminio, un portador y una fuente de oxígeno combinados en cualquier orden o ii) al menos un portador y un compuesto de organoaluminio oxigenado; y

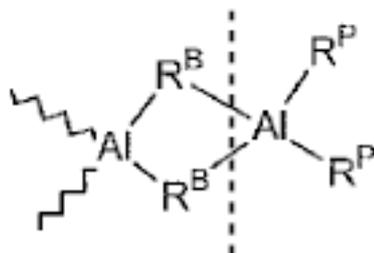
b) R^2_2AlY , en la que cada R^2 comprende independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 carbonos, e Y comprende un radical haluro, un radical alcóxido, un radical arilóxido, un radical amida sustituido con alquilo, un radical amida sustituido con arilo, un radical siloxilo, un radical boronoxilo, un radical diarilboronoxilo o un radical diarilboronoxilo halogenado. El portador puede comprender un óxido inorgánico. El óxido inorgánico puede

5 tener un volumen de poro de no menos de 0,3 ml/g y un diámetro de partícula promedio de 10 micrómetros a 500 micrómetros. El óxido inorgánico puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesia, titania, circonita o arcillas. El compuesto de organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio. El R^2_2AlY puede comprender haluro de dimetilaluminio, fluoruro de dialquilaluminio o fluoruro de dimetilaluminio. Las composiciones de esta invención son adecuadas para activar un componente de metal de transición. Las composiciones de esta invención pueden derivarse además de una base de Lewis. Según esta invención, pueden prepararse composiciones de catalizador para la polimerización de olefinas combinando al menos composiciones de esta invención y un componente de metal de transición.

10 Esta invención también proporciona métodos de polimerización de monómeros que comprenden llevar a cabo tal polimerización en presencia de una o más composiciones de catalizador según esta invención. También se proporcionan métodos de polimerización de monómeros que comprenden combinar una composición según esta invención, un componente de metal de transición y monómero.

15 Se ha reconocido que la formación de cationes de composiciones de aluminoxanato iónicas tal como se describe en los documentos WO 2003/082879 y WO 2007/005400 (Sangokoya *et al.*) resultan de poner en contacto una base de Lewis quelante con lo que se denomina un resto "precursor de catión dialquilaluminio" contenido dentro del armazón estructural de MAO. También se ha descubierto cómo aumentar la cantidad de tales precursores de catión dialquilaluminio en aluminoxanos, tales como MAO, mediante el uso de lo que se denomina "agentes precursores de catión dialquilaluminio", y que aumentar la cantidad de precursores de catión dialquilaluminio mejora sustancialmente el rendimiento catalítico de los aluminoxanos.

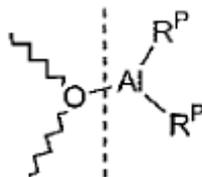
20 Con el fin de describir esta invención, el término "precursor de catión dialquilaluminio" significa un resto contenido dentro del armazón estructural de MAO que puede reaccionar con una base de Lewis (quelante o no quelante) para formar un catión dialquilaluminio estabilizado con base de Lewis. Con fines de ilustración, un precursor de catión dialquilaluminio puede comprender AlR^P_2 que está emparejado con una estructura principal de aluminoxano (AO), en la que cada R^P comprende independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono. Por ejemplo, un precursor de catión dialquilaluminio puede unirse a uno o dos grupos alquilo en la estructura principal de AO mediante unión de puente de alquilo (denominada enlace de tres-centros-dos-electrones o enlace 3c-2e):



Estructura principal de AO

Precursor de catión dialquilaluminio ( es una estructura de AO voluminosa)

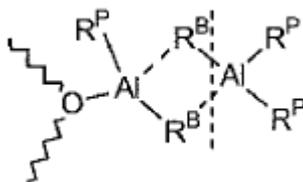
30 En otro ejemplo con fines de ilustración, un precursor de catión dialquilaluminio puede unirse a uno o dos átomos de oxígeno en la estructura principal de AO:



Estructura principal de AO

Precursor de catión dialquilaluminio ( es una estructura de AO voluminosa)

35 En otro ejemplo, con fines de ilustración, un precursor de catión dialquilaluminio puede formarse a través de la coordinación de un trialquilaluminio AlR^P_3 con un centro de aluminio insaturado de manera coordinada:

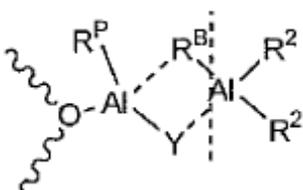


Estructura principal de AO

Precursor de catión dialquilaluminio (es una estructura de AO voluminosa)

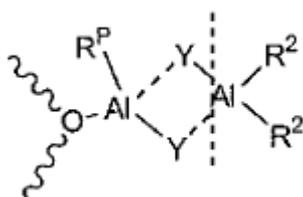
5 En estos ejemplos de estructura principal de AO/precursor de catión dialquilaluminio, cada R^B puede comprender independientemente uno o más heteroátomos, tales como F, Cl, Br, O, N, un grupo que contiene al menos uno de los heteroátomos, o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono. Cada R^P puede comprender independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono.

10 Con el fin de describir esta invención, el término “agente precursor de catión dialquilaluminio” significa R^2_2AlY , en la que cada R^2 comprende independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono e Y comprende un heteroátomo o grupo. Con fines de ilustración, el agente precursor de catión dialquilaluminio puede o bien coordinarse con un sitio de aluminio insaturado a través de un heteroátomo para formar el precursor de catión dialquilaluminio o bien reemplazar a un trialquilaluminio coordinado para formar un precursor de dialquilaluminio modificado electrónicamente (por ejemplo, con $Y = F$), modificado estéricamente (por ejemplo, con $Y = 2,6\text{-di-tBu-4-Me-fenoxilo}$ (BHT)), o modificado tanto electrónica como estéricamente (por ejemplo, con $Y = \text{pentafluorofenoxilo}$) para potenciar la formación del catión dialquilaluminio cuando un precursor de dialquilaluminio de este tipo se pone en contacto con una base de Lewis. Con fines de ilustración, después del tratamiento con un agente precursor de catión dialquilaluminio, el precursor de dialquilaluminio generado o modificado puede tener una o más estructuras, de las cuales siguen algunos ejemplos:



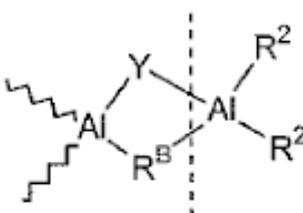
20 Estructura principal de AO

Precursor de catión dialquilaluminio (es una estructura de AO voluminosa)



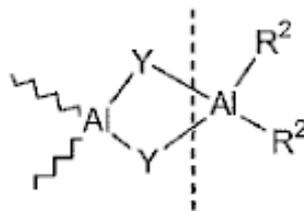
Estructura principal de AO

Precursor de catión dialquilaluminio (es una estructura de AO voluminosa)



25 Estructura principal de AO

Precursor de catión dialquilaluminio (es una estructura de AO voluminosa)



Estructura principal de AO

Precursor de catión dialquilaluminio ( es una estructura de AO voluminosa)

5 Se ha encontrado que pueden activarse significativamente más moléculas de metaloceno con la misma cantidad de un AO después de tratamiento con el agente precursor de catión dialquilaluminio.

Composiciones intermedias

Las composiciones intermedias de esta invención pueden formarse combinando al menos un portador/sopORTE, un compuesto de organoaluminio y una fuente de oxígeno. La fuente de oxígeno puede ser cualquier fuente de un átomo de oxígeno incluyendo O₂, H₂O, y puede ser agua que esté contenida en el portador/sopORTE. Esta invención no se limita a cualquier orden específico de adición cuando se combinan componentes. Por ejemplo, el orden de adición puede ser [(portador/sopORTE + fuente de oxígeno) + compuesto de organoaluminio], o puede ser [(compuesto de organoaluminio + fuente de oxígeno) + portador/sopORTE]. Además, un compuesto de organoaluminio oxigenado, por ejemplo, MAO, puede combinarse con un portador/sopORTE. Tal como se usa en el presente documento, un compuesto de organoaluminio oxigenado es un compuesto que se ha derivado de al menos un compuesto de organoaluminio y una fuente de oxígeno. El fin de formar esta composición intermedia es generar que sitios de Lewis (es decir, sitios adecuadas para aceptar al menos un par de electrones) reaccionen con el agente precursor de catión dialquilaluminio para generar precursores de catión dialquilaluminio en los portadores/sopORTES. El material de partida de un portador puede contener agua absorbida, que puede servir como la fuente de oxígeno. Una segunda fuente de oxígeno se vuelve entonces opcional. El portador que contiene agua puede combinarse entonces con un compuesto de organoaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), para formar la composición intermedia. El portador/sopORTE puede secarse en primer lugar para eliminar el agua absorbida y puede añadirse entonces de nuevo una cantidad predeterminada de agua al portador/sopORTE para un control más preciso del contenido en agua. Por ejemplo, cuando el portador comprende sílice, el contenido en agua puede ser de desde el 1% en peso hasta el 30% en peso, o desde el 5% en peso hasta el 15% en peso, o desde el 8% en peso hasta el 12% en peso, basado en el peso total del portador. La fuente de oxígeno puede combinarse con el compuesto de organoaluminio para formar un primer producto (por ejemplo, MAO formado a partir de agua y TMA o a partir de Ph₃COH y TMA), seguido por formar un segundo producto (composición derivada de portador/sopORTE y compuesto de organoaluminio oxigenado) combinando el primer producto con un portador/sopORTE secado o no secado.

Portadores/sopORTES

Los portadores que contienen agua útiles en composiciones según esta invención comprenden portadores inorgánicos o portadores orgánicos. Tales portadores contienen agua y particularmente, son aquellos en los que el agua absorbida no se ha eliminado perfectamente. Además, tales portadores pueden ser aquellos en los que se ha añadido una cantidad predeterminada de agua después de que el agua absorbida se eliminase de los mismos de manera completa o incompleta. Esta invención proporciona que tales portadores pueden contener hasta un porcentaje de agua de modo que el agua libre no se filtre del portador. Tales portadores pueden ser o bien no calcinados o bien calcinados a baja temperatura. Tal como se usa en el presente documento, un portador "no calcinado" es un portador que no se ha sometido a propósito a tratamiento de calcinación, y un portador "calcinado a baja temperatura" es un portador que se ha calcinado a una temperatura de hasta menos de 200°C, o hasta 100°C, o a 50°C. El tiempo de calcinación puede ser a 86°C durante 4 horas. Además, la calcinación puede realizarse en cualquier atmósfera, por ejemplo, en una atmósfera de aire o un gas inerte o a vacío.

Los portadores que contienen agua que son útiles en composiciones de activador según esta invención comprenden portadores inorgánicos o portadores orgánicos. Puede usarse una pluralidad de portadores como mezcla, y los portadores de esta invención pueden comprender agua como agua absorbida o en forma de hidrato. Un portador de esta invención puede ser poroso y tener un volumen de poro total de no menos de 0,1 ml/g de sílice, o no menos de 0,3 ml/g. Un portador de esta invención puede tener un volumen de poro total de 1,6 ml/g de sílice. El diámetro de partícula promedio del portador puede ser de desde 5 micrómetros hasta 1000 micrómetros, o de desde 10 micrómetros hasta 500 micrómetros.

- Una sílice útil en esta invención es porosa y tiene un área superficial en el intervalo de desde 10 m²/g de sílice hasta 1000 m²/g de sílice, incluyendo el intervalo de 10 m²/g de sílice a 700 m²/g de sílice, un volumen de poro total en el intervalo de desde 0,1 cm³/g de sílice hasta 4,0 cm³/g de sílice, y un diámetro de partícula promedio en el intervalo de desde 10 micrómetros hasta 500 micrómetros. Una sílice útil en esta invención puede tener un área superficial en el intervalo de desde 50 m²/g hasta 500 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de desde 0,5 cm³/g hasta 3,5 cm³/g, y un diámetro de partícula promedio en el intervalo de desde 15 micrómetros hasta 150 micrómetros. Una sílice útil puede tener un área superficial en el intervalo de desde 200 m²/g hasta 350 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de desde 1,0 cm³/g hasta 2,0 cm³/g, y un diámetro de partícula promedio en el intervalo de desde 10 micrómetros hasta 110 micrómetros.
- Un diámetro de poro promedio de un portador de dióxido de silicio poroso típico útil en esta invención está en el intervalo de desde 1 nm (10 ángstrom) hasta 100 nm (1000 ángstrom), o desde 5 nm (50 ángstrom) hasta 50 nm (500 ángstrom), o desde 17,5 nm (175 ángstrom) hasta 35 nm (350 ángstrom). Un contenido típico en grupos hidroxilo es de desde 2 mmol OH/g de sílice hasta 10 mmol OH/g de sílice, con o sin la presencia de agua unida por hidrógeno, tal como se determina mediante la siguiente reacción de Grignard. La mayoría de estos grupos OH activos reacciona fácilmente con cloruro de bencilmagnesio de Grignard para producir tolueno, y esta reacción puede usarse para cuantificar la concentración de grupos OH activos en una sílice particular. Alternativamente, puede usarse trietilaluminio para la valoración en lugar de un reactivo de Grignard. Un contenido típico en grupos hidroxilo es de desde 2 mmol OH/g de sílice hasta 10 mmol OH/g de sílice, o de 3 mmol OH/g de sílice a 8 mmol OH/g de sílice, o desde 3,3 mmol OH/g de sílice hasta 7,2 mmol OH/g de sílice.
- Los portadores inorgánicos de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen óxidos inorgánicos, compuestos de magnesio y minerales de arcilla. Los óxidos inorgánicos pueden comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesia, titanía, circonita y arcillas. Los óxidos inorgánicos de ejemplo útiles en esta invención incluyen SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂ y óxidos dobles de los mismos, por ejemplo SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-TiO₂, SiO₂-TiO₂-MgO. Los compuestos de magnesio de ejemplo útiles en esta invención incluyen MgCl₂, y MgCl(OEt). Los minerales de arcilla de ejemplo útiles en esta invención incluyen caolín, bentonita, arcilla kibushi, arcilla geyloam, alofana, hisingerita, pirofilita, talco, micas, montmorillonitas, vermiculita, cloritas, paligorskita, caolinita, nacrita, dickita y haloisita.
- Los portadores orgánicos de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen polímero acrílico, polímero de estireno, polímero de etileno y polímero de propileno. Los polímeros acrílicos de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen polímeros de monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y metacrilonitrilo, y copolímeros de los monómeros y compuestos polimerizables por reticulación que tienen al menos dos enlaces insaturados. Los polímeros de estireno de ejemplo que pueden ser útiles en esta invención incluyen polímeros de monómeros de estireno tales como estireno, viniltolueno y etilvinilbenceno, y copolímeros de los monómeros y compuestos polimerizables por reticulación que tienen al menos dos enlaces insaturados. Los compuestos polimerizables por reticulación de ejemplo que tienen al menos dos enlaces insaturados incluyen divinilbenceno, trivinilbenceno, diviniltolueno, divinilcetona, ftalato de dialilo, maleato de dialilo, N,N'-metilbisacrilamida, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol.
- El portador orgánico útil en esta invención tiene al menos un grupo funcional polar. Los ejemplos de grupos funcionales polares adecuados incluyen grupo amino primario, grupo amino secundario, grupo imino, grupo amida, grupo imida, grupo hidrazida, grupo amidino, grupo hidroxilo, grupo hidroperoxilo, grupo carboxilo, grupo formilo, grupo metiloxicarbonilo, grupo carbamoilo, grupo sulfo, grupo sulfino, grupo sulfeno, grupo tiol, grupo tiocarboxilo, grupo tioformilo, grupo pirrolilo, grupo imidazolilo, grupo piperidilo, grupo indazolilo y grupo carbazolilo. Cuando el portador orgánico originalmente tiene al menos un grupo funcional polar, el portador orgánico puede usarse como es. Pueden introducirse también uno o más tipos de grupos funcionales polares sometiendo al portador orgánico como matriz a un tratamiento químico adecuado. El tratamiento químico puede ser cualquier método que puede introducir uno o más grupos funcionales polares en el portador orgánico. Por ejemplo, puede ser una reacción entre polímero acrílico y polialquileno poliamina tal como etilendiamina, propanodiamina, dietilentriamina, tetraetilenpentamina o dipropilentriamina. Como método específico de una reacción de este tipo, por ejemplo, existe un método de tratamiento de un polímero acrílico (por ejemplo poli(acrilonitrilo)) en un estado de suspensión en una disolución mixta de etilendiamina y agua a 100°C o más, por ejemplo desde 120°C hasta 150°C. La cantidad de grupo funcional polar por gramo unitario en el portador orgánico que tiene un grupo funcional polar puede ser de desde 0,01 hasta 50 mmol/g, o desde 0,1 hasta 20 mmol/g.

Compuestos de organoaluminio

- Los compuestos de organoaluminio útiles en esta invención pueden comprender $\text{AlR}_n(\text{XR}^1_m)_{(3-n)}$ en la que Al es aluminio; cada R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada R puede ser igual que, o diferente de, cualquier otro R; para cada XR^1 , X es un heteroátomo y R^1 es un grupo orgánico unido al Al a través del heteroátomo y que tiene hasta 20 átomos de carbono; cada XR^1 puede ser igual que, o diferente de, cualquier otro XR^1 ; y n es 1, 2 ó 3. Cuando X es haluro, m = 0; cuando X es O o S, m = 1; cuando X es N o P, m = 2. Cada R puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada. Los ejemplos de R incluyen grupos alquilo que

tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y n-pentilo, neopentilo.

Los ejemplos de $\text{AlR}_n(\text{XR}^1_m)_{(3-n)}$ útiles en esta invención incluyen, para compuestos con $n = 3$: trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dimetilaluminio; para compuestos con $n = 1$ ó 2 y $m = 0$: AlMe_2Cl , AlMeCl_2 , AlMe_2F , AlMeF_2 ; para compuestos con $n = 1$ ó 2 y $m = 1$: (2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)diisobutilaluminio, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)isobutilaluminio, (2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)diethylaluminio, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)ethylaluminio, (2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)dimethylaluminio, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi)methylaluminio, $\text{AlMe}_2(\text{O}^t\text{Bu})$, $\text{AlMe}(\text{O}^t\text{Bu})_2$, $\text{AlMe}_2(\text{OCPh}_3)$, $\text{AlMe}(\text{OCPh}_3)_2$; para compuestos con $n = 1$ ó 2 y $m = 2$: $\text{AlMe}_2(\text{NMe}_2)$, $\text{AlMe}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{AlMe}_2(\text{NEt}_2)$, $\text{AlMe}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{AlEt}_2(\text{NMe}_2)$, $\text{AlEt}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{AlEt}_2(\text{NEt}_2)$, $\text{AlEt}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{Al}^i\text{Bu}_2(\text{NMe}_2)$, $\text{Al}^i\text{Bu}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{Al}^i\text{Bu}_2(\text{NEt}_2)$, $\text{Al}^i\text{Bu}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$, $\text{AlMe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$; y mezclas de los mismos.

Los compuestos de organoaluminio de esta invención pueden prepararse mediante cualquier método adecuado, incluyendo los métodos actualmente conocidos, como resultará familiar para los expertos en la técnica, o métodos que pueden llegar a ser conocidos.

15 Fuente de oxígeno

La fuente de oxígeno puede ser cualquier fuente de un átomo de oxígeno, por ejemplo, agua en el portador. De otro modo, la fuente de oxígeno puede ser cualquier fuente de oxígeno adecuada, como resultará familiar para los expertos en la técnica dadas las enseñanzas de esta memoria descriptiva. Los ejemplos incluyen 1) la forma libre de agua en o bien la fase de gas o bien la fase condensada (líquida o sólida), 2) una forma coordinada de agua tal como sales metálicas hidratadas (por ejemplo, $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_n$), 3) agua absorbida en compuestos que contienen grupos hidroxilo y tamicos moleculares. Adicionalmente, la fuente de oxígeno puede ser hidroxilo o carbonilo que contiene compuestos en los que el átomo de oxígeno se une directamente a o bien un carbono terciario y un hidrógeno, por ejemplo, $^t\text{BuOH}$, y Ph_3COH , o similar o bien a un carbono terciario y un Al después de reaccionar con un trialquilaluminio, por ejemplo, PhCOMe y PhCOOH . Dependiendo del compuesto de organoaluminio en uso, la cantidad de fuente de oxígeno puede ajustarse de modo que cada uno de una mayoría (al menos el 50% en moles) de los átomos de oxígeno del mismo se pone en contacto al menos con dos átomos de aluminio. La razón molar Al:O puede ser de 100:1, 50:1, 10:1, 1:1, 1:1,2, o puede ser una razón de modo que la cantidad de residuo hidroxilo o alcóxido no interaccione significativamente con las especies de catalizador activas generadas durante los métodos de esta invención.

30 Agente precursor de catión dialquilaluminio

Los agentes precursores de catión dialquilaluminio útiles en esta invención incluyen R^2_2AlY , en la que cada R^2 comprende independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, Al es aluminio e Y comprende un heteroátomo o grupo unido al Al. Cada grupo hidrocarbilo puede comprender uno o más grupos sustituidos con heteroátomos, aunque esto no se requiere. Y puede comprender, por ejemplo, un heteroátomo tal como O, N, o un grupo tal como radical haluro, radical alcóxido, radical arilóxido, radical amida sustituido con alquilo, radical amida sustituido con arilo, radical siloxilo, radical boronoxilo, radical diarilboronoxilo y radical diarilboronoxilo halogenado.

Los agentes precursores de catión dialquilaluminio adecuados incluyen, por ejemplo, fluoruro de dimetilaluminio (Me_2AlF), cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, fluoruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, fluoruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-hexilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, isobutóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, pentafluorofenóxido de dimetilaluminio ($\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$), (2,6-di-t-butil-4-metil)fenóxido de dimetilaluminio ($\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$), (2,6-di-isobutil)fenóxido de dimetilaluminio, dimetilamida de dimetilaluminio, dietilamida de dimetilaluminio, dibutilamida de dimetilaluminio, metilfenilamida de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio, isobutóxido de dietilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, pentafluorofenóxido de dietilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metil)fenóxido de dietilaluminio, (2,6-di-isobutil)fenóxido de dietilaluminio, dimetilamida de dietilaluminio, dietilamida de dietilaluminio, dibutilamida de dietilaluminio, metilfenilamida de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, pentafluorofenóxido de diisobutilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metil)fenóxido de diisobutilaluminio, (2,6-di-isobutil)fenóxido de diisobutilaluminio, dimetilamida de diisobutilaluminio, dietilamida de diisobutilaluminio, dibutilamida de diisobutilaluminio y metilfenilamida de diisobutilaluminio.

Los agentes precursores de catión dialquilaluminio pueden prepararse también *in-situ* mezclando AlR^2_3 (por ejemplo, AlMe_3) con AlR^2Y_2 (por ejemplo, AlMeF_2) o AlY_3 (por ejemplo, AlF_3). El AlR^2_3 puede combinarse con una composición intermedia derivada de al menos un compuesto de organoaluminio, un portador y una fuente de oxígeno, o puede coordinarse con o con una parte del armazón de MAO.

Base de Lewis

El componente de base de Lewis es opcional. Cuando se incluye, la base de Lewis puede ser quelante o no quelante. La base de Lewis es un reactivo que puede donar al menos un par de electrones para formar un complejo de catión dialquilaluminio estable derivado del precursor de catión dialquilaluminio en el sistema, incluyendo N, O, o donadores de haluro. Por ejemplo, las bases de Lewis adecuadas incluyen bases de Lewis no quelantes tales como PhNMe₂, PhNEt₂, PhNPr₂, Ph₂NMe, Ph₂Net, Ph₂NPr, NMe₃, NEt₃, Me₃SiOSiMe₃, EtOEt, THF (tetrahidrofurano), PhOMe, ^tBuOMe, CIPh y FPh y bases de Lewis quelantes tales como Me₂N(CH₂)₂NMe₂, Et₂N(CH₂)₂NEt₂, Ph₂N(CH₂)₂NPh₂, Me₂N(CH₂)₃NMe₂, Et₂N(CH₂)₃NEt₂, Ph₂N(CH₂)₃NPh₂, Me₃SiOSi(Me)₂OSiMe₃ (OMTS), MeO(CH₂)₂OMe, EtO(CH₂)₂OEt, PhO(CH₂)₂OPh, MeO(CH₂)₃OMe, EtO(CH₂)₃OEt y Ph₂O(CH₂)OPh.

10 Preparación de composiciones de esta invención

Las composiciones de activador según esta invención pueden derivarse de al menos un portador, una fuente de oxígeno, un compuesto de organoaluminio y un agente precursor de catión dialquilaluminio. El portador puede combinarse con el compuesto de organoaluminio y la fuente de oxígeno para formar una composición intermedia, y al menos una parte de la composición intermedia puede combinarse con el agente precursor de catión dialquilaluminio para formar una composición de activador de esta invención. La fuente de oxígeno puede ser agua que ya está en el portador. Además, el organoaluminio y la fuente de oxígeno (por ejemplo, agua) pueden combinarse previamente para formar un compuesto de organoaluminio oxigenado que se combina entonces con el portador para formar una composición intermedia. El agua tal como se usa en los métodos de esta invención puede ser agua potable.

La combinación puede realizarse en una atmósfera de gas inerte; a una temperatura de desde -80°C hasta 200°C, o desde 0°C hasta 150°C; el tiempo de combinación puede ser de desde 1 minuto hasta 36 horas, o desde 10 minutos hasta 24 horas. Los tratamientos de ejemplo tras la finalización de la operación de combinación incluyen filtración del sobrenadante, seguido de lavado con disolvente inerte y evaporación de disolvente a presión reducida o en flujo de gas inerte, pero estos tratamientos no se requieren. La composición de activador resultante puede usarse para la polimerización en cualquier estado adecuado, incluyendo polvo fluido, seco o semiseco, y puede usarse para la polimerización en el estado de estar suspendido en disolvente inerte. La combinación de portador, fuente de oxígeno y compuesto de organoaluminio puede realizarse a temperatura ambiental y a un tiempo de combinación de desde 15 minutos hasta 48 horas, o desde 15 minutos hasta 6 horas; la combinación resultante puede usarse como tal o calentarse posteriormente hasta una temperatura de 80°C a 150°C. Alternativamente, la combinación de portador, fuente de oxígeno y compuesto de organoaluminio puede realizarse a una temperatura de desde 80°C hasta 150°C a un tiempo de combinación de desde 15 minutos hasta 6 horas. Al menos una parte de la composición intermedia resultante se combina con agente precursor de catión dialquilaluminio.

La razón en % en moles de Al del agente precursor de catión dialquilaluminio (R²₂AlY) con respecto al Al en la composición intermedia puede ser de desde 1:30, desde 8:25 o desde 12:17, u otras razones que se encuentren dentro del intervalo 1:30. Sin embargo, dependiendo de las propiedades físicas del portador, la razón en % en moles puede variar fuera del intervalo 1:30 si se necesita, tal como puede determinar un experto en la técnica dadas las enseñanzas proporcionadas en esta memoria descriptiva.

La cantidad de átomos de aluminio en el producto, por ejemplo, componente sólido, obtenido combinando portador calcinado a baja temperatura y compuesto de dialquilaluminio puede ser de no menos de 0,1 mmol de átomos de aluminio, o no menos de 1 mmol de átomos de aluminio, en 1 g del componente sólido en el estado seco.

Pueden prepararse composiciones de los mismos (i) combinando portador que contiene agua con compuesto de organoaluminio, añadiendo luego agente precursor de catión dialquilaluminio; (ii) combinando MAO con portador, añadiendo luego agente precursor de catión dialquilaluminio; o (iii) combinando portador con agua, añadiendo luego compuesto de organoaluminio, añadiendo luego agente precursor de catión dialquilaluminio.

45 Catalizadores para la polimerización de olefinas

Las composiciones de activador de esta invención son útiles en catalizadores para la polimerización de olefinas. La composición de activador según esta invención y el componente de metal de transición pueden añadirse cada uno independientemente, aunque simultáneamente de manera sustancial, a un monómero para catalizar la polimerización. La composición de activador y el componente de metal de transición pueden combinarse para formar producto y al menos una parte del producto puede añadirse a un monómero para catalizar la polimerización. La razón Al:metal de transición puede ser de 1:1 a 1000:1, por ejemplo, puede ser de 200:1 a 300:1.

Catalizadores para la polimerización de olefinas - Componente de metal de transición

El componente de metal de transición puede comprender cualquier componente de metal de transición que tenga

potencial de polimerización de olefinas. Por ejemplo, el componente de metal de transición puede comprender uno o más componentes de metaloceno de metales de transición.

5 El componente de metal de transición puede comprender precursor de catalizador ML_aQ_{q-a} (en la que M representa un átomo de metal de transición del 4º grupo o de la serie de lantánidos de la tabla periódica de los elementos (1993, IUPAC), y los ejemplos del mismo incluyen metales de transición del 4º grupo de la tabla periódica, tales como átomo de titanio, átomo de circonio y átomo de hafnio y metales de transición de la serie de lantánidos, tales como samario; L representa un grupo que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo o un grupo que tiene al menos un heteroátomo, siendo al menos un L un grupo que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, y una pluralidad de L pueden ser iguales o diferentes y pueden estar reticulados entre sí; Q representa radicales haluro, radicales alcóxido, radicales amida y radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; "a" representa un número que satisface la expresión $0 < a \leq q$; y q representa la valencia del átomo de metal de transición M).

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

20 Los grupos ciclopentadienilo sustituidos de ejemplo incluyen grupo metilciclopentadienilo, grupo etilciclopentadienilo, grupo n-propilciclopentadienilo, grupo n-butilciclopentadienilo, grupo isopropilciclopentadienilo, grupo isobutilciclopentadienilo, grupo sec-butilciclopentadienilo, grupo terc-butilciclopentadienilo, grupo 1,2-dimetilciclopentadienilo, grupo 1,3-dimetilciclopentadienilo, grupo 1,2,3-trimetilciclopentadienilo, grupo 1,2,4-trimetilciclopentadienilo, grupo tetrametilciclopentadienilo y grupo pentametilciclopentadienilo.

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

Los grupos de ejemplo que tienen al menos un heteroátomo incluyen grupo metilamino, grupo terc-butilamino, grupo bencilamino, grupo metoxilo, grupo terc-butoxilo, grupo fenoxilo, grupo pirrolilo y grupo tiometoxilo y similares.

30 Uno o más grupos que tienen esqueleto de ciclopentadienilo, o uno o más grupo que tienen esqueleto de ciclopentadienilo y uno o más grupos que tienen al menos un heteroátomo, pueden reticularse 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 metilsililileno.

35 Q en el componente de metal de transición comprende radicales haluro, radicales alcóxido, radicales amida, radical hidrógeno o radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de Q incluyen Cl, F, Br, MeO, EtO, PhO, C_6F_5O , BHT, Me_2N , Et_2N , Ph_2N , $(Me_3Si)_2N$, grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo bencilo, grupos sililo tales como Me_3Si y Ph_3Si .

40 Los ejemplos de componente de metal de transición ML_aQ_{q-a} , en la que M comprende circonio, incluyen dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio, dimetilo de bis(pentametilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio, dicloruro de bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(fluorenil)circonio, dicloruro de etilenbis(indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienilfluorenil)circonio, dicloruro de difenilsililenbis(indenil)circonio, dicloruro de ciclopentadienildimetilaminocirconio, dicloruro de ciclopentadienilfenoxycirconio, dicloruro de dimetil(terc-butilamino)(tetrametilciclopentadienil)silanocirconio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi)circonio, dicloruro de dimetilsililen(tetrametilciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi)circonio, bis(ciclopentadienil)dimetilcirconio, bis(metilciclopentadienil)dimetilcirconio, bis(pentametilciclopentadienil)dimetilcirconio, bis(indenil)dimetilcirconio, bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)dimetilcirconio, bis(fluorenil)dimetilcirconio, etilenbis(indenil)dimetilcirconio, dimetilsililen(ciclopentadienilfluorenil)dimetilcirconio, difenilsililenbis(indenil)dimetilcirconio, ciclopentadienildimetilaminodimetilcirconio, 50 ciclopentadienilfenoxidimetilcirconio, dimetil(terc-butilamino)(tetrametilciclopentadienil)dimetilsilanocirconio, isopropiliden(ciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi)dimetilcirconio, y dimetilsililen(tetrametilciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi)dimetilcirconio.

Los componentes de metales de transición a modo de ejemplo adicionales ML_aQ_{q-a} incluyen componentes en los que se reemplaza circonio con titanio o hafnio en los componentes de circonio anteriores.

Los componentes de metales de transición a modo de ejemplo adicionales ML_aQ_{q-a} incluyen componentes en los que Q puede ser igual o diferente en una molécula.

Otros precursores de catalizador útiles en esta invención son: rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-indenil)dimetilcirconio (M1); dicloruro de rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio (M1dc); rac-dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)dimetilcirconio (M2); rac-dimetilsililbis(2-metil-4,5-benzoindenil)dimetilcirconio (M3); rac-etilenbis(tetrahidroindenil)dimetilcirconio (M4); dicloruro de rac-etilenbis-(tetrahidroindenil)circonio (M4dc); y rac-etilenbis(indenil)dimetilcirconio (M5), bis(1-butil-3-metilciclopentadienil)dimetilcirconio (M6), cloruro de bis(1-butil-3-metilciclopentadienil)circonio (M6dc).

Polimerización usando las composiciones de activador de esta invención

10 Cuando se usan composiciones de activador de la presente invención en polimerización, puede usarse cualquier olefina o diolefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono como monómero para la polimerización. Los ejemplos
 15 específicos de los mismos incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-hexadeceno, 1-eicoceno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-2-penteno-1, vinilciclohexano, estireno, dicitropentadieno, norborneno y 5-etiliden-2-norborneno. En la presente invención, la copolimerización puede realizarse usando dos o más monómeros simultáneamente. Los ejemplos específicos de los monómeros que constituyen el copolímero incluyen etileno/una α olefina tal como etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/propileno/1-buteno y etileno/propileno/5-etiliden-2-norborneno y propileno/1-buteno.

Puede usarse tanto el método de polimerización en fase líquida como el método de polimerización en fase gas. Los
 20 ejemplos de disolventes usados para la 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 usar al menos una parte de la olefina que va a polimerizarse como disolvente. La polimerización puede realizarse de manera discontinua, semicontinua o continua, y la polimerización puede realizarse en dos o más etapas que difieren en las condiciones de reacción. La temperatura de polimerización puede ser de desde -50°C hasta 200°C , o desde 0°C hasta 100°C . La presión de polimerización puede ser desde presión atmosférica hasta 100 kg/cm^2 , o desde presión atmosférica hasta 50 kg/cm^2 .
 25 El tiempo de polimerización apropiado puede determinarse mediante medios conocidos por los expertos en la técnica según el polímero de olefina deseado y aparato de reacción, y está normalmente dentro del intervalo de desde 1 minuto hasta 20 horas. En la presente invención, puede añadirse un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno para ajustar el peso molecular del polímero de olefina que va a obtenerse en la polimerización.

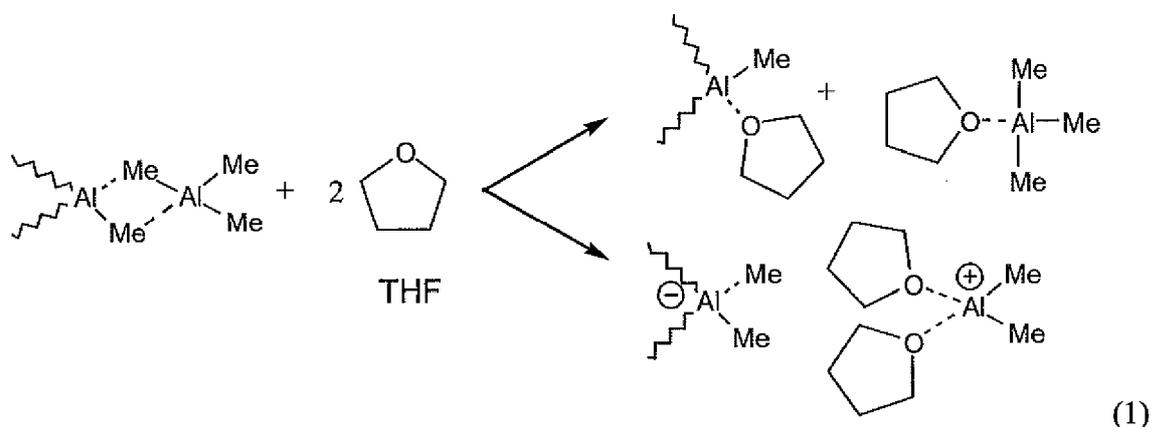
30 Puede añadirse el compuesto de organoaluminio durante la polimerización para eliminar impurezas, tales como agua. El compuesto de organoaluminio útil en el presente documento puede comprender una variedad de compuestos de organoaluminio, incluyendo al menos un compuesto de organoaluminio actualmente conocido, por ejemplo, compuesto de organoaluminio $R^3_cAlY_{3-c}$ (en el que R^3 representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Y representa átomo de hidrógeno y/o átomos de halógeno; y "c" representa un número entero de 0 a 3). Los ejemplos específicos de R^3 incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo y grupo n-hexilo. Los ejemplos específicos del átomo de halógeno para Y incluyen átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo. Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio $R^3_cAlY_{3-c}$ 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 di-n-hexilaluminio.

Ejemplos

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

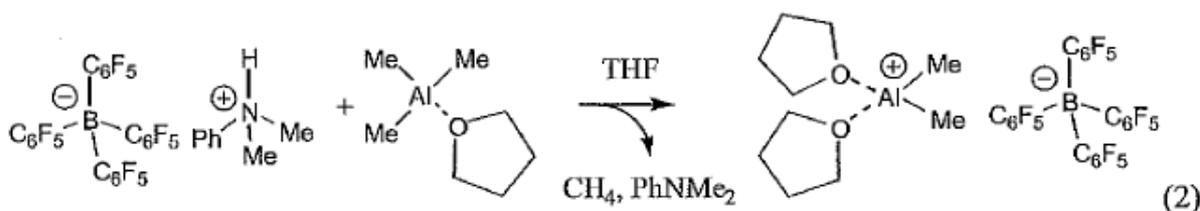
Ejemplo 1- Identificación de precursor de $[Me_2Al]^+$ en MAO

Este experimento usó espectroscopía de RMN para identificar el precursor de $[Me_2Al]^+$ en MAO basándose en la reacción a continuación (Reacción 1):



Precursor de $[\text{AlMe}_2]^+$

El THF puede extraer parcialmente el precursor de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$ en MAO para formar un complejo con la parte de catión $[\text{Me}_2\text{Al}]^+(\text{THF})_2$ que muestra la señal de Me como un pico de singlete en el lado izquierdo de $\text{AlMe}_3(\text{THF})$ en la ^1H RMN (figura 1-B). La parte de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+(\text{THF})_2$ puede formarse también a partir de la reacción de



La región de señal de Me se muestra en la figura 1-A. Cuando se realizaron adiciones conocidas de una pequeña cantidad del producto de reacción 2 a una disolución de THF-MAO (región de Me mostrada como figura 1-B), el pico de singlete en el lado izquierdo de $\text{AlMe}_3(\text{THF})$ aumentó desde una intensidad de 1,0 hasta 2,2 (figura 1-C), indicando que pico de singlete del lado izquierdo es $[\text{Me}_2\text{Al}]^+(\text{THF})_2$.

Ejemplo 2 – Aumento de la concentración del precursor de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$ en MAO soportado sobre sílice mediante el tratamiento de un agente Me_2AlF precursor de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$

Este experimento usó la muestra de MAO soportada sobre sílice (experimento 5-2a) y la muestra de MAO soportada sobre sílice tratada con Me_2AlF derivada (experimento 6-2a), respectivamente, para los estudios de RMN para mostrar que el precursor de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$ en el MAO soportado aumentaba significativamente mediante un tratamiento de este tipo.

Se pesaron 50 mg de la muestra sólida y 40 mg de difeniletano (DPE, como patrón interno) (hasta casi 0,1 mg) en un vial de 20 ml. Se añadieron entonces 2 ml de THF-d8 al vial. Tal como se usa en el presente documento, THF-d8 significa un disolvente deuterado para bloquear la señal de RMN en el que casi la totalidad de los 8 protones de THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) se han reemplazado por 8 átomos de deuterio ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$). Se agitó la suspensión durante 10 min y se dejó sedimentar la suspensión durante 30 min. Luego se tomaron muestras del sobrenadante para el análisis de RMN. Se adquirieron datos cuantitativos de RMN y se calculó el contenido en componente basándose en el patrón interno añadido. La región de Al-Me del espectro de RMN para el sobrenadante de MAO soportado sobre sílice del experimento 5-2a se muestra en la figura 2-A, y la región de Al-Me del espectro de ^1H RMN para el sobrenadante del MAO soportado sobre sílice tratado con Me_2AlF del experimento 6-2a se muestra en la figura 2-B. Al comparar las figuras 2-A y 2-B, puede observarse que tras el tratamiento con Me_2AlF , se observó un aumento del 60% de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+(\text{THF})_2$.

Este experimento también indica que MAO y MAO soportado sobre sílice tienen características de activación de metalloceno similares.

Ejemplo 3 – Aumento de la concentración de $[\text{L5Zr}(\text{h-MeAlMe}_2)]^+$ (L5 = ligando de M5) en M5 activado por MAO mediante el tratamiento de un agente Me_2AlF precursor de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$

Este experimento usó espectroscopía de ^1H RMN para cuantificar la concentración de catión dimérico, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$, generado por las reacciones del metalloceno M5 con una muestra de MAO regular y la muestra de MAO regular tratada con AlMe_2F , respectivamente, para mostrar que podría generarse más catión dimérico activo, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ en el MAO tratado con AlMe_2F que en el MAO original.

5 a. Preparación de disoluciones madre de MAO y MAO tratado con AlMe_2F :

Se cargaron 2 g de disolución de MAO en tolueno ($\text{Al} = 13,65\%$ en peso, producto MAO al 30% de Albemarle) y 0,1122 g de DPE como el patrón interno de ^1H RMN a un vial de 20 ml. Se añadió entonces tolueno- d_8 para elaborar una disolución madre de 14,959 g de (disolución I). Se pesó una disolución de Me_2AlF en tolueno (25,38%) basándose en el 6% en moles de Al de MAO y se añadió lentamente a una parte de la disolución madre de MAO en otro vial de 20 ml con agitación. Entonces se dejó agitar la mezcla durante 1 h, formando otra disolución madre (disolución II).

b. Reacción con M5:

Se preparó la disolución M5 de tolueno- d_8 y se determinó su concentración mediante ^1H RMN. Basándose en la razón de $\text{Al}:\text{Zr}$ a 200:1, se añadió lentamente una cantidad conocida de disolución M5 a la disolución I (disolución madre de MAO) y disolución II (MAO tratado con AlMe_2F), respectivamente. Se analizaron entonces las dos disoluciones con espectroscopía de ^1H RMN en menos de 2 h después de que se prepararan las disoluciones. Las regiones de Al-Me/Zr-Me de los espectros de ^1H RMN se muestran en la figura 3-A y la figura 3-B. La figura 3-A representa MAO sin tratar. La figura 3-B representa MAO tratado. El MAO tratado (figura 3-B) muestra un aumento del 43% de la concentración de $[\text{L}5\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ con respecto a MAO sin tratar (figura 3-A).

20 **Ejemplo 4 – Aumento de la concentración de precursor de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$ en MAO mediante el tratamiento de agentes $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ y $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$ precursores de $[\text{Me}_2\text{Al}]^+$**

Este experimento usó OMTS para extraer $[\text{AlMe}_2]^+$ de dos muestras de MAO tratadas con $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ y $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$, respectivamente. Los resultados de RMN indicaron que tanto $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ como $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$ podían servir también como agentes precursores de catión dialquilaluminio aumentando la concentración de los precursores de catión dialquilaluminio en MAO. Debido a la formación de un líquido de dos fases (la fase de clatrato o líquido iónico y la fase de disolución) a partir de estas dos reacciones en tolueno, la cuantificación de RMN fue difícil. Por tanto, se retiró el tolueno y se sustituyó por disolvente $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ para garantizar una disolución de una fase tras el tratamiento con OMTS. Se usó solo una pequeña cantidad de tolueno- d_8 para el bloqueo de señal de RMN.

Se cargaron 0,262 g de MAO sólido (30% de MAO del producto Albemarle tras la retirada de disolventes a vacío) en un vial de 20 ml. Se añadió $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ al MAO sólido para dar 6,58 g de una disolución de MAO. Se pesaron 3,01 g de disolución de MAO y 55,8 mg de patrón interno DPE en un vial de 20 ml. Se añadieron 3 g de tolueno- d_8 en el vial, preparando una disolución madre con concentración de Al a 0,31 mmol/g. Se prepararon disoluciones de $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ y $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$ haciendo reaccionar equivalentes molares iguales de OC_6F_5 y BHT con TMA. Se añadió cada disolución a la disolución madre de MAO basándose en el 4% en moles de Al en MAO. Se agitaron las mezclas durante 1 h. Entonces se añadió lentamente una disolución de OMTS en $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ con agitación a cada una de las dos mezclas basándose en el 8% en moles Al en MAO. Entonces se agitaron las dos disoluciones durante 30 min antes de que se analizaran mediante espectroscopía de ^1H RMN. Se compararon las regiones de Al-Me de los espectros de ^1H RMN para las dos disoluciones de MAO tratadas y la disolución de MAO no tratada tal como se muestra en la figura 4. La figura 4-A representa MAO sin tratamiento con OMTS. La figura 4-B representa MAO con tratamiento con OMTS (referencia). La figura 4-C representa MAO tratado con $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ con tratamiento de OMTS. La figura 4-D representa MAO tratado con $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$ con tratamiento de OMTS.

Debido a la naturaleza iónica del complejo OMTS, si se genera demasiado complejo iónico, se formará un líquido de dos fases que hará la cuantificación RMN de las especies en las dos fases difícil. Por tanto, se usó el disolvente más polar $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ en vez del disolvente menos polar de tolueno para disolver más clatrato sin destruir el par de iones. Se usaron cantidades menores (el 4% en moles) de los agentes precursores de catión dialquilaluminio ($\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ y $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$) para garantizar que no se formara un líquido de dos fases. En comparación con el MAO sin tratar (figura 4-B), incluso con una concentración tan baja de tratamiento con agente precursor de catión dialquilaluminio, las concentraciones de catión dimetilaluminio estabilizado con OMTS aumentaron el 15% tras el tratamiento con $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ (figura 4-C) y el 12% tras el tratamiento con $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$ (figura 4-D), respectivamente. Estos resultados indican que tanto $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ como $\text{Me}_2\text{Al}(\text{BHT})$ son buenos agentes precursores de catión dialquilaluminio.

Ejemplo 5 - Preparación de la composición de esta invención

5-1. Reacción de portador que contiene fuente de oxígeno con compuesto de organoaluminio

Esta preparación usó sílice sin procesar que contiene el 5% de agua absorbida (determinada por LOI) como el portador (sílice) con una fuente de oxígeno (agua) para reaccionar con un compuesto de organoaluminio (TMA).

5 Se desgasificaron 57,3 g de sílice sin procesar (Grace 948) en un matraz Schlenk de 150 ml con un flujo lento de N₂ en la línea de Schlenk durante 1 h y luego se llevaron al dispositivo drybox. Se transfirió la sílice desgasificada a un matraz de fondo redondo de tres bocas de 300 ml equipado con un agitador mecánico y un embudo de goteo de 50 ml; se añadieron entonces 250 ml de tolueno. Mientras se agitaba la suspensión de sílice en el matraz, se colocó una disolución de 14,3 g de TMA en 30 ml de tolueno en el embudo de goteo y se añadió lentamente la disolución a la suspensión de sílice durante 1 h. Se agitó la mezcla en condiciones ambientales durante 30 min, luego se calentó con un baño de aceite a 100°C durante 1 h. Tras enfriar, se colocó la mezcla en condiciones ambientales durante la noche. Se filtró la mezcla, se lavó tres veces con 10 g de tolueno, se lavó tres veces con de 10 g de isohexano, y luego se secó a vacío hasta peso constante. Rendimiento: 63,8 g (Al = 7,14% a partir de ICP).

5-2. Reacción de portador con compuesto de organoaluminio oxigenado

Las preparaciones a continuación usaron MAO, preparado combinando un compuesto de organoaluminio (TMA) y una fuente de oxígeno (agua), para reaccionar con el portador (sílice).

15 5-2a.

Se mezclaron 11,6 g de una sílice que tiene propiedades físicas similares a Grace 952 (secado a 200°C) y 50 g de tolueno en la base del autoclave en el dispositivo drybox. Se añadieron entonces 29 g de MAO (30%, producto de Albemarle) a la suspensión de sílice con agitación con espátula. Se cerró el autoclave, se retiró del dispositivo drybox, y se colocó sobre el soporte. Se calentó la mezcla de MAO y sílice hasta 130°C durante 4 h con agitación. 20 Tras enfriar, se llevó el autoclave al dispositivo drybox. Entonces se filtró la sílice tratada con MAO y se lavó tres veces con 30 g de tolueno. A continuación, la sílice húmeda tratada con MAO o bien se lavó dos veces con 30 g de isohexano y se secó hasta peso constante para obtener una muestra sólida para usos futuros o bien se usó inmediatamente para la siguiente etapa de preparación. Un procedimiento de este tipo proporciona habitualmente una carga de Al en el intervalo del 17%-18% mediante ICP.

25 5.2a'

El procedimiento fue similar al del ejemplo 5-2a pero se realizó la reacción en el dispositivo drybox en un matraz de reacción abierto que solo permitía que la temperatura de reacción interna alcanzase la temperatura de ebullición de tolueno. También se redujo la carga de MAO. Esto dio como resultando una carga de Al menor (15%).

5.2b

30 El procedimiento fuera similar al del ejemplo 5-2a' pero se usó una carga significativamente menor de MAO que dio como resultado una carga de Al menor (11%).

5-3. Reacción de portador tratado con fuente de oxígeno con organoaluminio

Las preparaciones a continuación usaron una cantidad conocida de fuente de oxígeno (agua) para tratar portadores calcinados y no calcinados (sílice) para formar el primer producto, que se hizo reaccionar entonces con un compuesto de organoaluminio (TMA). 35

5-3a.

Se cargaron 10,4 g de sílice (Grace 948 calcinado a 200°C durante 4 h), 65 g de tolueno y 0,88 g de agua en un matraz Schlenk de 150 ml con protección de N₂. Entonces se colocó la mezcla en un agitador para agitar durante 16 h. Se llevó la mezcla al dispositivo drybox. Se cargaron 4,6 g de TMA y 50 g de tolueno en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico. Mientras se agitaba, se añadió lentamente la suspensión de sílice saturada con agua a la disolución de TMA usando una pipeta de boca ancha. Se permitió entonces que la mezcla se agitara en condiciones ambientales durante 30 min, y luego se calentó hasta 100°C en un baño de aceite durante 90 min. Tras enfriar hasta temperatura ambiental, se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 20 g de tolueno y una vez con 30 g de isohexano, y luego se secó a vacío durante 2 h. Rendimiento: 13,3 g (Al: 40 10,9% a partir de ICP).

5-3b.

Se cargaron 10 g de sílice sin procesar (Grace 952 que contiene el 5% de agua) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 150 ml equipado con un agitador mecánico. Se conectó el matraz a un flujo de N₂ lento en la línea de

Schlenk durante 1 h. Se cargó un matraz Schlenk de 150 ml con 60 g de aceite mineral y 23 g de tolueno y luego se conectó a la línea de Schlenk para desgasificar. Se transfirió entonces la mezcla de aceite mineral y tolueno al matraz que contiene la sílice sin procesar a través de una cánula, y luego se agitó la mezcla con flujo de N₂ en la línea de Schlenk. Se inyectaron entonces 0,57 g de agua desgasificada a la suspensión de sílice. Se agitó la mezcla en condiciones ambientales durante 30 min. Luego se calentó la mezcla con un baño de aceite a 70°C durante 1 h. Se almacenó el material resultante en condiciones ambientales durante la noche. Se transfirió entonces la mezcla a un embudo de goteo de 150 ml equipado con protección de flujo de N₂ lento. En el dispositivo drybox, se cargaron 5,2 g de TMA y 60 g de tolueno a un matraz Schlenk de 500 ml con una barra de agitación. Se sacó la disolución de TMA del dispositivo drybox y se conectó al embudo de goteo que contenía suspensión de sílice saturada con agua con protección de N₂. Se enfrió la disolución de TMA con un baño de hielo en agua. Luego se añadió lentamente la suspensión de sílice a la disolución de TMA durante 60 minutos mientras se agitaba. Se retiró entonces el baño de agua con hielo, se paró la agitación, y se calentó la mezcla hasta temperatura ambiental. Se colocó la mezcla en el dispositivo drybox y se almacenó en condiciones ambientales durante la noche. Se sacó la barra de agitación y se reemplazó por un agitador mecánico. Entonces se añadieron 0,52 g de TMA. Luego se calentó la mezcla hasta 100°C con un baño de aceite durante 3 h. Tras enfriar hasta 70°C, se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 10 g de tolueno y dos veces con 15 g de isohexano, luego se secó a vacío durante 2 h. Rendimiento: 12,5 g (Al: 11,67% a partir de ICP).

Ejemplo 6 - Preparación de la composición de la invención

6-1. Resultados derivados del ejemplo 5-1 (tabla 1, entradas 2 y 4)

20 6-1- Catalizador M1

Esta preparación usó el MAO soportado del ejemplo 5-1 como material de partida. En el dispositivo drybox, se cargaron 1,0 g de MAO sobre sílice elaborado a partir del ejemplo 5-1 en un vial de 20 ml con 4 g de tolueno. Se añadió una disolución de Me₂AlF en tolueno (134 mg, 25,38%) de una vez a la suspensión de sílice. La carga de Me₂AlF se basó en el 17% en moles de Al en la sílice. Tras agitar durante 15 min, se añadieron a la mezcla 11,0 mg de M1, seguido de agitación durante 1 h. Entonces se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 3 g de tolueno y dos veces con 4 g de isohexano, luego se secó a vacío durante 1 h. Rendimiento: 1,06 g (el 8% de Al, el 0,04% de Zr basándose en los análisis cuantitativos de RMN del sobrenadante para Me₂AlF y M1). Los resultados de la polimerización de propileno se enumeran en tabla 1, entrada 2 con otros datos del catalizador.

6-1- Catalizador M4

30 Se añadieron 19,6 mg de M4 a la suspensión de activador soportado obtenida a partir de un procedimiento similar al del ejemplo 6-1-M1, y se agitó la mezcla resultante durante 1 h. Se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 3 g de tolueno y dos veces con 4 g de isohexano, luego se secó a vacío durante 1 h. Rendimiento: 1,24 g (el 8% de Al, el 0,4% de Zr basándose en el análisis cuantitativo de RMN del sobrenadante para Me₂AlF y M4). Los resultados de la polimerización de etileno se enumeran en la tabla 1, entrada 4 con otros datos del catalizador.

35 6-2a. Catalizadores derivados del ejemplo 5-2a (tabla 1, entradas 6, 9 y 10)

6-2a- Catalizador M1

40 Esta preparación usó el MAO soportado del ejemplo 5-2a como material de partida. En el dispositivo drybox, se cargaron 1,0 g de MAO sobre sílice elaborado a partir del ejemplo 5-2a en un vial de 20 ml con 3,5 g de tolueno. Se añadió una disolución de Me₂AlF en tolueno (330 mg, 25,38%) de una vez a la suspensión de sílice. La carga de Me₂AlF se basó en el 17% en moles de Al en la sílice. Tras agitar durante 15 min, se añadieron entonces a la mezcla 11,0 mg de M1, seguido de agitación durante 1 h. Se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 3 g de tolueno y dos veces con 4 g de isohexano, luego se secó a vacío durante 1 h. Rendimiento: 1,06 g (el 18% de Al, el 0,15% de Zr a partir de ICP). Los resultados de la polimerización de polipropileno se enumeran en la tabla 1, entrada 6 con otros datos del catalizador.

45 6-2a- Catalizador M5

El procedimiento fue similar al de 6-2a-M1 excepto porque se usó M5 como metaloceno. El catalizador resultante contenía el 18,47% de Al y el 0,17% de Zr. Los resultados de la polimerización de etileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 9.

6-2a- Catalizador M4dc

50 El procedimiento fue similar al de 6-2a-M1 excepto porque se usó M4dc como metaloceno. El catalizador resultante contenía el 18% de Al (estimado basándose en 6-2a-M1 y 6-2a-M5) y aproximadamente el 0,40% de Zr (estimado a

partir de la carga de M4dc). Los resultados de la polimerización de etileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 10.

6-2a'. Catalizador derivado del ejemplo 5-2a' (tabla 1, entrada 7)

6-2a'- Catalizador M1dc

- 5 Esta preparación usó el MAO soportado del ejemplo 5-2a' como material de partida. En el dispositivo drybox, se cargaron 3,0 g de sílice tratada con MAO del ejemplo 5-2a' en un vial de 20 ml con 8 g de tolueno. Se añadió una disolución de Me_2AlF en tolueno (0,97 g, 25,38%) de una vez a la suspensión de sílice tratada con MAO. La carga de Me_2AlF se basó en el 17% en moles de Al en la sílice. Se agitó la mezcla durante 15 min. A continuación, se añadieron 27,4 mg de M1dc, y se agitó la mezcla durante 2 h y se colocó en condiciones ambientales durante 1 h.
- 10 Se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 8 g de tolueno y dos veces con 10 g de isohexano, y luego se secó a vacío durante 2 h. Rendimiento: 3,08 g (Al: 14,7%; Zr: 0,15% a partir de ICP). Los resultados de la polimerización de propileno junto con los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 7.

6-2b. Catalizadores derivados del ejemplo 5-2b (tabla 1, entradas 12 y 14)

6-2b-M6dc Catalizador

- 15 Esta preparación usó el MAO soportado del ejemplo 5-2b como material de partida. En el dispositivo drybox, se cargaron 1,0 g de sílice tratada con MAO del ejemplo 5-2b en un vial de 20 ml con 3 g de tolueno. Se añadió una disolución de Me_2AlF en tolueno (0,20 g, 25,38%) de una vez a la suspensión de sílice tratada con MAO. La carga de Me_2AlF se basó en el 17% en moles de Al en la sílice. Tras agitar durante 15 min, se añadieron a la mezcla 45 mg de una disolución de M6dc en tolueno (24,6%), que se agitó durante 2 h y se colocó en condiciones ambientales durante 1 h. Se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 2 g de tolueno y dos veces con 3 g de isohexano,
- 20 y se secó a vacío durante 1 h. Rendimiento: 1,03 g (Al: 11,09%; Zr: 0,24% a partir de ICP). Los resultados de la polimerización de etileno junto con los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 12.

6-2b- Catalizador M1

- 25 El procedimiento fue similar al de 6-2b- catalizador M6dc pero se usó M1 como metaloceno. El catalizador resultante contenía el 10,37% de Al y el 0,14% de Zr a partir de ICP. Los resultados de la polimerización de propileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 14.

6-3a. Catalizador derivado del ejemplo 5-3a (tabla 1, entrada 17)

6-3a- Catalizador M6

- 30 Esta preparación usó el MAO soportado del ejemplo 5-3a como material de partida. En el dispositivo drybox, se cargaron 1,0 g de sílice tratada con MAO del ejemplo 5-2b en un vial de 20 ml con 4 g de tolueno. Se añadió una disolución de Me_2AlF en tolueno (0,27 g, 25,38%) de una vez a la suspensión de sílice tratada con MAO. La carga de Me_2AlF se basó en el 22% en moles de Al en la sílice. Tras agitar durante 20 min., se añadieron a la mezcla 73 mg de una disolución de M6 en tolueno (19,6%), que se agitó durante 30 min, luego se colocó en condiciones ambientales durante la noche. Se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 2 g de tolueno y dos veces con 3 g de isohexano,
- 35 y se secó a vacío durante 1 h. Rendimiento: 1,01 g (Al: 12,33%; Zr: 0,37% a partir de ICP). Los resultados de la polimerización de etileno junto con los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 17.

6-3b. Catalizadores derivados del ejemplo 5-3b (tabla 1, entradas 16 y 19)

6-3b- Catalizador M6

- 40 Esta preparación usó el MAO soportado del ejemplo 5-3b como material de partida. En el dispositivo drybox, se cargó 1,0 g de sílice tratada con MAO del ejemplo 5-2b en un vial de 20 ml con 3 g de tolueno. Se añadió una disolución de Me_2AlF en tolueno (0,30 g, 25,38%) de una vez a la suspensión de sílice tratada con MAO. La carga de Me_2AlF se basó en el 22% en moles de Al en la sílice. Tras agitar durante 15 min, se añadieron 60 mg de una disolución de M6 en tolueno (19,6%). La mezcla resultante, se agitó durante 2 h. Se filtró la mezcla, se lavó dos veces con 2 g de tolueno y dos veces con 3 g de isohexano, y se secó a vacío durante 1 h. Rendimiento: 0,99 g (Al:
- 45 11,94%; Zr: 0,31% a partir de ICP). Los resultados de la polimerización de etileno junto con los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 16.

6-3b- Catalizador M5

El procedimiento fue similar al de 6-3b-Catalizador M6 pero se usó M5 como metaloceno. El catalizador resultante contenía el 11,42% de Al y el 0,33% de Zr a partir de ICP. Los resultados de la polimerización de etileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 19.

Ejemplo 7 – Ejemplos comparativos

- 5 Todos los ejemplos en esta sección son de composiciones derivadas de portadores y compuestos de organoaluminio oxigenados sin tratamiento con un agente precursor de catión dialquilaluminio.

7-1. Catalizadores derivados del ejemplo 5-1 (tabla 1, entradas 1 y 3)

7-1- Catalizador M1

- 10 El procedimiento fue similar al de 6-1- catalizador M1 pero sin la etapa de tratamiento con Me_2AlF . El catalizador resultante contenía el 7% de Al (estimado basándose en el ejemplo 6-1-M1) y el 0,40% de Zr (estimado basándose en la carga de metaloceno y el análisis de sobrenadante). Los resultados de la polimerización de propileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 1.

7-1- Catalizador M4

- 15 El procedimiento fue similar al de 6-1- catalizador M4 pero sin la etapa de tratamiento con Me_2AlF . El catalizador resultante contenía el 7% de Al (estimado basándose en el ejemplo 6-1-M4) y el 0,40% de Zr (estimado basándose en la carga de metaloceno y el análisis de sobrenadante). Los resultados de la polimerización de etileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 3.

7-2a. Catalizadores derivados del ejemplo 5-1 (tabla 1, entradas 5 y 8)

7-2a- Catalizador M1

- 20 El procedimiento fue similar al de 6-2a- catalizador M1 pero sin la etapa de tratamiento con Me_2AlF . El catalizador resultante contenía el 17,3% de Al y el 0,17% de Zr a partir de ICP. Los resultados de la polimerización de propileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 5.

7-2a- Catalizador M5

- 25 El procedimiento fue similar al de 6-2a- catalizador M5 pero sin la etapa de tratamiento con Me_2AlF . El catalizador resultante contenía el 18% de Al (estimado basándose en el ejemplo 6-2a-M5) y el 0,40% de Zr (estimado basándose en la carga de metaloceno y el análisis de sobrenadante). Los resultados de la polimerización de etileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 8.

7-2b. Catalizador derivado del ejemplo 5-2b (tabla 1, entrada 13)

7-2b- Catalizador M1

- 30 El procedimiento fue similar al de 6-2b- catalizador M1 pero sin la etapa de tratamiento con Me_2AlF . El catalizador resultante contenía el 10,1% de Al y el 0,25% de Zr a partir de ICP. Los resultados de la polimerización de propileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 13.

7-3b. Catalizadores derivados del ejemplo 5-3b (tabla 1, entradas 11, 15, y 18)

7-3b- Catalizador M6

- 35 El procedimiento fue similar al de 6-3b- catalizador M6 pero sin la etapa de tratamiento con Me_2AlF . El catalizador resultante contenía el 11,53% de Al y el 0,288% de Zr a partir de ICP. Los resultados de la polimerización de etileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entradas 11 y 15 (Se enumeran dos veces los mismos resultados sólo para fines de comparación).

7-3b- Catalizador M5

- 40 El procedimiento fue similar al de 6-3b- catalizador M5 pero sin la etapa de tratamiento con Me_2AlF . El catalizador resultante contenía el 11,87% de Al y el 0,40% de Zr a partir de ICP. Los resultados de la polimerización de etileno y los datos del catalizador se enumeran en la tabla 1, entrada 18.

Ejemplo 8 - Procedimientos de polimerización**8.1. Procedimientos de polimerización para polipropileno**

Condiciones de polimerización: Se secó un reactor de 4 l calentado a 100°C durante 15 minutos mínimo bajo flujo de nitrógeno a baja presión. Tras enfriamiento hasta temperatura ambiental, se cargó el reactor con 2200 ml de propileno. Entonces se añadió hidrógeno midiendo una disminución de presión de 1,2 MPa (180 psi) a partir de una bomba de 50 ml. Se añadieron al reactor 2 ml de TIBA al 10% en hexano como eliminador y se agitó la mezcla durante 5 minutos. Se fijó el agitador de reactor a 800 rpm. Entonces, se inyectaron en el reactor 20-50 mg de catalizador soportado suspendido en 2 ml de hexano. Se calentó la reacción hasta 70°C y se llevó a cabo la polimerización durante 1 h a 70°C. Se detuvo la reacción eliminando mediante purga el propileno. Se aisló el polímero, se secó y se pesó. Se calculó la productividad de la polimerización.

8.2. Procedimientos de polimerización para polietileno

Condiciones de polimerización para los metalocenos M4 y M5: Se secó un reactor de 4 l calentado a 100°C durante 15 minutos bajo flujo de nitrógeno a baja presión. Tras enfriamiento hasta temperatura ambiental, se sometió a presión el reactor con isobutano y se purgó tres veces para eliminar el nitrógeno. Se cargó isobutano (1800 ml) en el reactor a la vez que se añadían 40 ml de 1-hexeno secado y 2 ml del eliminador TIBA al 10%. Se fijó el agitador del reactor a 800 rpm. Tras lavar la conducción de carga con 200 ml de isobutano, se cargó el reactor con etileno hasta 320 psi mientras que al mismo tiempo se llevó la temperatura del reactor hasta 80°C. Entonces, se suspendieron 30-100 mg de catalizador sólido en 2 ml de hexano en la cámara sellada con guantes y entonces se inyectó en el reactor. Se mantuvo la presión de reacción a 2,2 MPa (320 psi) y se llevó a cabo la polimerización durante 1 hora a 80°C. Se detuvo la reacción eliminando mediante purga el etileno y el isobutano. Se aisló el polímero, se secó y se pesó. Se calcularon la productividad y la actividad de polimerización de cada catalizador.

Procedimiento de polimerización para el metaloceno M6: El procedimiento fue idéntico al de los metalocenos M4 y M5 excepto en que se usaron una carga de 120 ml de 1-hexeno y una temperatura de 85°C.

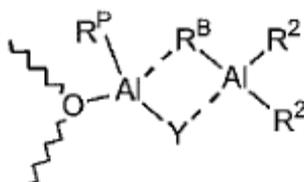
Tabla 1. Datos del catalizador final y resultados de la polimerización

Entrada	ID de ejemplo	Fuente de portador	Me ₂ AlF (% en moles) ¹	Metaloceno	% de Al	% de Zr	Productividad (g/g cat/h)	Actividad (Kg/g Zr/h)
1	7-1-M1	5-1	0	M1	7	0,40	<200	<50
2	6-1-M1	5-1	17	M1	8	0,04	8.000	20.000
3	7-1-M4	5-1	0	M4	7	0,40	<200	<50
4	6-1-M4	5-1	17	M4	8	0,40	5.300	1.330
5	7-2a-M1	5-2a	0	M1	17	0,17	10.000	5.880
6	6-2a-M1	5-2a	17	M1	18	0,15	26.500	17.670
7	6-2a'-M1dc	5-2a'	17	M1dc	15	0,15	19.200	12.800
8	7-2a-M5	5-2a	0	M5	17	0,38	9.000	2.370
9	6-2a-M5	5-2a	17	M5	18	0,17	10.300	6.060
10	6-2a-M4dc	5-2a	17	M4dc	18	0,40	18.400	4.600
11	7-3b-M6	5-3b	0	M6	12	0,29	1.100	380
12	6-2b-M6dc	5-2b	17	M6dc	11	0,24	3.300	1.380
13	7-2b-M1	5-2b	0	M1	10	0,25	2.800	1.120
14	6-2b-M1	5-2b	17	M1	10	0,14	9.500	6.790
15	7-3b-M6	5-3b	0	M6	12	0,29	1.100	370
16	6-3b-M6	5-3b	22	M6	12	0,31	4.960	1.600
17	6-3a-M6	5-3a	22	M6	12	0,37	3.600	970
18	7-3b-M5	5-3b	0	M5	12	0,40	3.500	880
19	6-3b-M5	5-3b	22	M5	11	0,33	5.000	1.600

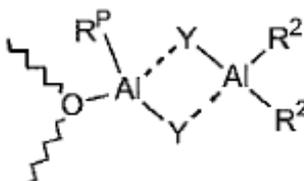
¹1% en moles se basa en la carga A1 en MAO soportado sobre sílice

REIVINDICACIONES

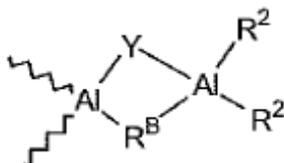
1. Composición derivada de al menos:
- 5 a) una composición intermedia derivada de i) al menos un compuesto de organoaluminio, un portador y una fuente de oxígeno combinados en cualquier orden o ii) al menos un portador y un compuesto de organoaluminio oxigenado; y
- b) R^2_2AlY , en la que cada R^2 comprende independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 carbonos, e Y comprende un radical haluro, un radical alcóxido, un radical arilóxido, un radical amida sustituido con alquilo, un radical amida sustituido con arilo, un radical siloxilo, un radical boronoxilo, un radical diarilboronoxilo o un radical diarilboronoxilo halogenado.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el portador comprende un óxido inorgánico.
3. Composición según la reivindicación 2, en la que el óxido inorgánico tiene un volumen de poro de no menos de 0,3 ml/g y un diámetro de partícula promedio de 1,0 micrómetros a 500 micrómetros.
4. Composición según la reivindicación 2, en la que el óxido inorgánico comprende sílice.
- 15 5. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio.
6. Composición según la reivindicación 1, en la que el R^2_2AlY comprende fluoruro de dialquilaluminio.
7. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición se deriva además de una base de Lewis.
8. Composición de catalizador para la polimerización de olefinas, en la que la composición de catalizador se prepara combinando al menos una composición según la reivindicación 1 y un componente de metal de transición.
- 20 9. Método de polimerización de monómeros que comprende llevar a cabo tal polimerización en presencia de la composición de catalizador según la reivindicación 8.
10. Composición según la reivindicación 1, que tiene una de las siguientes estructuras:



Fórmula I



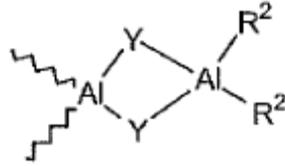
Fórmula II



25

Fórmula III

o



Fórmula IV

- 5 en las que  es una estructura de aluminoxano (AO) voluminosa, cada R^B, R^P y R² es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada Y es independientemente un radical haluro, un radical alcóxido, un radical arilóxido, un radical amida sustituido con alquilo, un radical amida sustituido con arilo, un radical siloxilo, un radical boronoxilo, un radical diarilboronoxilo o un radical diarilboronoxilo halogenado; y un portador, en la que dicho portador está unido a dicha estructura de aluminoxano voluminosa.

10

Figura 1

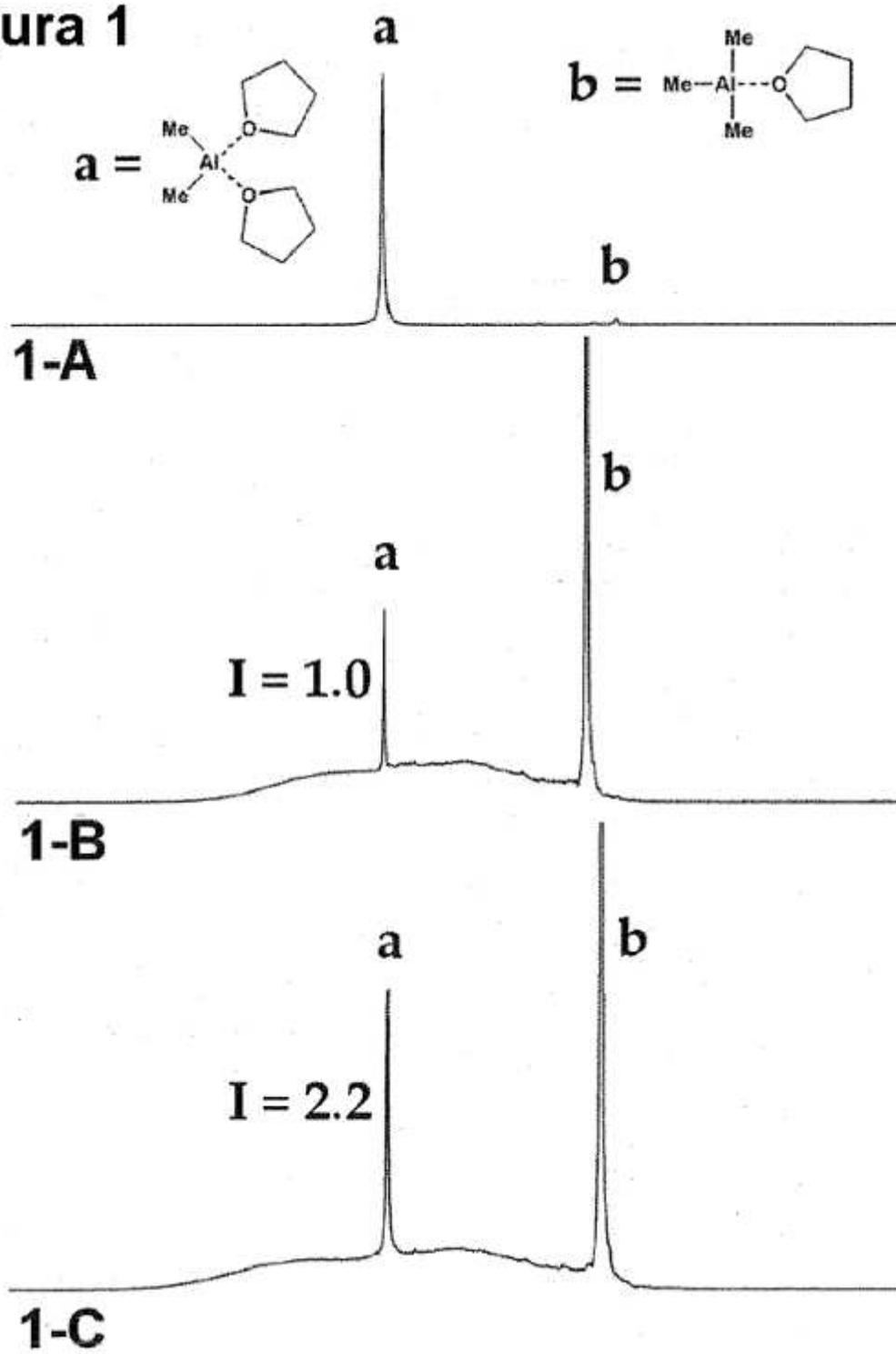


Figura 2

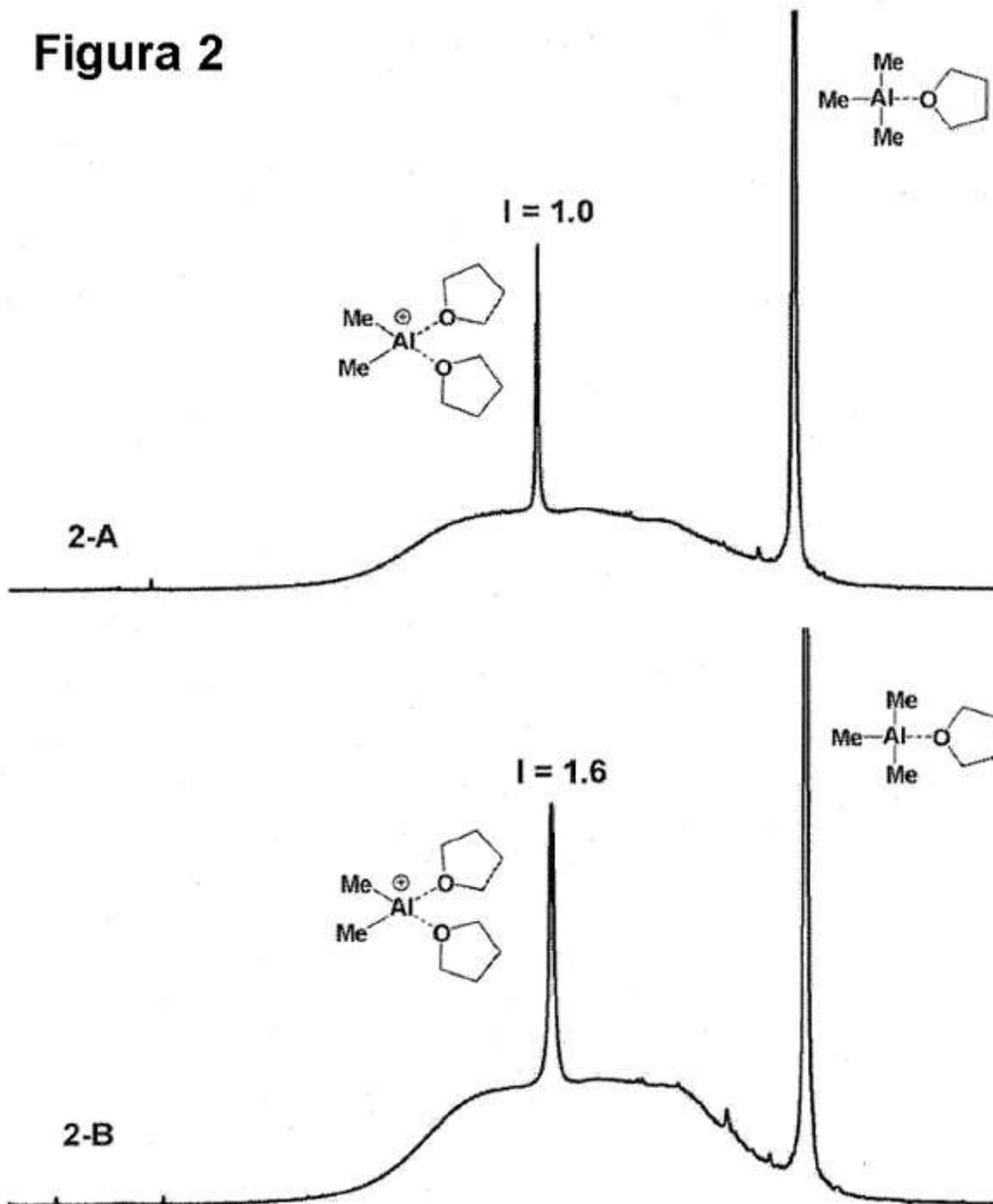


Figura 3

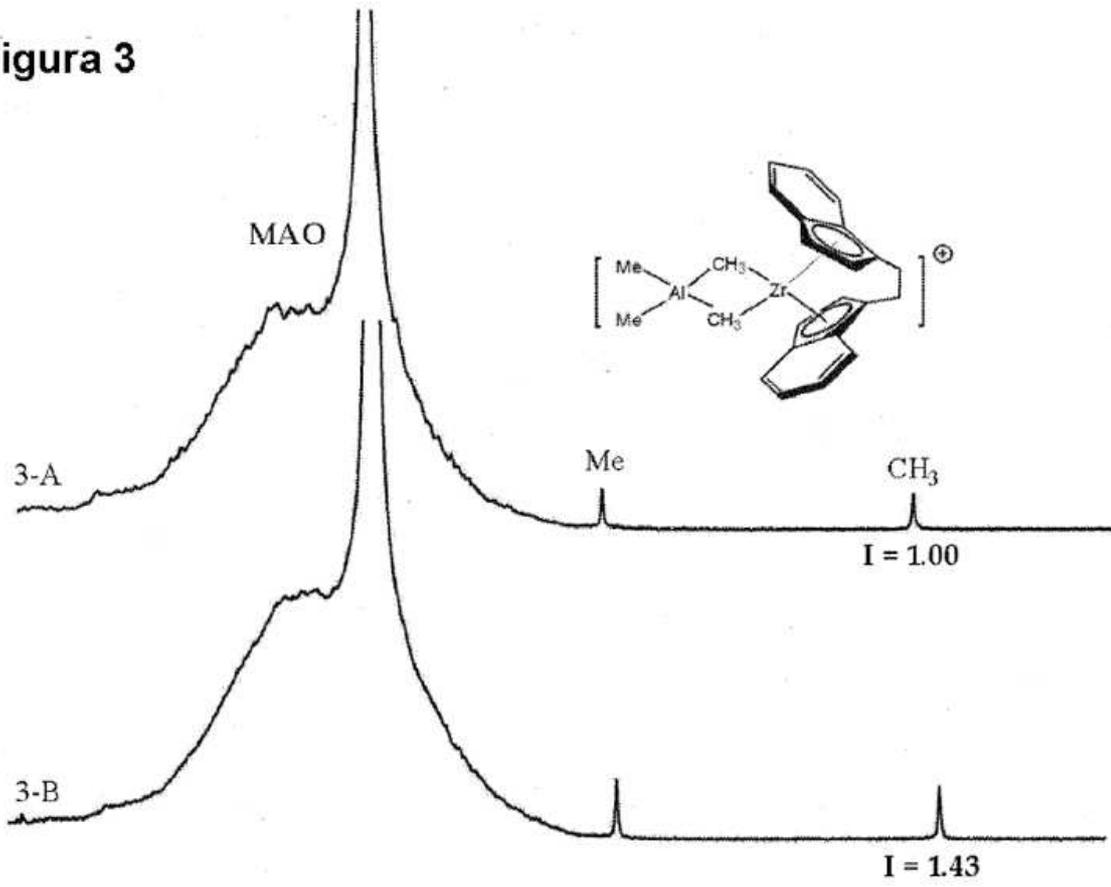


Figura 4

