

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 208**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2010 PCT/US2010/049779**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11037971**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010 E 10760855 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2480580**

54 Título: **Soportes activadores de alúmina recubierta con sílice para composiciones de catalizador de metaloceno**

30 Prioridad:

**23.09.2009 US 565257**

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

**12.09.2018**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 Six Pines Drive  
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX, P.;  
YANG, QING;  
MUNINGER, RANDALL, S;  
BENHAM, ELIZABETH, A. y  
CLEAR, KATHY, S.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 681 208 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Soportes activadores de alúmina recubierta con sílice para composiciones de catalizador de metaloceno

### Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere generalmente al campo de la catálisis de la polimerización de olefinas, a composiciones de catalizador, a métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas y poliolefinas. Más específicamente, esta invención se refiere a soportes activadores de alúmina recubierta con sílice tratada químicamente y a composiciones de catalizador que emplean estos soportes activadores.

### Resumen de la invención

El contenido de la invención se muestra en las reivindicaciones adjuntas.

10 Las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros y copolímeros. Uno de dichos procesos de polimerización de olefinas puede comprender poner en contacto una composición de catalizador de la presente invención con al menos un monómero de olefina y, opcionalmente, al menos un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. Otros cocatalizadores, incluyendo compuestos de organoaluminio, pueden emplearse en el proceso de polimerización de olefinas.

15 Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que da como resultado homopolímeros y copolímeros, pueden usarse para producir varios artículos de fabricación.

### Descripción breve de las figuras

20 La FIG. 1 presenta una representación de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de soporte activador (A-S) por hora, frente a la concentración de MET 1, en unidades de micromoles de MET 1 por gramo del A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 1-3.

La FIG. 2 presenta una representación de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de MET 1 por hora, frente a la concentración de MET 1, en unidades de micromoles de MET 1 por gramo del soporte activador (A-S), para los soportes activadores de los Ejemplos 1-3.

25 La FIG. 3 presenta una representación de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora, frente a la concentración de MET 2, en unidades de micromoles de MET 2 por gramo del A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 1-3.

30 La FIG. 4 presenta una representación de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de MET 2 por hora, frente a la concentración de MET 2, en unidades de micromoles de MET 2 por gramo del A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 1-3.

La FIG. 5 presenta una representación de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por hora, para el sistema de catalizador precontactado y el sistema de catalizador que no se ha precontactado del Ejemplo 6.

35 La FIG. 6 presenta una representación de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora, frente a la concentración de MET 3, en unidades de micromoles de MET 3 por gramo del A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 2-3.

La FIG. 7 presenta una representación de la actividad del catalizador, en unidades de gramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora, frente a la concentración de MET 3, en unidades de micromoles de MET 3 por gramo del A-S, para los soportes activadores de los Ejemplos 2-3.

### 40 Definiciones

Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En el grado en el que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento descrito en la presente memoria discrepe con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, prevalece la definición o uso proporcionado en la presente memoria.

45 El término "polímero" se usa en la presente memoria para incluir genéricamente homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de olefinas. Un copolímero deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras un terpolímero deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. De acuerdo con esto, "polímero" engloba copolímeros y terpolímeros derivados de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente memoria. De forma similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y terpolímeros de etileno. Como un ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el

comonomero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se clasificaría como un copolímero de etileno/1-hexeno.

5 De una manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización y terpolimerización. Por lo tanto, un proceso de copolimerización implicaría poner en contacto un monómero de olefina (p. ej., etileno) y un comonomero de olefina (p. ej., 1-hexeno) para producir un copolímero.

10 El término "cocatalizador" se usa generalmente en la presente memoria para hacer referencia a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición de catalizador. Adicionalmente, "cocatalizador" también se refiere a otros componentes opcionales de una composición de catalizador incluyendo aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria. El término "cocatalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico mediante el que pueda operar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "cocatalizador" se usa para distinguir ese componente de la composición de catalizador del compuesto metaloceno.

15 El término "compuesto de fluoroorgano boro" se usa en la presente memoria con su significado habitual para hacer referencia a compuestos neutros de la forma  $BY_3$ . El término "compuesto de fluoroorgano boro" también tiene su significado habitual para hacer referencia a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorgano boro de la forma  $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$ , en el que Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se refieren generalmente y colectivamente como "compuestos de organoboro u organoborato".

20 El término "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier duración de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por combinación o mezclado. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones de sólidos y productos de reacción, o combinaciones de estos. Aunque "producto de contacto" incluye productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De forma similar, el término "poner en contacto" se usa en la presente memoria para hacer referencia a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, hacerse reaccionar, tratarse o ponerse en contacto de otra forma de alguna otra manera.

30 El término mezcla "precontactada" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una mezcla "postcontactada" o segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Frecuentemente, la mezcla precontactada describe una mezcla del o de los compuestos metaloceno, monómero (o monómeros) de olefina y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un óxido (u óxidos) sólido calcinado tratado químicamente y compuesto o compuestos de organoaluminio opcionales adicionales. La mezcla precontactada también puede describir una mezcla de compuesto(s) metaloceno, compuesto (o compuestos) de organoaluminio y compuesto (o compuestos) del soporte activador, que se pone en contacto durante un periodo de tiempo antes de alimentarse en un reactor de polimerización. Así, precontactado describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero antes de ponerse en contacto con los componentes en la segunda mezcla postcontactada. De acuerdo con esto, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se haya preparado la mezcla. Por ejemplo, en un aspecto de esta invención, es posible para un compuesto de organoaluminio precontactado, una vez se ha puesto en contacto con un metaloceno y un monómero de olefina, haber reaccionado para formar al menos un compuesto, formulación o estructura química diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio precontactado se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

50 Adicionalmente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuesto(s) metaloceno y compuesto(s) de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con el o los óxidos sólidos calcinados tratados químicamente. Esta mezcla precontactada también puede describir una mezcla de compuesto(s) metaloceno, monómero(s) de olefina y óxido u óxidos sólidos calcinados tratados químicamente, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos cocatalizadores de organoaluminio.

55 De forma similar, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo y un constituyente de la cual es la mezcla "precontactada" o primera mezcla de componentes de catalizador que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Por ejemplo, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de compuesto(s) metaloceno, monómero(s) de olefina, compuesto(s) de organoaluminio y óxido u óxidos sólidos calcinados tratados químicamente formada a partir de la puesta en contacto de la mezcla precontactada de una parte de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales añadidos para preparar la mezcla postcontactada. Por ejemplo, el componente adicional añadido para

preparar la mezcla postcontactada puede ser un óxido sólido tratado químicamente y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es el mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. De acuerdo con esto, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se haya preparado la mezcla.

El término "metaloceno", tal y como se usa en la presente memoria, describe un compuesto que comprende al menos un resto de tipo cicloalcdienilo  $\eta^3$  a  $\eta^5$ , en el que los restos cicloalcdienilo  $\eta^3$  a  $\eta^5$  incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo y ligandos fluorenilo, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir hidrógeno, por lo tanto, la descripción "derivados sustituidos de estos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado y fluorenilo sustituido parcialmente saturado. En algunos contextos, el metaloceno se refiere simplemente como el "catalizador" de la misma manera que el término "cocatalizador" se usa en la presente memoria para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio. Metaloceno también se usa en la presente memoria para englobar compuestos monocicloalcdienilo o medio sándwich, así como compuestos que contienen al menos un anillo cicloalcdienilo y compuestos que contienen ligandos boratabenceno. Además, metaloceno también se usa en la presente memoria para englobar compuestos metaloceno dinucleares, es decir, compuestos que comprenden dos restos metaloceno unidos por un grupo conector, tal como un grupo alquenilo que resulta de una reacción de metátesis de olefinas o una versión saturada que resulta de hidrogenación o derivatización. A no ser que se especifique otra cosa, se usan las siguientes abreviaturas: Cp para cicloalcdienilo; Ind para indenilo; y Flu para fluorenilo.

Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador" y "sistema de catalizador" no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o reacción de los componentes de la composición/mezcla, de la naturaleza del sitio catalítico activo o del destino del cocatalizador, del compuesto metaloceno, de cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada o del óxido sólido tratado químicamente, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador" y "sistema de catalizador" pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "soporte activador" y "óxido sólido tratado" se usan en la presente memoria para describir un óxido sólido inorgánico con una porosidad relativamente alta, que presenta comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted y que se ha tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. Así, el óxido sólido tratado químicamente comprende un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un óxido sólido ácido ionizante. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para significar que estos componentes son inertes y dichos componentes no deberían considerarse como un componente inerte de la composición de catalizador.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, cualquier estructura general o específica presentada también engloba todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general o específica también engloba todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya sea en formas enantiómerica o racémica, así como las mezclas de estereoisómeros, como reconocerá un experto en la técnica.

Los Solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen un intervalo de un número de átomos de carbono, un intervalo de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de áreas superficiales, un intervalo de volúmenes de poro, un intervalo de tamaños de partículas y un intervalo de actividades del catalizador. Cuando los Solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, el intento de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo podría englobar razonablemente, incluyendo los extremos del intervalo así como cualesquiera subintervalos y combinaciones de subintervalos englobados en ellos.

Los términos "un", "una" y "el" se pretende que incluyan las alternativas plurales, p. ej., al menos uno, a no ser que se especifique otra cosa. Por ejemplo, la descripción de "un soporte activador" o "un compuesto metaloceno" se pretende que englobe uno o mezclas o combinaciones de más de un soporte activador o compuesto metaloceno, respectivamente.

Aunque las composiciones y métodos se describen en términos de "que comprenden" varios componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los distintos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición de catalizador en un aspecto de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; (i) el al menos un compuesto metaloceno, (ii) el al menos un soporte activador y (iii) al menos un compuesto de organoaluminio.

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a composiciones de catalizador que emplean soportes activadores de alúmina recubierta con sílice tratada químicamente, a métodos para preparar los soportes activadores y a composiciones de catalizador, a métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, a las resinas de polímero producidas usando dichas composiciones de catalizador y a artículos producidos usando estas resinas de polímero.

En particular, la presente invención está dirigida a composiciones de catalizador que emplean soportes activadores de alúmina recubierta con sílice tratada químicamente. Las composiciones de catalizador que contienen los soportes de alúmina recubierta con sílice de la presente invención pueden usarse para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros basados en etileno.

**Composiciones de catalizador**

Las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria emplean al menos un soporte activador de alúmina recubierta con sílice. Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende:

- (a) al menos un compuesto metaloceno que comprende un metal de transición seleccionado de Ti, Zr o Hf; y
- (b) al menos un soporte activador.

El al menos un soporte activador comprende al menos una alúmina recubierta con sílice, que tiene una relación en peso de alúmina a sílice que varía de 2:1 a 20:1, que se trata con al menos un anión aceptor de electrones. El al menos un anión aceptor de electrones comprende, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o combinaciones de estos. Esta composición de catalizador puede comprender además al menos un compuesto de organoaluminio. Estas composiciones de catalizador pueden utilizarse para producir poliolefinas - homopolímeros y copolímeros - para una variedad de aplicaciones de uso final.

Según este y otros aspectos de la presente invención, se contempla que las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden contener más de un compuesto metaloceno y/o más de un soporte activador. Adicionalmente, también se contempla más de un compuesto de organoaluminio.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende al menos un compuesto metaloceno como se define en la presente memoria, al menos un soporte activador como se define en la presente memoria y, opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio, en el que esta composición de catalizador carece sustancialmente de compuestos aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición de catalizador tiene actividad de catalizador, que se va a discutir más adelante, en ausencia de estos cocatalizadores adicionales u opcionales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse cocatalizadores opcionales. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende el al menos un compuesto metaloceno y el al menos un soporte activador puede comprender además al menos un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, compuestos aluminoxano, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de estos. En la composición de catalizador puede estar presente más de un cocatalizador.

Otra composición de catalizador contemplada en la presente memoria comprende:

- (a) al menos un compuesto metaloceno que comprende un metal de transición seleccionado de Ti, Zr o Hf;
- (b) al menos un soporte activador; y
- (c) al menos un compuesto de organoaluminio.

El al menos un soporte activador comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones. La al menos una alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de 2:1 a 20:1, en este aspecto de la invención. El al menos un anión aceptor de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o combinaciones de estos. Frecuentemente, el al menos un compuesto de organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de estos.

Las composiciones de catalizador de la presente invención que comprenden el al menos un compuesto metaloceno y el al menos un soporte activador de alúmina recubierta con sílice tratada químicamente pueden comprender además al menos un soporte activador adicional u opcional. Por ejemplo, pueden emplearse soportes activadores opcionales tales como alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-

5 circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada y sílice-titania fluorada, o combinaciones de estos, en las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria. Si el soporte activador adicional u opcional es una sílice-alúmina tratada químicamente, este material es diferente de las alúminas recubiertas con sílice de la presente invención, que se van a analizar adicionalmente más adelante. En la composición de catalizador también

10 En otro aspecto, una composición de catalizador que comprende el al menos un compuesto metaloceno y el al menos un soporte activador de alúmina recubierta con sílice - y opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio - puede comprender además al menos un soporte activador adicional u opcional, en el que el al menos un soporte activador opcional comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones. El al menos un óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de estos, o cualquier mezcla de estos; y el al menos un anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, o cualquier combinación de estos.

15 Además, los soportes activadores de esta invención pueden comprender un metal o ion metálico tal como, por ejemplo, cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de estos.

20 En otro aspecto más, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender además uno o más soportes activadores opcionales seleccionados de un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral silicato en capas, un mineral silicato no en capas, un mineral aluminosilicato en capas y un mineral aluminosilicato no en capas, o combinaciones de estos materiales. Los materiales de soporte activador adicionales, u opcionales, se analizarán con más detalle más adelante.

25 En un aspecto, la presente invención engloba una composición de catalizador que comprende el al menos un compuesto metaloceno y el al menos un soporte activador. El al menos un soporte activador comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones. La relación en peso de alúmina a sílice en la al menos una alúmina recubierta con sílice varía de 2:1 a 20:1 o de 2:1 a 12:1. Esta composición de catalizador puede comprender además al menos un compuesto de organoaluminio. Adicionalmente, esta composición de catalizador puede comprender además al menos un cocatalizador opcional, en el que el al menos un cocatalizador opcional es al menos un compuesto aluminoxano, al menos un compuesto de organoboro u organoborato, al menos un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de estos.

Esta invención engloba además métodos para preparar estas composiciones de catalizador, tales como, por ejemplo, poner en contacto los componentes de catalizador respectivos en cualquier orden o secuencia.

35 El al menos un compuesto metaloceno puede precontactarse con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina que se va a polimerizar, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto (o compuestos) metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio varía típicamente de un periodo de tiempo de 1 minutos a 24 horas, por ejemplo, de 3 minutos a 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de 10 minutos a 30 minutos.

40 Alternativamente, el proceso del precontacto se lleva a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una única etapa, en las que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un conjunto diferente de componentes del catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes del catalizador se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido de la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente del catalizador formando una segunda mezcla.

45 Pueden llevarse a cabo múltiples etapas de precontacto en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, pueden llevarse a cabo múltiples etapas de precontacto en serie (secuencialmente), en paralelo o una combinación de estos. Por ejemplo, puede formarse una primera mezcla de dos componentes del catalizador en un primer recipiente, puede formarse una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente del catalizador adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se pone típicamente aguas abajo del primer recipiente.

50 En otro aspecto, uno o más componentes del catalizador pueden dividirse y usarse en diferentes tratamientos de precontacto. Como un ejemplo, parte de un componente del catalizador se alimenta en un primer recipiente de precontacto para el precontacto con al menos otro componente del catalizador, mientras el resto del mismo componente del catalizador se alimenta en un segundo recipiente de precontacto para el precontacto con al menos otro componente del catalizador o se alimenta directamente en el reactor, o una combinación de estos. El precontacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezclado agitados, varios dispositivos de mezclado estáticos, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diferentes componentes del catalizador (por ejemplo, compuesto metaloceno, soporte activador, cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras se produce la reacción de polimerización. Alternativamente, cualquiera de dos o más de estos componentes del catalizador pueden precontactarse en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la que el producto precontactado se alimenta continuamente en el reactor, o puede ser un proceso por etapas o discontinuo en el que se añade un lote del producto precontactado para preparar una composición de catalizador. Esta etapa de precontacto puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede variar de unos pocos segundos a tanto como varios días o más. En este aspecto, las etapas de precontacto continuas duran generalmente de 1 segundo a 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua dura de 10 segundos a 45 minutos o de 1 minutos a 30 minutos.

Una vez una mezcla precontactada del compuesto(s) de metaloceno, monómero(s) de olefina y cocatalizador(es) de organoaluminio se pone en contacto con el o los soportes activadores, esta composición (con la adición del soporte activador) se denomina la "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el soporte activador varían generalmente de 1 minuto a 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto puede estar en un intervalo de 1 minuto a 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas, pueden incrementar la productividad del polímero comparado con la misma composición de catalizador que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador, de manera que una parte de los componentes de la mezcla precontactada se inmoviliza, adsorbe o deposita en este. Cuando se emplea el calentamiento, la mezcla postcontactada se calienta generalmente hasta una temperatura de entre 17,8 °C a 65,6 °C (0 °F a 150 °F) o de 4,4 °C a 35 °C (40 °F a 95 °F).

En otro aspecto, un metaloceno, un organoaluminio y un soporte activador pueden precontactarse durante un periodo de tiempo antes de ponerse en contacto con la olefina que se va a polimerizar en el reactor, como se demuestra en el Ejemplo 6 que sigue.

Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles del compuesto metaloceno a los moles del compuesto de organoaluminio en una composición de catalizador está generalmente en un intervalo de 1:1 a 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 1:1 a 1:1.000. En otro aspecto más, la relación molar de los moles del compuesto metaloceno a los moles del compuesto de organoaluminio está en un intervalo de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de los moles totales del compuesto (o compuestos) metaloceno a la cantidad total de compuesto (o compuestos) de organoaluminio tanto en la mezcla precontactada como en la mezcla postcontactada combinadas, si se emplean las etapas de precontacto y/o postcontacto.

Cuando se usa una etapa de precontacto, la relación molar de los moles totales del monómero de olefina a los moles totales del o de los compuestos metaloceno en la mezcla precontactada está típicamente en un intervalo de 1:10 a 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para tener en cuenta aspectos de esta invención en los que se emplean más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto metaloceno. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de 10:1 a 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

Generalmente, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte activador está en un intervalo de 10:1 a 1:1.000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte activador está en un intervalo de 3:1 a 1:100 o de 1:1 a 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso del metaloceno al soporte activador está en un intervalo de 1:1 a 1:1.000.000. Si se emplea más de un compuesto metaloceno y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación en peso está en un intervalo de 1:5 a 1:100.000 o de 1:10 a 1:10.000. En otro aspecto más, la relación en peso del o de los compuestos metaloceno al soporte activador está en un intervalo de 1:20 a 1:1.000.

En otro aspecto más de esta invención, la concentración del metaloceno, en unidades de micromoles del metaloceno por gramo del soporte activador, puede estar en un intervalo de 0,5 a 150. Si se emplea más de un metaloceno y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la concentración del metaloceno, en unidades de micromoles del metaloceno por gramo del soporte activador, puede estar en un intervalo de 1 a 120, por ejemplo, de 5 a 100, de 5 a 80, de 5 a 60 o de 5 a 40. En otro aspecto más, la concentración del metaloceno, en unidades de micromoles del metaloceno por gramo del soporte activador, está en un intervalo de 1 a 30, de 1 a 20, de 1 a 15 o de 1 a 12.

Según algunos aspectos de esta invención, los compuestos aluminóxano no se requieren para formar la composición de catalizador. Así, la polimerización se produce en ausencia de aluminóxanos. De acuerdo con esto, la

presente invención puede usar, por ejemplo, compuestos de organoaluminio y un soporte activador en ausencia de aluminóxanos. Aunque no se pretende la vinculación a ninguna teoría, se cree que el compuesto de organoaluminio probablemente no active un catalizador de metaloceno de la misma manera que un compuesto de organoaluminio.

Adicionalmente, en algunos aspectos, los compuestos de organoboro y organoborato no se requieren para formar una composición de catalizador de esta invención. No obstante, pueden usarse aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de estos en otras composiciones de catalizador contempladas por y englobadas en la presente invención. Por lo tanto, pueden emplearse cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o combinaciones de estos con el compuesto metaloceno y bien en presencia o ausencia de un compuesto de organoaluminio.

Según un aspecto de esta invención, la composición de catalizador comprende el al menos un compuesto metaloceno y el al menos un soporte activador. Según otro aspecto de esta invención, la composición de catalizador comprende el al menos un compuesto metaloceno, el al menos un soporte activador y el al menos un compuesto de organoaluminio. Las composiciones de catalizador en este y otros aspectos de la presente invención tienen generalmente una actividad de catalizador mayor de 100 gramos de polietileno (homopolímero o copolímero, según requiera el contexto) por gramo de soporte activador por hora (abreviado gPE/gA-S/hr). En otro aspecto, la actividad de catalizador puede ser mayor de 200, mayor de 300, mayor de 400 o mayor de 500 gPE/gA-S/hr. En otro aspecto más, las composiciones de catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad de catalizador mayor de 750, mayor de 1.000 o mayor de 1.500 gPE/gA-S/hr. La actividad de catalizador puede ser mayor de 2.000, mayor de 4.000 o mayor de 5.000 gPE/gA-S/hr, en determinados aspectos de esta invención. La actividad de catalizador se mide bajo condiciones de polimerización de suspensión de sólidos usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de 90°C y una presión en el reactor de 2.997 kPa (420 psig). La presión en el reactor se controla en gran medida por la presión del monómero, p. ej., la presión de etileno, pero otros contribuyentes a la presión en el reactor pueden incluir gas hidrógeno (p. ej., si se usa hidrógeno), vapor de isobutano y gas o vapor de comonómero (p. ej., si se usa un comonómero).

Asimismo, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden tener una actividad de catalizador mayor de 5.000 gramos de polietileno (homopolímero o copolímero, según requiera el contexto) por gramo de compuesto metaloceno por hora (abreviado gPE/gMET/hr). Por ejemplo, la actividad de catalizador puede ser mayor de 10.000, mayor de 25.000 o mayor de 50.000 gPE/gMET/hr. En otro aspecto, las composiciones de catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad de catalizador mayor de 75.000, mayor de 100.000 o mayor de 150.000 gPE/gMET/hr. En otro aspecto más de esta invención, la actividad de catalizador puede ser mayor de 200.000, mayor de 300.000, mayor de 400.000 o mayor de 500.000 gPE/gMET/hr. Esta actividad de catalizador se mide bajo condiciones de polimerización de suspensión de sólidos usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de 90°C y una presión en el reactor de 2.997 kPa (420 psig).

Las composiciones de catalizador que emplean soportes activadores de alúmina recubierta con sílice - por ejemplo, alúmina recubierta con sílice fluorada - pueden dar como resultado incrementos significativos en la actividad de catalizador, por ejemplo, comparado con un soporte activador de sílice-alúmina convencional - por ejemplo, sílice-alúmina fluorada - que tiene una relación en peso de alúmina a sílice de menos de 1:1 (p. ej., de 0,05:1 a 0,25:1). Estas actividades de catalizador pueden compararse en una base "por gramo de soporte activador" o en una base "por gramo de metaloceno". En un aspecto, la actividad de catalizador de una composición de catalizador de la presente invención es al menos dos veces la de una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional (es decir, en las mismas condiciones de reacción, usando los mismos otros componentes del catalizador, mismo tratamiento químico con aniones, etc.). En otro aspecto, la actividad de una composición de catalizador que comprende un soporte activador de alúmina recubierta con sílice puede ser al menos 3 veces, al menos 4 veces, al menos 5 veces, al menos 6 veces o al menos 7 veces la actividad de una composición de catalizador comparable que comprende un soporte activador de sílice-alúmina (que tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo, por ejemplo, de 0,05:1 a 0,25:1). En otro aspecto más, la actividad de catalizador de una composición de catalizador que comprende un soporte activador de alúmina recubierta con sílice puede ser 2 veces a 100 veces la actividad de una composición de catalizador comparable que comprende un soporte activador de sílice-alúmina. En otro aspecto más, la actividad de catalizador de una composición de catalizador que comprende un soporte activador de alúmina recubierta con sílice puede ser 2 veces a 80 veces; alternativamente, de 3 veces a 60 veces; alternativamente, de 3 veces a 40 veces; o alternativamente, de 4 veces a 20 veces; la actividad de una composición de catalizador comparable que comprende un soporte activador de sílice-alúmina.

Como se discute en la presente memoria, cualquier combinación del compuesto metaloceno, el soporte activador, el compuesto de organoaluminio y el monómero de olefina, puede precontactarse en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce el precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina que se va a polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes del catalizador durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla precontactada puede usarse en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier otra combinación de los componentes del catalizador durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, un compuesto metaloceno, un compuesto de organoaluminio y 1-hexeno pueden usarse en una etapa de precontacto

durante un primer periodo de tiempo y esta mezcla precontactada puede entonces ponerse en contacto con un óxido sólido calcinado tratado químicamente para formar una mezcla postcontactada que se pone en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto metaloceno, el monómero olefínico, el soporte activador y el compuesto de organoaluminio puede ser de 1 minuto a 24 horas, de 1 minuto a 1 hora o de 10 minutos a 30 minutos. La mezcla postcontactada se deja opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualesquiera componentes del catalizador remanentes son de 1 minuto a 24 horas o de 0,1 hora a 1 hora.

## 10 Soportes activadores de alúmina recubierta con sílice

Los soportes activadores de la presente invención comprenden alúminas recubiertas con sílice y estos materiales comprenden una matriz de alúmina que se recubre, o se recubre parcialmente, con una capa de sílice. Estas alúminas recubiertas con sílice tienen un alto contenido de alúmina, es decir, una relación en peso de alúmina a sílice en la alúmina recubierta con sílice de 2:1 a 20:1. Los soportes activadores de alúmina recubierta con sílice en esta invención pueden comprender al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones, teniendo la al menos una alúmina recubierta con sílice una relación en peso de alúmina a sílice que varía de 2:1 a 20:1. El al menos un anión aceptor de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, pero también pueden emplearse combinaciones de dos o más de estos aniones.

La relación en peso de alúmina a sílice en la alúmina recubierta con sílice está en un intervalo de 2:1 a 20:1. Por ejemplo, la relación en peso de alúmina a sílice en una alúmina recubierta con sílice puede estar en un intervalo de 2:1 a 15:1, de 2:1 a 12:1 o de 2:1 a 10:1. La relación en peso de alúmina a sílice en la alúmina recubierta con sílice puede ser de 2,1:1 a 9:1, de 2,2:1 a 8:1 o de 2,3:1 a 6:1, en otros aspectos descritos en la presente memoria.

Las alúminas recubiertas con sílice con alto contenido de alúmina de la presente invención tienen generalmente áreas superficiales que varían de 100 a 1.000 m<sup>2</sup>/g. En algunos aspectos, el área superficial se encuentra en un intervalo de 150 a 750 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, de 200 a 600 m<sup>2</sup>/g. El área superficial de la alúmina recubierta con sílice puede variar de 250 a 500 m<sup>2</sup>/g en otro aspecto de esta invención. Las alúminas recubiertas con sílice con un alto contenido de alúmina que tienen áreas superficiales de 300 m<sup>2</sup>/g, a 350 m<sup>2</sup>/g, 400 m<sup>2</sup>/g o 450 m<sup>2</sup>/g, pueden emplearse en aspectos de esta invención.

El volumen de poro de las alúminas recubiertas con sílice es generalmente mayor de 0,5 mL/g. Frecuentemente, el volumen de poro es mayor de 0,75 mL/g o mayor de 1 mL/g. En otro aspecto, el volumen de poro es mayor de 1,2 mL/g. En otro aspecto más, el volumen de poro se encuentra en un intervalo de 0,5 mL/g a 1,8 mL/g, tal como, por ejemplo, de 0,8 mL/g a 1,7 mL/g o de 1 mL/g a 1,6 mL/g.

Las alúminas recubiertas con sílice descritas en la presente memoria tienen generalmente tamaños de partículas promedios que varían de 5 micrómetros a 150 micrómetros. En algunos aspectos de esta invención, el tamaño de partícula promedio se encuentra en un intervalo de 30 micrómetros a 100 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio de las alúminas recubiertas con sílice puede estar en un intervalo de 40 a 80 micrómetros.

Las alúminas recubiertas con sílice de la presente invención pueden producirse usando varios métodos, incluyendo los descritos en la Patente U.S. No. 5.401.820. Un método adecuado para producir una alúmina recubierta con sílice puede comprender las siguientes etapas:

(i) proporcionar al menos una fuente de alúmina, comprendiendo la al menos una fuente de alúmina una alúmina, una alúmina hidratada, hidróxido de aluminio, boehmita o una combinación de estos;

(ii) poner en contacto la al menos una fuente de alúmina con una disolución o suspensión que comprende al menos un disolvente y al menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice después de la calcinación;

(iii) depositar un recubrimiento del al menos un compuesto que contiene silicio en al menos una parte de la al menos una fuente de alúmina; y

(iv) eliminar el disolvente.

Las fuentes de alúmina para las alúminas recubiertas con sílice pueden incluir una alúmina, una alúmina hidratada, hidróxido de aluminio, boehmita o una combinación de estos.

En una etapa del proceso para producir alúmina recubierta con sílice, la fuente (o fuentes) de alúmina se pone(n) en contacto con una disolución o suspensión que comprende al menos un disolvente y al menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice después de la calcinación. La fuente de alúmina puede estar húmeda o seca antes de esta etapa de puesta en contacto. Aunque no se limita a ningún disolvente(s) particular, los disolventes adecuados para la disolución o suspensión (p. ej., dispersión, emulsión, etc.) pueden incluir, por ejemplo, agua y

disolventes orgánicos tales como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y otros hidrocarburos, acetona y alcoholes o combinaciones de estos.

5 Puede usarse uno o más compuestos que contienen silicio para producir un recubrimiento de sílice, por ejemplo, un recubrimiento parcial en la alúmina o un recubrimiento completo en la alúmina. El compuesto que contiene silicio es generalmente un material que es capaz de producir o liberar sílice después de la calcinación y dichos materiales pueden incluir, sílice, silicato de sodio, silicato de potasio,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , polímeros de siloxano, coloides de sílice y ácido silícico o combinaciones de estos.

10 En algunos aspectos, un recubrimiento del compuesto que contiene silicio se deposita en al menos una parte de la fuente de alúmina y el disolvente se elimina. El disolvente puede eliminarse antes de, o durante, una etapa de calcinación posterior. La alúmina recubierta puede calcinarse antes de y/o durante y/o después de que la alúmina recubierta se ponga en contacto con una fuente de anión aceptor de electrones. El resultado de este proceso es un recubrimiento de sílice en la alúmina, es decir, un recubrimiento parcial o un recubrimiento completo.

15 Debe indicarse que las alúminas recubiertas con sílice descritas en la presente memoria son diferentes de los óxidos sólidos de sílice-alúmina convencionales (p. ej., óxidos mixtos), tanto en términos de morfología como en los procesos usados para producir los materiales respectivos. Como se ha indicado anteriormente, las alúminas recubiertas con sílice de la presente invención tienen tanto un alto contenido de alúmina como un recubrimiento de sílice (p. ej., parcial, completo) en una matriz de alúmina. Las sílice-alúminas son materiales conocidos que tienen típicamente una relación en peso de alúmina a sílice de menos de 1:1 y habitualmente en un intervalo de 0,05:1 a 0,25:1, como se ilustra en el Ejemplo 1 que sigue. Dichos materiales de sílice-alúmina no son las alúminas recubiertas con sílice inventivas de esta invención. Se cree que los óxidos mixtos de sílice-alúmina pueden prepararse mediante métodos de cogelificación o coprecipitación, que pueden dar como resultado una matriz mixta de sílice y alúmina (p. ej., un óxido mixto) o mediante la impregnación de una matriz de sílice con iones de aluminio o alúmina. La morfología resultante es diferente de una matriz de alúmina con un recubrimiento completo o parcial de sílice.

25 El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido de alúmina recubierta con sílice comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de estos. Por ejemplo, el al menos un anión aceptor de electrones puede comprender fluoruro o, alternativamente, puede comprender sulfato.

30 Según un aspecto de la presente invención, se contempla un soporte activador que comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones. La al menos una alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de 2:1 a 20:1; o, alternativamente, de 2:1 a 12:1. También, en este aspecto, el al menos un anión aceptor de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de estos; alternativamente, puede comprender cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de estos; alternativamente, puede comprender cloruro, bromuro, fosfato, sulfato o cualquier combinación de estos; alternativamente, puede comprender cloruro; alternativamente, puede comprender bromuro; alternativamente, puede comprender fosfato; o, alternativamente, puede comprender sulfato.

40 Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, amonio, trialkil amonio, tetraalkil amonio y tetraalkil fosfonio,  $\text{H}^+$ ,  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ .

45 Además, pueden usarse combinaciones de dos o más diferentes aniones aceptores de electrones, en proporciones variadas, para personalizar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el o los materiales óxidos simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que rinda la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es el empleo de dos o más compuestos fuente del anión aceptor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas. Por lo tanto, en aspectos de esta invención, un soporte activador comprende una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos dos aniones aceptores de electrones seleccionados de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato y sulfato. De acuerdo con esto, los al menos dos aniones aceptores de electrones pueden comprender fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato o triflato y fosfato, en algunos aspectos de esta invención.

55 Así, en un ejemplo de un proceso mediante el que puede prepararse una alúmina recubierta con sílice tratada químicamente es como sigue: el óxido sólido seleccionado (o una combinación de óxidos) se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina y después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se calcina entonces para formar un óxido sólido tratado. En dicho

proceso, el primer y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones son bien el mismo compuesto o diferentes, que comprenden los mismos aniones o diferentes (p. ej., fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato).

5 Según un aspecto de la presente invención, se contempla un soporte activador que comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos dos aniones aceptores de electrones. En este aspecto, la al menos una alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de 2:1 a 20:1; o, alternativamente, de 2:1 a 12:1. También, en este aspecto, los al menos dos aniones aceptores de electrones pueden comprender fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato o triflato y fosfato; alternativamente, pueden comprender fluoruro y fosfato; alternativamente, pueden comprender fluoruro y sulfato; alternativamente, pueden comprender cloruro y fosfato; alternativamente, pueden comprender cloruro y sulfato; alternativamente, pueden comprender triflato y sulfato; o, alternativamente, pueden comprender triflato y fosfato.

10 Según otro aspecto de la presente invención, una alúmina recubierta con sílice tratada químicamente puede tratarse con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos del metal o ion metálico pueden incluir cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y circonio o combinaciones de estos. Puede usarse cualquier método para impregnar el óxido sólido con un metal. El método mediante el que el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir gelificación, cogelificación e impregnación de un compuesto en otro. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede añadirse a o impregnarse en el óxido sólido en forma de disolución y posteriormente convertirse en el metal de soporte después de la calcinación. De acuerdo con esto, la alúmina recubierta con sílice o la alúmina recubierta con sílice tratada químicamente puede comprender además un metal o ion metálico que comprende cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno y molibdeno o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, frecuentemente se usa el cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad de catalizador mejorada a un coste bajo.

15 El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo en el que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla contactada de óxido, anión aceptor de electrones y el ion metálico se calcina típicamente. Alternativamente, el material de óxido sólido, la fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

20 Pueden usarse varios procesos para formar óxidos sólidos tratados químicamente útiles en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto de al menos un óxido sólido de alúmina recubierta con sílice con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. No se requiere que el óxido sólido de alúmina recubierta con sílice se calcine antes de ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. Por lo tanto, el óxido sólido puede calcinarse o, alternativamente, el óxido sólido puede no estar calcinado. El producto de contacto se calcina típicamente bien durante o después de que el óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. Se han reportado varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes U.S. Nos. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274 y 6.750.302.

25 Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el óxido sólido se trata opcionalmente con un ion metálico y después se calcina para formar un óxido sólido que contiene metal o impregnado con metal tratado químicamente. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

30 El método mediante el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir gelificación, cogelificación e impregnación de un compuesto en otro. Así, después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla contactada de óxido sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico opcional puede, y frecuentemente es así, calcinarse.

35 El soporte activador de óxido sólido (es decir, el óxido sólido tratado químicamente), ya sean los soportes activadores inventivos de esta invención o soportes activadores opcionales adicionales (que se van a analizar más adelante), puede producirse así por un proceso que comprende:

- 1) poner en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

40 Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) puede producirse por un proceso que comprende:

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

- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

5 Generalmente, el al menos un compuesto fuente de anión aceptor de electrones se pone en contacto con la al menos una fuente de alúmina (p. ej., alúmina, boehmita) después de que la al menos una fuente de alúmina se haya puesto en contacto con al menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice después de la calcinación (p. ej., sílice, silicato). Sin embargo, también se contempla que el compuesto fuente de anión aceptor de electrones puede ponerse en contacto con la al menos una fuente de alúmina antes - o, alternativamente, al mismo tiempo en el que - la al menos una fuente de alúmina se ponga en contacto con al menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice después de la calcinación.

Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se produce o forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en el que el compuesto óxido sólido se calcina antes, durante o después de ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones y en el que existe una ausencia sustancial de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación de los óxidos sólidos y los óxidos sólidos tratados químicamente se lleva a cabo generalmente en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de 200 °C a 900 °C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a 30 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de 300 °C a 800 °C o, alternativamente, a una temperatura de 400 °C a 700 °C. La calcinación puede llevarse a cabo durante 30 minutos a 50 horas o durante 1 hora a 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación puede llevarse a cabo durante 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire u oxígeno. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido de alúmina recubierta con sílice puede tratarse con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de aniones, tratarse opcionalmente con un ion metálico, y después calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorante), una fuente de ion fluoruro (denominada un "agente fluorante") o una combinación de estos y calcinarse para proporcionar el activador de óxido sólido.

Un óxido sólido tratado químicamente puede comprender una alúmina recubierta con sílice fluorada en la forma de un sólido particulado. La alúmina recubierta con sílice fluorada puede formarse poniendo en contacto una alúmina recubierta con sílice con un agente fluorante. El ion fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión de sólidos del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), tetrafluoroborato de amonio ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ), hexafluorofosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ), ácido hexafluorotitanico ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ), ácido amonio hexafluorotitanico ( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ), ácido hexafluorocircónico ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ),  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ , análogos de estos y combinaciones de estos. También pueden emplearse el ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con la alúmina recubierta con sílice durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de estos. Las temperaturas de la calcinación deben ser generalmente lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También pueden usarse fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso o flúor ( $\text{F}_2$ ) en sí mismo con la alúmina recubierta con sílice si se flúora mientras se calcina. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) y compuestos que contienen tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ). Un método conveniente para poner en contacto la alúmina recubierta con sílice con el agente fluorante es vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar la alúmina recubierta con sílice durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende una alúmina recubierta con sílice clorada en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto la alúmina recubierta con sílice con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión de sólidos del óxido en un disolvente adecuado. La alúmina recubierta con sílice puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una

fuelle de cloruro y que se pone en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{BCl}_3$ , incluyendo mezclas de estos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados incluyen determinados freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetraclouro de carbono y tricloroetanol o cualquier combinación de estos.

5 También puede usarse cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto la alúmina recubierta con sílice con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

10 La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido de alúmina recubierta con sílice es generalmente de 1 a 50 % en peso, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es de 1 a 25 % en peso, de 2 a 15 % o de 3 % a 12 % en peso. Según otro aspecto más de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es de 5 a 10 % en peso. Una vez impregnada con el haluro, la alúmina recubierta con sílice halogenada puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío y secado por pulverización, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

15 Un óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina recubierta con sílice, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede tratarse además con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina recubierta con sílice. En algunos casos, la alúmina recubierta con sílice sulfatada puede formarse por un proceso en el que la alúmina recubierta con sílice se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de sólidos de la alúmina recubierta con sílice en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

20 Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de 0,5 a 100 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de 1 a 50 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido y según otro aspecto más de esta invención, de 5 a 30 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnada con sulfato, la alúmina recubierta con sílice sulfatada puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

30 Generalmente, los soportes activadores de alúmina recubierta con sílice de la presente invención se calcinan. La alúmina recubierta con sílice puede calcinarse antes del tratamiento químico, pero esto no es un requerimiento. Bien durante o después del tratamiento químico, el soporte activador de la alúmina recubierta con sílice puede calcinarse. Los soportes activadores que comprenden al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones, después de la calcinación, tienen generalmente áreas superficiales que varían de 100 a 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$ . En algunos aspectos, el área superficial se encuentra en un intervalo de 150 a 750  $\text{m}^2/\text{g}$ , por ejemplo, de 200 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . El área superficial del soporte activador puede variar de 200 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$  en otro aspecto de esta invención. Por ejemplo, pueden emplearse en esta invención los soportes activadores que tienen áreas superficiales de 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , 350  $\text{m}^2/\text{g}$ , 400  $\text{m}^2/\text{g}$  o 450  $\text{m}^2/\text{g}$ .

35 Después de la calcinación, el volumen de poro del soporte activador es generalmente mayor de 0,5 mL/g. Frecuentemente, el volumen de poro es mayor de 0,75 mL/g o mayor de 1 mL/g. En otro aspecto, el volumen de poro es mayor de 1,2 mL/g. En otro aspecto más, el volumen de poro se encuentra en un intervalo de 0,8 mL/g a 1,8 mL/g, tal como, por ejemplo, de 1 mL/g a 1,6 mL/g.

40 Los soportes activadores calcinados descritos en la presente memoria tienen generalmente tamaños de partículas promedios que varían de 5 micrómetros a 150 micrómetros. En algunos aspectos de esta invención, el tamaño de partícula promedio se encuentra en un intervalo de 30 micrómetros a 100 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio de los soportes activadores puede estar en un intervalo de 40 a 80 micrómetros.

45 Según otro aspecto de la presente invención, uno o más compuestos metaloceno pueden precontactarse con uno o unos monómeros de olefina y uno o unos compuestos de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador (una alúmina recubierta con sílice tratada químicamente). Una vez la mezcla precontactada del compuesto metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador (uno o más de uno), la composición que comprende además el soporte activador se denomina la "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse que permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

Según otro aspecto más de la presente invención, uno o más de los compuestos metaloceno pueden precontactarse con un monómero de olefina y un soporte activador (la alúmina recubierta con sílice tratada químicamente) durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con un compuesto de organoaluminio. Una vez la mezcla precontactada del compuesto metaloceno, monómero de olefina y soporte activador (uno o más de uno) se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además el organoaluminio se denomina una "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse que permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de introducirla en el reactor de polimerización.

### Soportes activadores opcionales

La presente invención engloba varias composiciones de catalizador que incluyen el soporte activador. Se proporciona una composición de catalizador que comprende el al menos un compuesto metaloceno y el al menos un soporte activador.

Dichas composiciones de catalizador pueden comprender además un soporte activador adicional opcional, tal como un óxido sólido tratado químicamente, que es diferente de la alúmina recubierta con sílice tratada químicamente de la presente invención. Alternativamente, la composición de catalizador puede comprender además un soporte activador seleccionado de un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral silicato en capas, un mineral silicato no en capas, un mineral aluminosilicato en capas y un mineral aluminosilicato no en capas o cualquier combinación de estos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez aumentada comparados con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador del catalizador comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad aumentada de la composición de catalizador como un todo, comparado con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de compuestos de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro y compuestos iónicos ionizantes.

Los óxidos sólidos tratados químicamente pueden comprender al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Así, bien el soporte activador presenta acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales óxidos sólidos tratados químicamente y no tratados es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

El volumen de poro y el área superficial de la alúmina recubierta con sílice se analizaron en la sección precedente. Los óxidos sólidos usados para preparar un óxido sólido tratado químicamente adicional tienen generalmente un volumen de poro mayor de 0,1 mL/g. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de 0,5 mL/g. Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de 1 mL/g.

En otro aspecto, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente adicional tiene un área superficial que varía de 100 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, en un intervalo de 200 a 800 m<sup>2</sup>/g. En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial en un intervalo de 250 a 600 m<sup>2</sup>/g.

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

Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos óxidos sólidos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente adicional incluyen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SrO, ThO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO y ZrO<sub>2</sub>, incluyendo óxidos mixtos de estos y combinaciones de estos. Por ejemplo, el óxido sólido que puede usarse para preparar el óxido

sólido tratado químicamente adicional puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titanía, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de estos o cualquier combinación de estos. Como se ha indicado anteriormente, si el óxido sólido es una sílice-alúmina, este material es diferente de las alúminas recubiertas con sílice de la presente invención, que tienen tanto un alto contenido de alúmina como un recubrimiento de sílice en una matriz de alúmina. Estos óxidos mixtos de sílice-alúmina conocidos que tienen una relación en peso de alúmina a sílice de menos de 1:1 pueden usarse para formar un soporte activador adicional u opcional. Por ejemplo, la relación en peso de alúmina a sílice en estos óxidos mixtos de sílice-alúmina está frecuentemente en un intervalo de aproximadamente 0,05:1 a 0,25:1, como se refleja en el Ejemplo 1. Sin embargo, estos materiales de sílice-alúmina pueden usarse opcionalmente en combinación con (es decir, además de) los soportes activadores de alúmina recubierta con sílice con alto contenido de alúmina de la presente invención.

Los óxidos sólidos de esta invención, que pueden usarse para preparar óxidos sólidos tratados químicamente adicionales, engloban materiales óxidos tales como alúmina, compuestos "óxidos mixtos" de esta tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de estos. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el soporte activador adicional de la presente invención incluyen sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titanía, alúmina-circonia y cinc-aluminato.

Los componentes/aniones aceptores de electrones adecuados se han analizado previamente. Estos pueden incluir sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato y fluorotitanato, incluyendo mezclas y combinaciones de estos. Así, por ejemplo, el soporte activador opcional (p. ej., óxido sólido tratado químicamente) usado adicionalmente en las composiciones de catalizador de la presente invención puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada y sílice-titanía fluorada, o combinaciones de estos.

También, como se ha analizado anteriormente, los óxidos sólidos tratados químicamente opcionales pueden comprender además un metal o ion metálico, tal como cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio o combinaciones de estos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente adicionales que contienen un metal o ion metálico incluyen alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado o cualquier combinación de estos.

Los métodos para la preparación de, y las condiciones de la calcinación para, los soportes activadores adicionales u opcionales pueden ser los mismos que los proporcionados anteriormente en la discusión de los soportes activadores de alúmina recubierta con sílice. El volumen de poro y el área superficial de las alúminas recubiertas con sílice se analizaron en la sección precedente y los intervalos proporcionados allí pueden ser adecuados para los soportes adicionales opcionales adicionales.

Según otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender además un soporte activador de intercambio de iones, incluyendo compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, bien con estructuras en capas o no en capas y combinaciones de estos. En otro aspecto de esta invención, se usan los aluminosilicatos en capas con intercambio de iones, tales como arcillas pilarizadas, como soportes activadores opcionales. El soporte activador con intercambio de iones puede tratarse opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tales como los analizados en la presente memoria, aunque típicamente el soporte activador con intercambio de iones no se trata con un anión aceptor de electrones.

Según otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador comprende además minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de mineral de arcilla típicos incluyen aluminosilicatos en capas con intercambio de iones, tales como arcillas pilarizadas. Aunque se usa el término "soporte", no se pretende que se considere como un componente inerte de la composición de catalizador, sino que debe considerarse una parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación íntima con el componente metaloceno.

Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención engloban materiales bien en su estado natural o que se han tratado con varios iones mediante humectación, intercambio iónico o pilarización. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han sometido a intercambio de iones con cationes grandes, incluyendo cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta invención también engloban arcillas que se han sometido a intercambio de iones con sales simples, incluyendo sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador adicional comprende una arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio de iones con cationes complejos metálicos grandes, típicamente polinucleares, altamente cargados. Los ejemplos de dichos iones incluyen iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos y otros iones

grandes. Así, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes altamente cargados, tales como iones Keggín. Estos cationes poliméricos se inmovilizan entonces en las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras semejantes a columnas. Así, una vez la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de entramado expandida se mantiene y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de pilarización y el material de arcilla parental usado. Los ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas se encuentran en T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Cap. 3, p. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente U.S. No. 4.452.910; Patente U.S. No. 5.376.611; y Patente U.S. No. 4.060.480.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilarizada que pueda aumentar la polimerización de olefinas en la composición de catalizador de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla para la pilarización incluyen alofanos; esmectitas, tanto dioctahédricas (Al) como tri-octahédricas (Mg) y derivados de estas tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas incluyendo sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla en serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de estas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorilonita. El componente principal de la bentonita es montmorilonita.

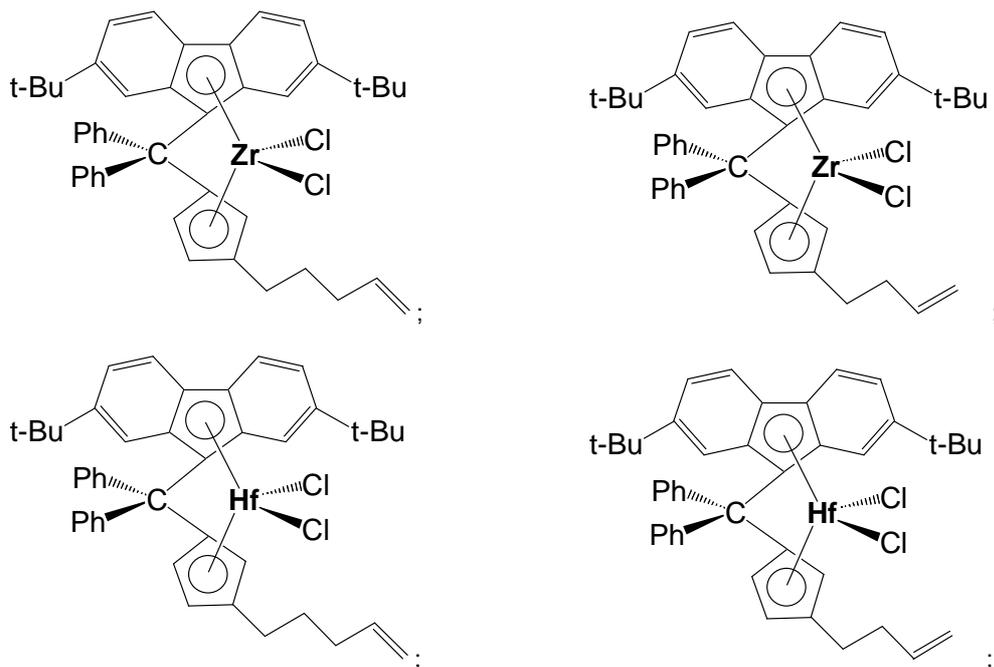
La arcilla pilarizada puede pretratarse si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pretrata por secado a 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se describe un pretratamiento ejemplar, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales están englobadas por esta invención.

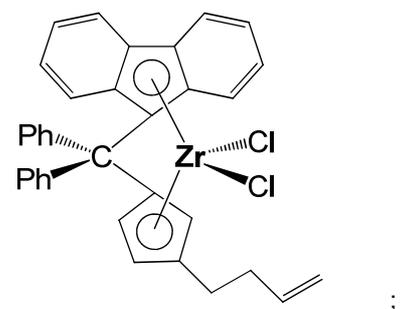
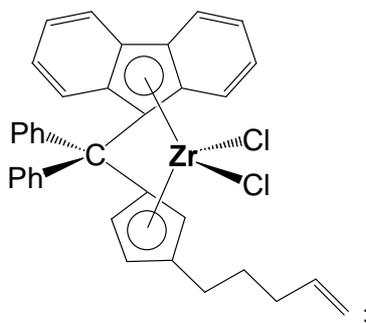
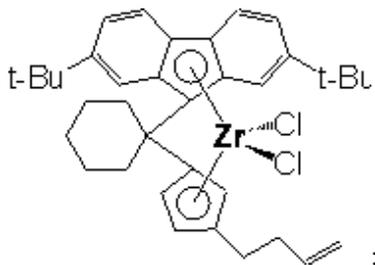
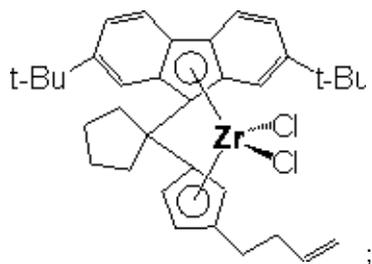
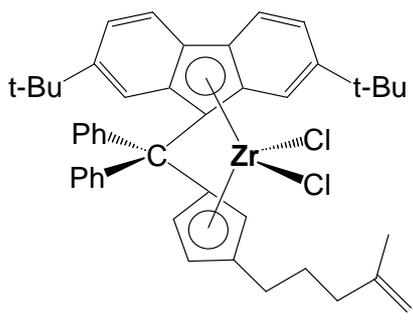
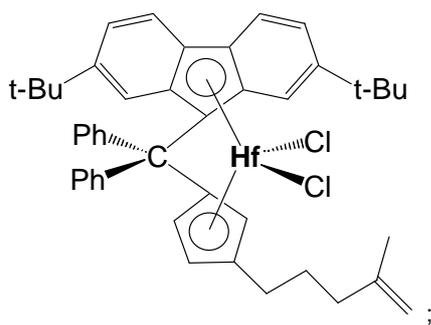
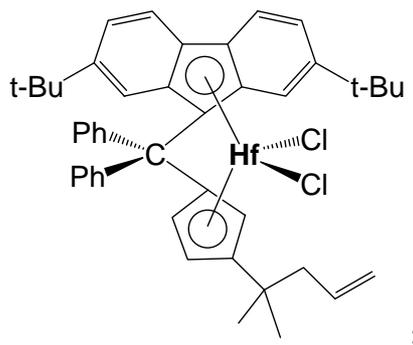
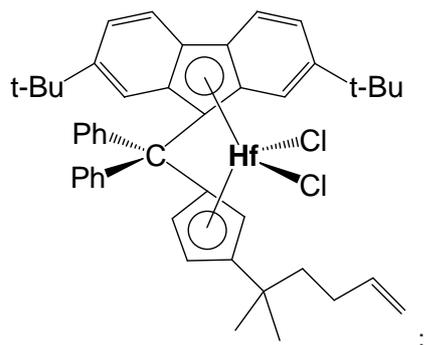
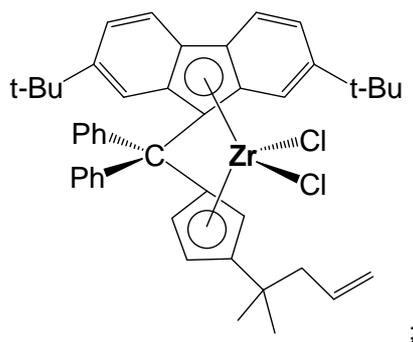
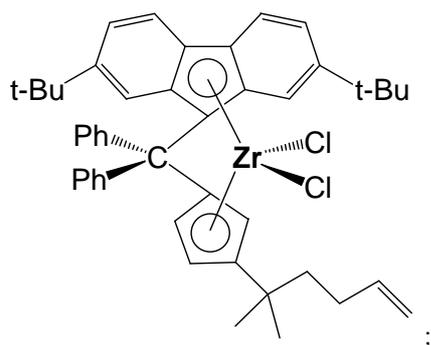
Los soportes activadores usados para preparar las composiciones de catalizador de la presente invención pueden combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo zeolitas, óxidos inorgánicos y óxidos inorgánicos fosfatados. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía coprecipitada, mezclas de estos o cualquier combinación de estos.

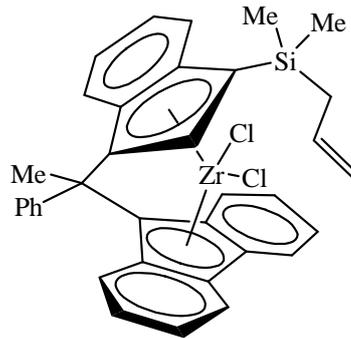
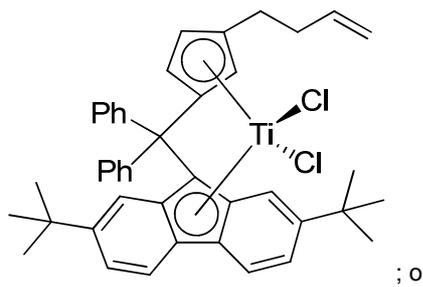
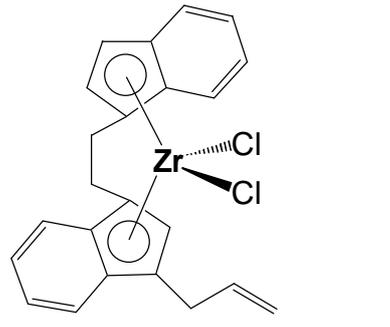
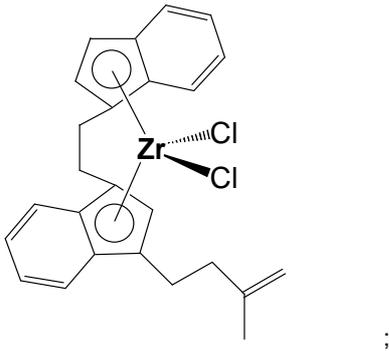
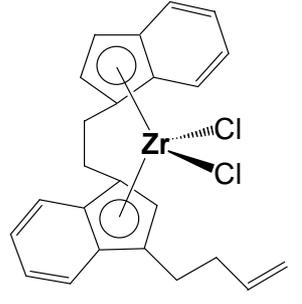
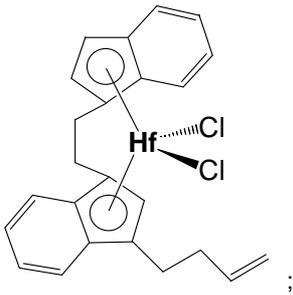
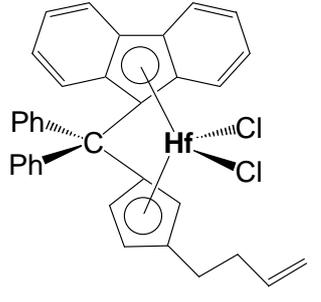
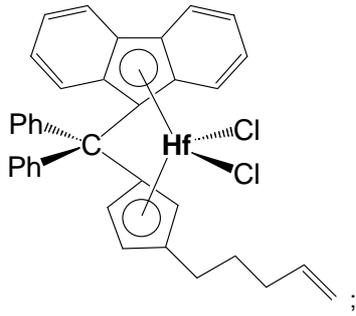
### 30 **Compuestos de metales de transición o metaloceno**

Los soportes activadores se emplean en una composición de catalizador con uno o más compuestos metaloceno.

En el compuesto metaloceno, el metal de transición se selecciona de Ti, Zr o Hf. Algunos ejemplos de compuestos *ansa*-metaloceno adecuados incluyen:

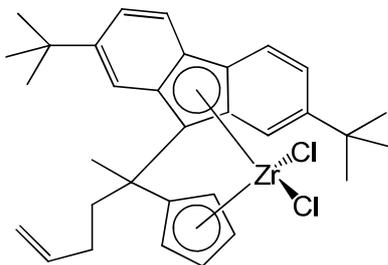




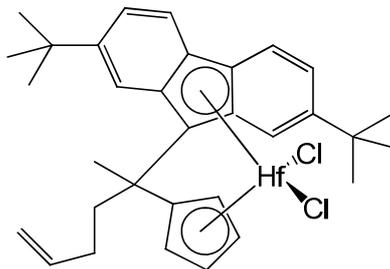


5 Los Solicitantes han usado las abreviaturas Ph para fenilo, Me para metilo y t-Bu para terc-butilo.

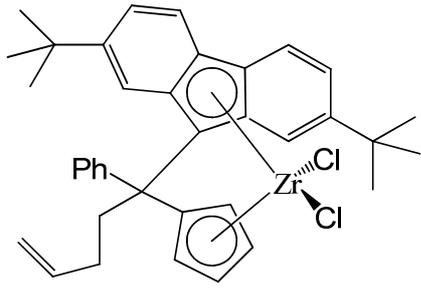
Los siguientes compuestos metalloceno con puente representativos también pueden emplearse en las composiciones de catalizador de la presente invención:



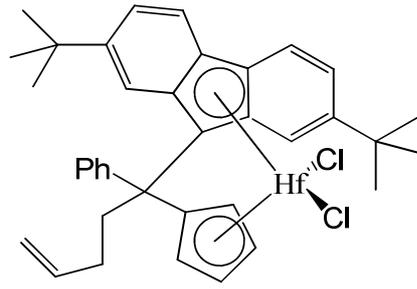
;



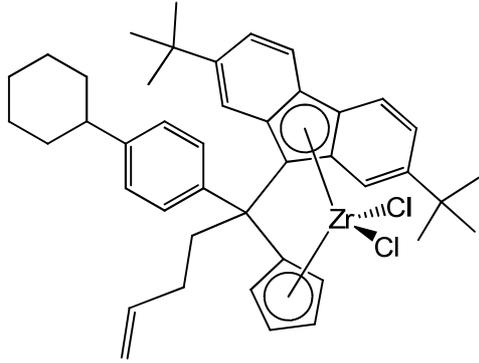
;



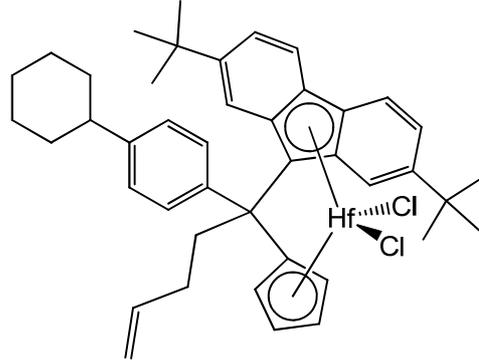
;



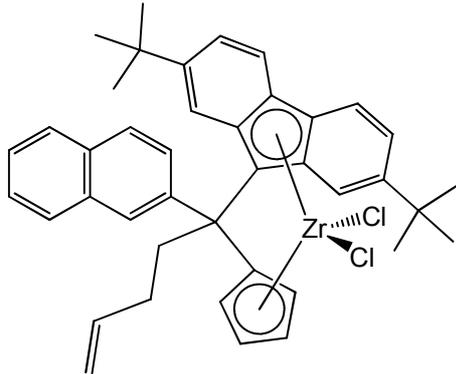
;



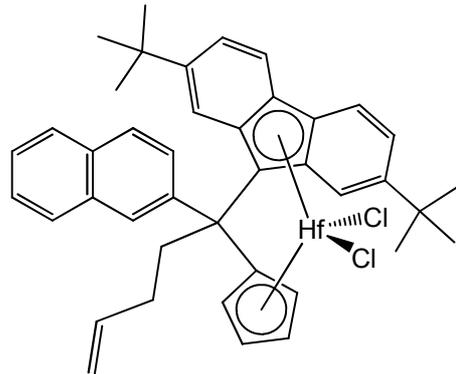
;



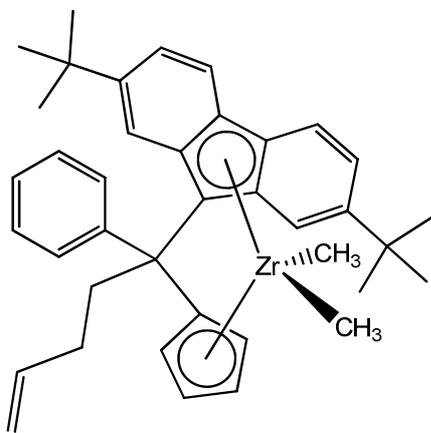
;



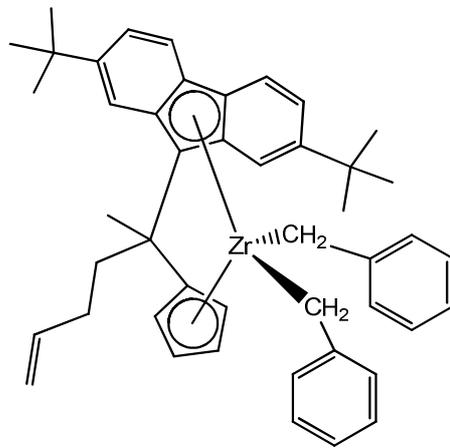
;



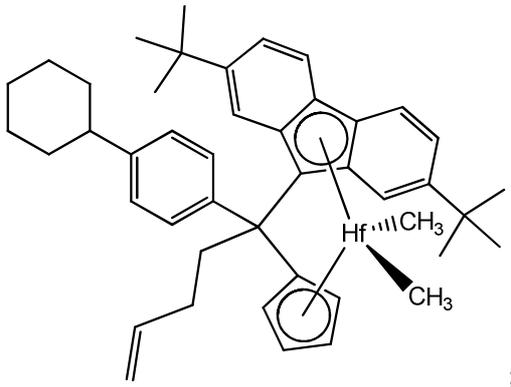
5 Se contemplan ejemplos adicionales de compuestos metalloceno con puente que son adecuados para uso en las composiciones de catalizador de la presente invención. Estos incluyen:



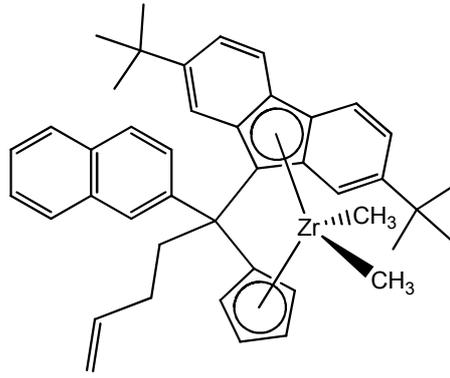
;



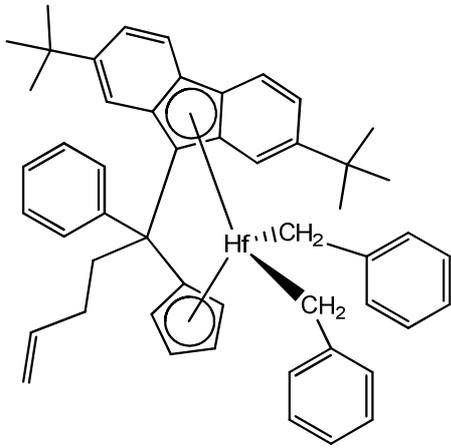
;



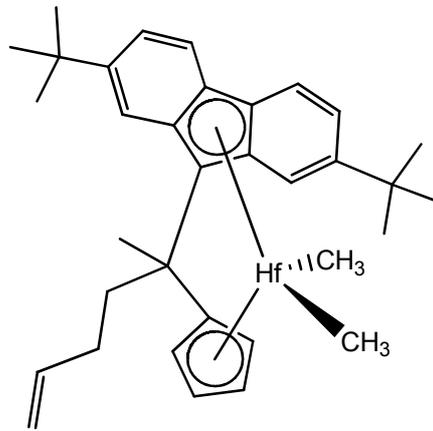
;



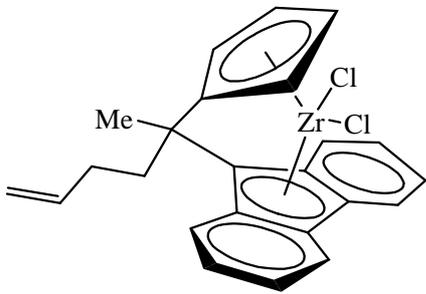
;



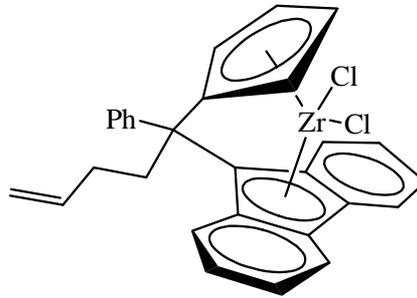
;



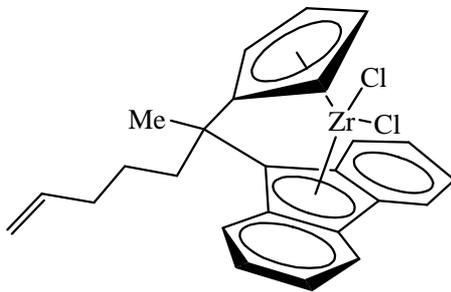
;



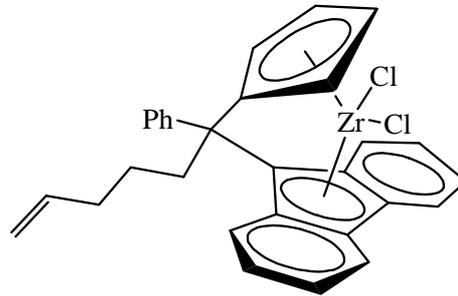
;



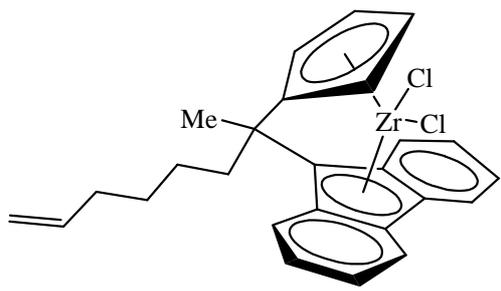
;



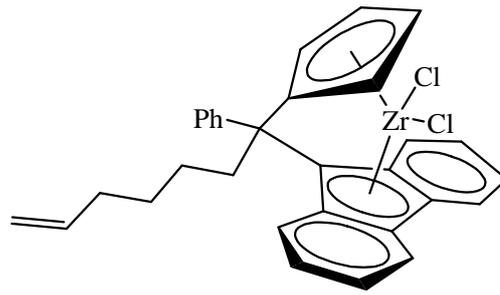
;



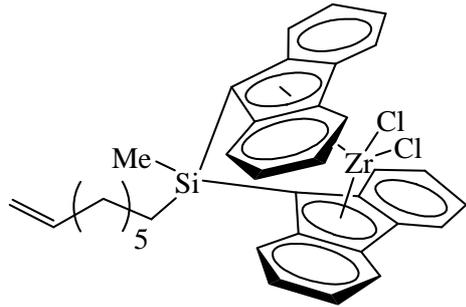
;



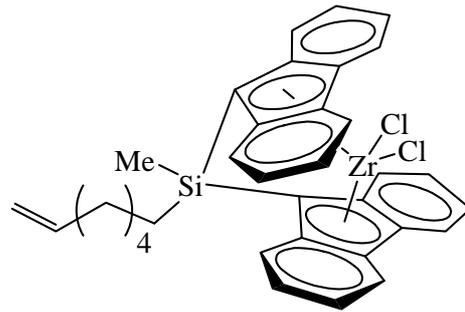
;



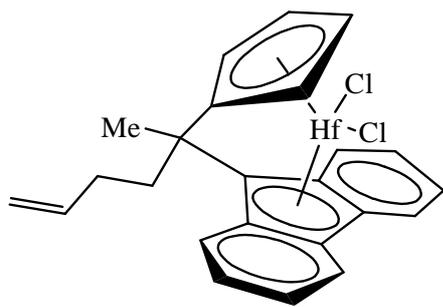
;



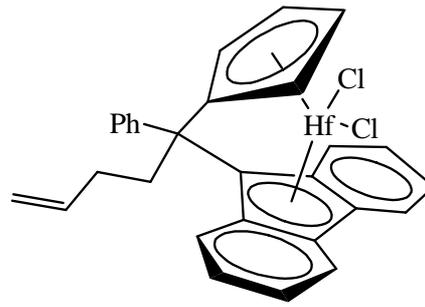
;



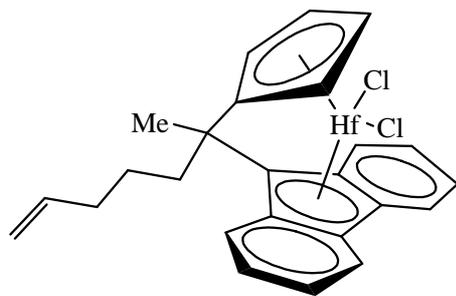
;



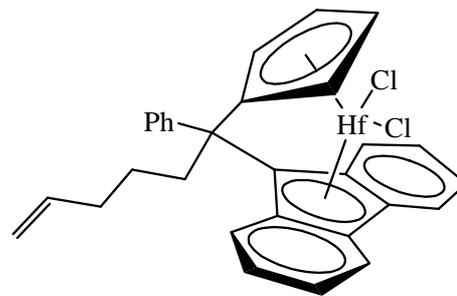
;



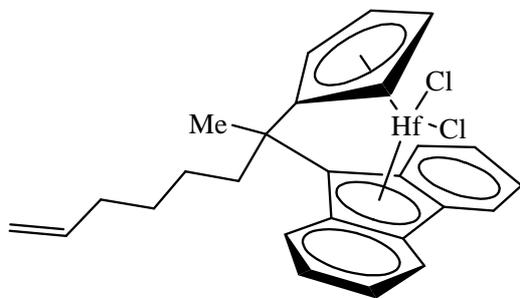
;



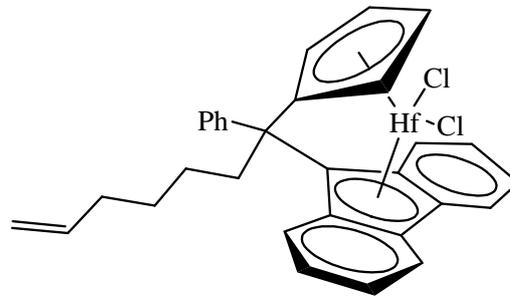
;



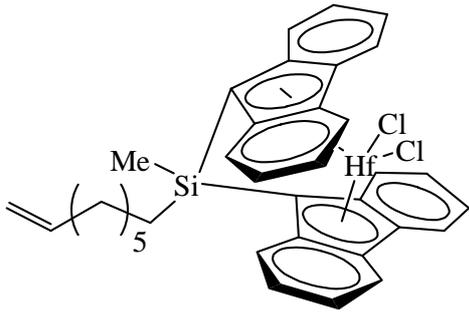
;



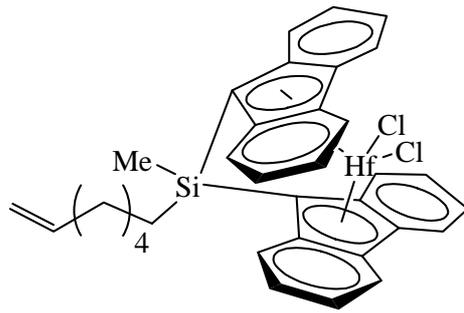
;



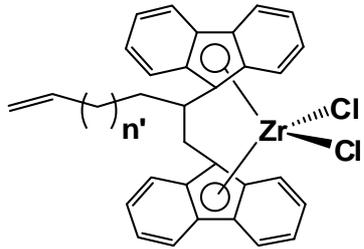
;



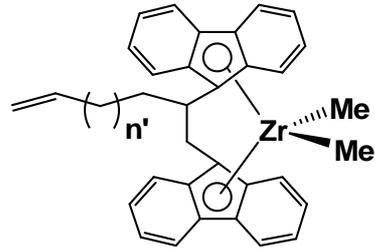
; o



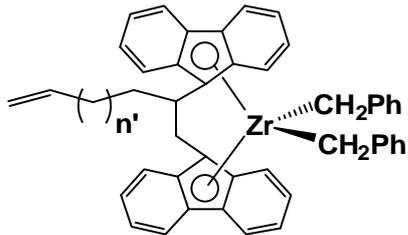
Los siguientes ejemplos de compuestos metalloceno con puente de dos carbonos también pueden usarse en las composiciones de catalizador de la presente invención:



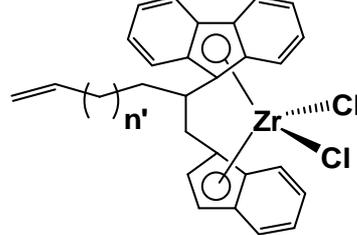
;



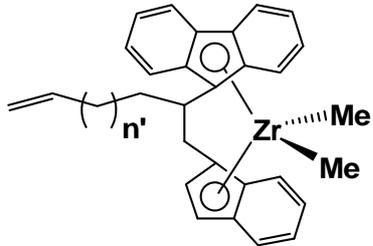
;



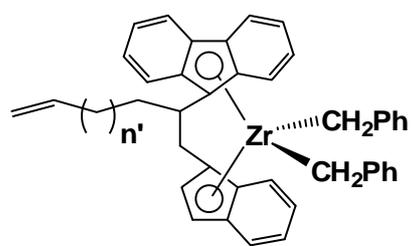
;



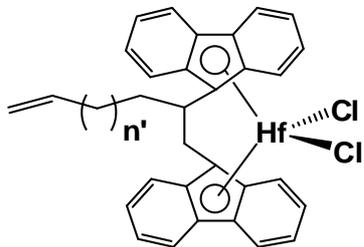
;



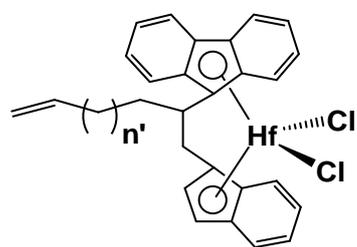
;



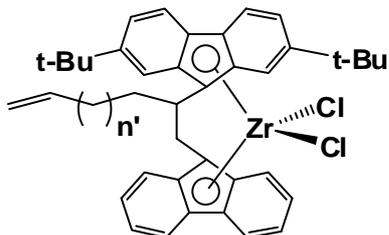
;



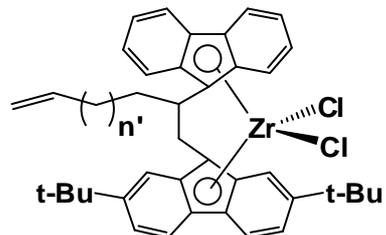
;



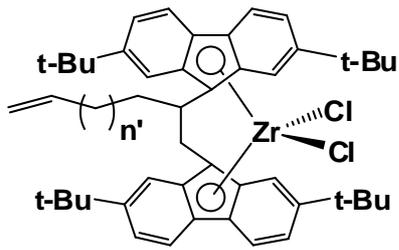
;



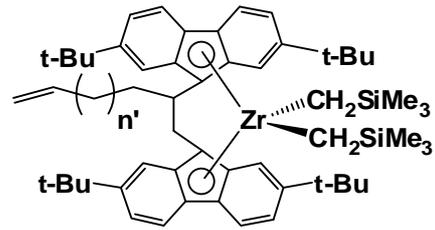
;



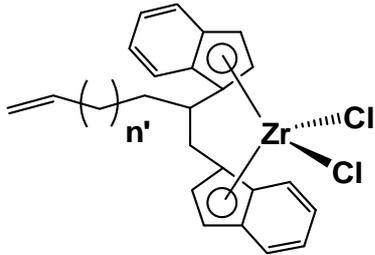
;



; 0



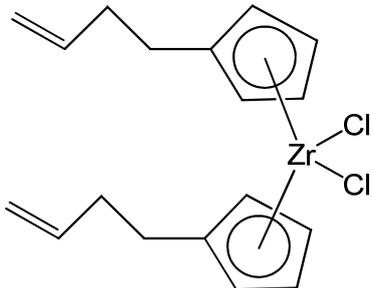
; 0



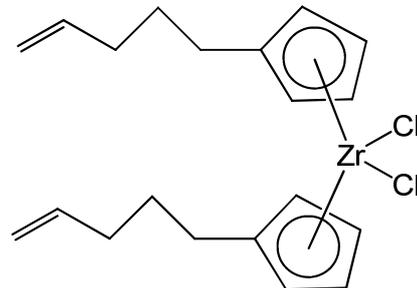
El número entero  $n'$  en estos compuestos metaloceno varía generalmente de 0 a aproximadamente 10, inclusive. Por ejemplo,  $n'$  puede ser 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8.

- 5 Otros compuestos metaloceno con puente pueden emplearse en las composiciones de catalizador de la presente invención.

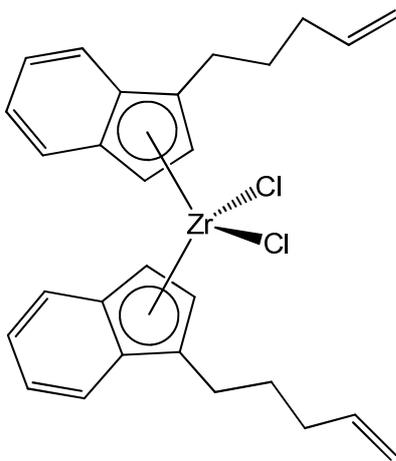
Asimismo, pueden usarse compuestos metaloceno sin puente en las composiciones de catalizador de la presente invención. Dichos compuestos pueden incluir:



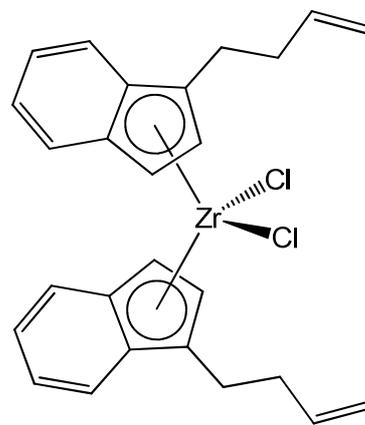
;



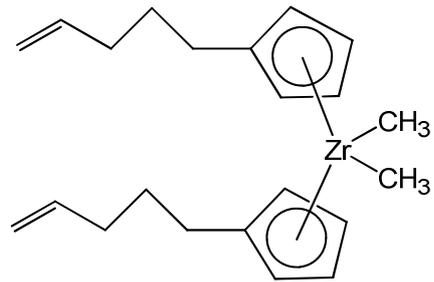
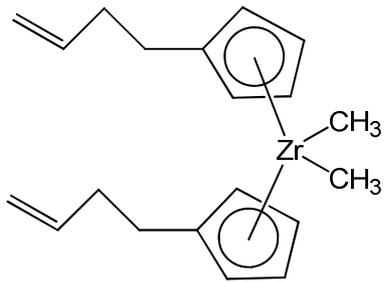
;



;

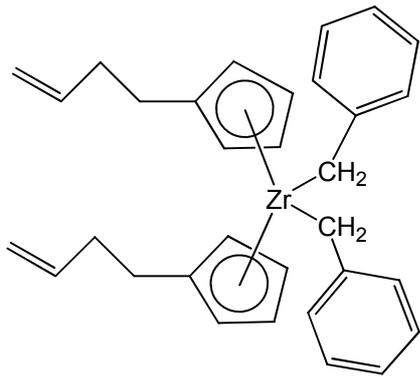


;

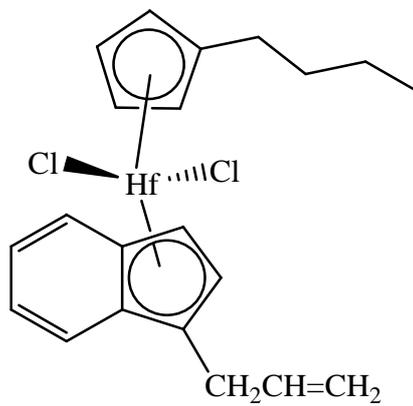
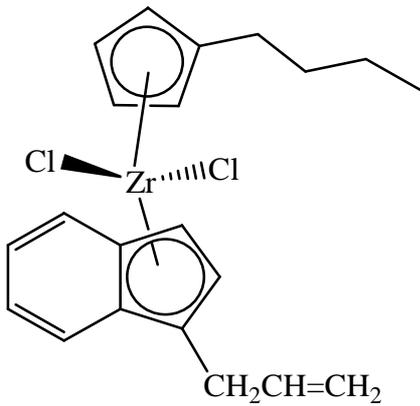


;

; 0

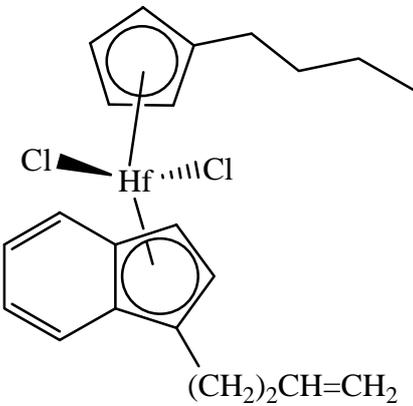
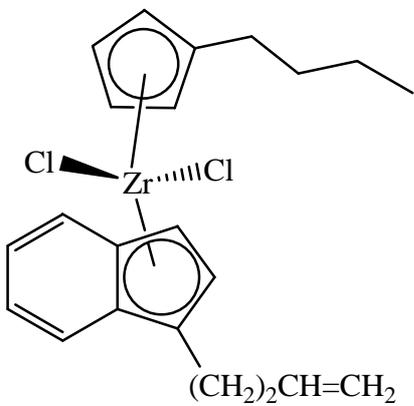


Otros compuestos metalloceno sin puente adecuados incluyen los siguientes compuestos:



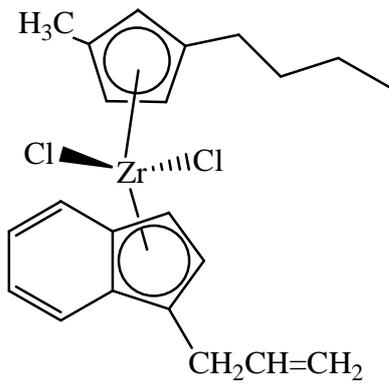
;

;

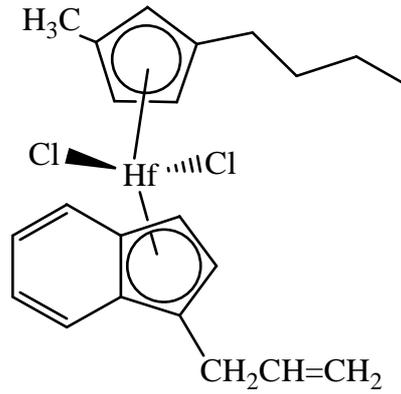


;

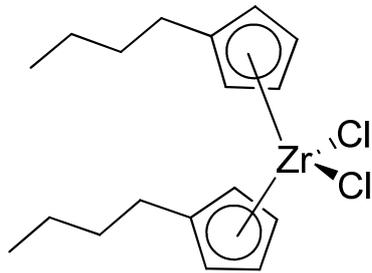
;



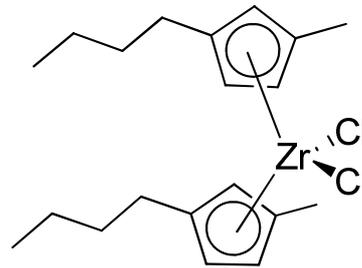
;



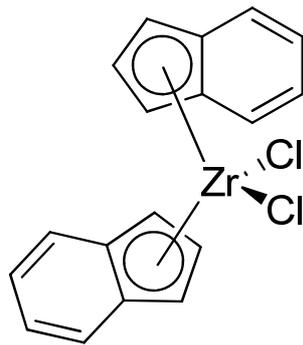
;



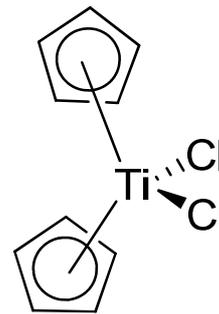
;



;

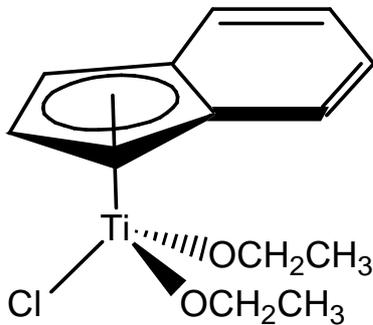


;

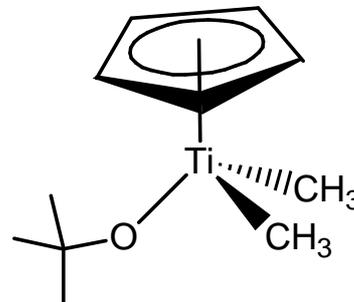


.

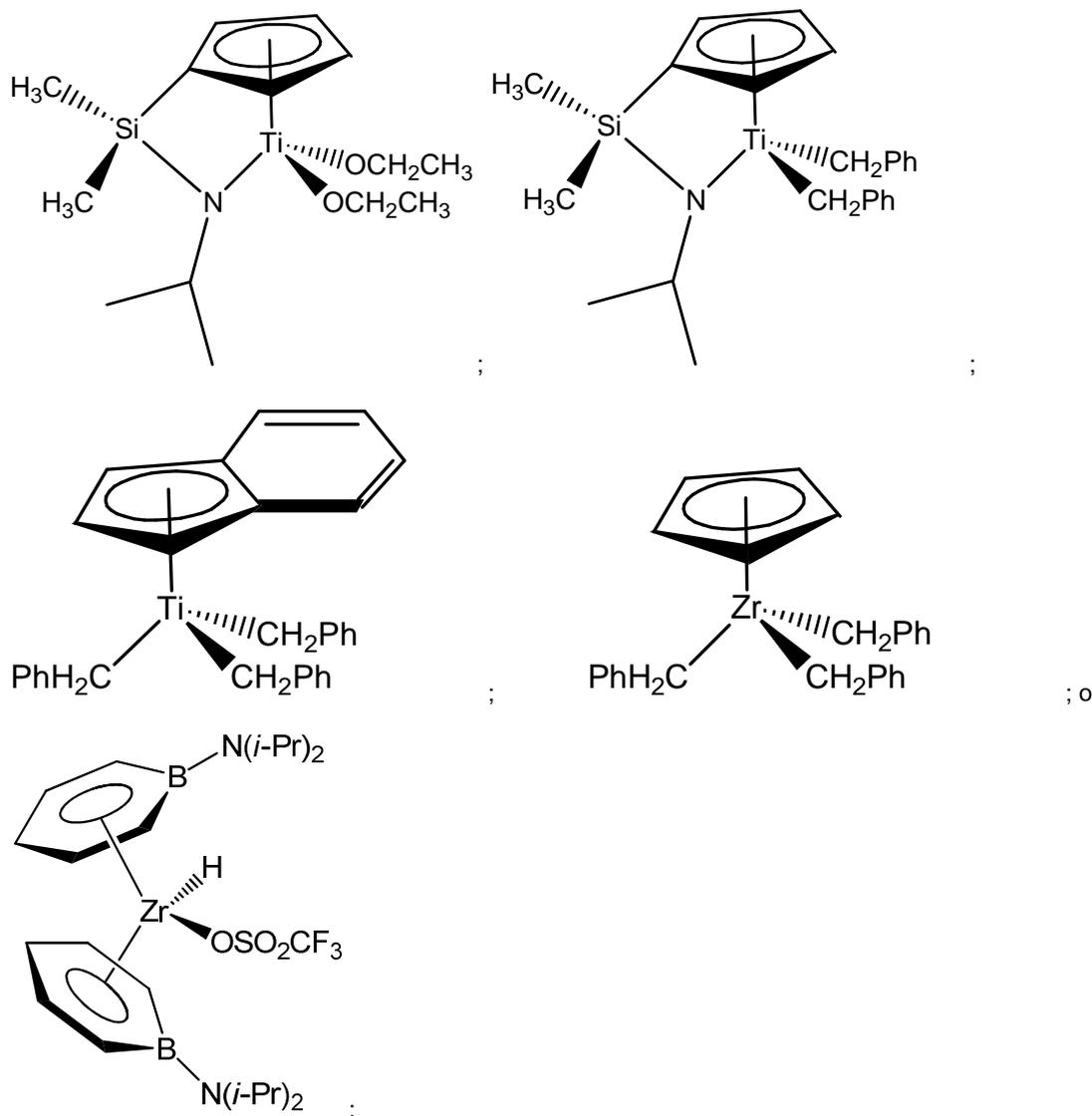
5 Pueden emplearse compuestos metalloceno adicionales sin puente en las composiciones de catalizador de la presente invención. Otros compuestos metalloceno, incluyendo compuestos medio sándwich y ciclodienilo, pueden usarse en las composiciones de catalizador de la presente invención y dichos compuestos pueden incluir los siguientes:



;



;

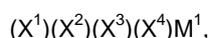


en el que i-Pr es una abreviatura para isopropilo.

- 5 Según un aspecto de la invención, el al menos un compuesto metalloceno puede comprender un compuesto *ansa*-metalloceno. En otro aspecto, el al menos un compuesto metalloceno puede comprender un compuesto metalloceno sin puente. En otro aspecto más, el al menos un compuesto metalloceno puede comprender un compuesto metalloceno dinuclear. En otro aspecto más de la invención, el al menos un compuesto metalloceno puede comprender un compuesto metalloceno (o compuesto dinuclear) que contiene un resto alquenilo. Por ejemplo, un
- 10 metalloceno sin puente o con puente puede contener un sustituyente alquenilo en un grupo Cp, Ind y/o Flu. Alternativamente, o además, un metalloceno con puente puede contener un sustituyente alquenilo en el grupo del puente (o el átomo del puente).

15 Los compuestos metalloceno con puente y/o sin puente representativos que pueden emplearse en algunos aspectos de esta invención se describen en las Patentes U.S. Nos. 5.498.581, 7.026.494, 7.041.617, 7.119.153, 7.148.298, 7.226.886, 7.294.599, 7.312.283, 7.468.452, 7.517.939 y 7.521.572.

En un aspecto de esta invención, el al menos un compuesto metalloceno puede comprender un metalloceno sin puente que tiene la siguiente fórmula:



en la que:

20  $M^1$  es Ti, Zr o Hf;

$(X^1)$  y  $(X^2)$  independientemente son un grupo Cp, Ind o Flu sustituido o no sustituido; y

(X<sup>3</sup>) y (X<sup>4</sup>) independientemente son un grupo haluro (p. ej., fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), un hidruro, un amido, un alcóxido o un hidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono.

En otro aspecto de esta invención, el al menos un compuesto de metal de transición o metalloceno puede comprender un metalloceno con puente que tiene la siguiente fórmula:



en la que

M<sup>2</sup> es Ti, Zr o Hf;

(X<sup>5</sup>) y (X<sup>6</sup>) independientemente son un grupo Cp, Ind o Flu sustituido;

10 (X<sup>5</sup>) y (X<sup>6</sup>) están conectados por un grupo de puente sustituido o no sustituido que comprende una cadena de puente de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puente de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno o fósforo; y

(X<sup>7</sup>) y (X<sup>8</sup>) independientemente son grupo un haluro, un hidruro, un amido, un alcóxido o un hidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono.

15 Los metallocenos sin puente y con puente representados por las fórmulas anteriores pueden comprender una variedad de sustituyentes. En cada aparición, cualquier sustituyente en un grupo Cp sustituido, Ind sustituido, Flu sustituido y de puente sustituido puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de estos, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

20 Un grupo hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo que incluye arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadieno, alquino, aralquilo, aralqueno y aralquino e incluye todos los derivados de estos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales y/o sustituidos con heteroátomos. Los grupos hidrocarbilo adecuados pueden incluir metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, fenilo, bencilo, toloilo, xililo, naftilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Los ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

30 Los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales incluyen grupos alcoxi o ariloxi (-OR<sup>A</sup>), -OC(O)R<sup>A</sup>, -OC(O)H, -OSiR<sup>A</sup><sub>3</sub>, -OPR<sup>A</sup><sub>2</sub> y -OAIR<sup>A</sup><sub>2</sub>, incluyendo derivados de estos sustituidos, en los que R<sup>A</sup> en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi (-OR<sup>A</sup>) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi y fenoxi sustituido.

35 Los grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen -SR<sup>A</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>A</sup>, -OSO<sub>2</sub>OR<sup>A</sup>, -SCN y -SO<sub>2</sub>R<sup>A</sup>, incluyendo derivados de estos sustituidos, en los que R<sup>A</sup> en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>A</sup>, -NR<sup>A</sup><sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> y -CN, incluyendo derivados de estos sustituidos, en los que R<sup>A</sup> en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

40 Los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen -PH<sub>2</sub>, -PHR<sup>A</sup>, -PR<sup>A</sup><sub>2</sub>, -P(O)R<sup>A</sup><sub>2</sub>, -P(OR<sup>A</sup>)<sub>2</sub> y -P(O)(OR<sup>A</sup>)<sub>2</sub>, incluyendo derivados de estos sustituidos, en los que R<sup>A</sup> en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

45 Los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen -AsHR<sup>A</sup>, -AsR<sup>A</sup><sub>2</sub>, -As(O)R<sup>A</sup><sub>2</sub>, -As(OR<sup>A</sup>)<sub>2</sub> y -As(O)(OR<sup>A</sup>)<sub>2</sub>, incluyendo derivados de estos sustituidos, en los que R<sup>A</sup> en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

50 Los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que incluyen grupos haluro de alquilo que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, -C(O)H, -C(O)R<sup>A</sup>, -C(O)OR<sup>A</sup>, ciano, -C(NR<sup>A</sup>)H, -C(NR<sup>A</sup>)R<sup>A</sup> y -C(NR<sup>A</sup>)OR<sup>A</sup>, incluyendo derivados de estos sustituidos, en los que R<sup>A</sup> en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que incluyen grupos sililo tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo y grupos siloxi, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

5 Los grupos germanio son grupos que contienen germanio, que incluyen grupos germilo tales como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo y grupos germiloxi, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen grupos estanilo tales como grupos alquilestanilo, grupos arilestanilo, grupos arilalquilestanilo y grupos estanoxi (o "estaniloxi"), que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos estaño incluyen grupos estanoxi.

10 Los grupos plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen grupos alquilplomo, grupos arilplomo y grupos arilalquilplomo, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

15 Los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen  $-BR^A_2$ ,  $-BX^A_2$  y  $-BR^AX^A$ , en los que  $X^A$  es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido y tiolato de alquilo y en los que  $R^A$  en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio, que incluyen  $-AIR^A_2$ ,  $-AIX^A_2$  y  $-AIR^AX^A$ , en los que  $X^A$  es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido y tiolato de alquilo y en los que  $R^A$  en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

20 Los grupos inorgánicos que pueden usarse como sustituyentes incluyen  $-SO_2X^A$ ,  $-OAlX^A_2$ ,  $-OSiX^A_3$ ,  $-OPX^A_2$ ,  $-SX^A$ ,  $-OSO_2X^A$ ,  $-AsX^A_2$ ,  $-As(O)X^A_2$  y  $-PX^A_2$ , en los que  $X^A$  es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, amida, alcóxido y tiolato de alquilo y en los que cualquier grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

25 Los grupos organometálicos que pueden usarse como sustituyentes incluyen grupos de organoboro, grupos de organoaluminio, grupos de organogalio, grupos de organosilicio, grupos de organogermanio, grupos de organoestaño, grupos de organoplomo y grupos de organo-metal de transición, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

30 También se contempla que el al menos un compuesto metaloceno puede comprender uno o más compuestos metaloceno dinucleares. Los metalocenos dinucleares adecuados incluyen aquellos compuestos descritos en la Solicitud de Patente U.S. No. 12/489.630 y en las Publicaciones de Patentes U.S. Nos. 2009/0170690, 2009/0170691 y 2009/0171041.

### Compuestos de organoaluminio

En algunos aspectos, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos pueden incluir los compuestos que tienen la fórmula:



en la que  $R^B$  es un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo,  $R^B$  puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden incluir los compuestos que tienen la fórmula:



en la que  $X^9$  es un hidrocarbilo;  $X^{10}$  es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y  $m$  es de 1 a 3, inclusive. Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo e incluye arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadieno, alquino, aralquilo, aralqueno y aralquino e incluye todos los derivados de estos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales y/o sustituidos con heteroátomos.

45 En un aspecto,  $X^9$  es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención,  $X^9$  es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo,  $X^9$  puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo, en otro aspecto más de la presente invención.

50 Según un aspecto de la presente invención,  $X^{10}$  es un alcóxido o un arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención,  $X^{10}$  se selecciona independientemente de flúor y cloro. En otro aspecto más,  $X^{10}$  es cloro.

En la fórmula,  $Al(X^9)_m(X^{10})_{3-m}$ , m es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m es 3. El valor de m no está restringido a un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluro u otros compuestos grupales de organoaluminio.

5 Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso según la presente invención incluyen compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de estos. Los ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio y cloruro de dietilaluminio o combinaciones de estos.

10 La presente invención contempla un método para precontactar un compuesto metaloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador para formar una composición de catalizador. Cuando la composición de catalizador se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla precontactada y otra parte del compuesto de organoaluminio se añade a la  
15 mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, puede usarse el compuesto de organoaluminio completo para preparar la composición de catalizador bien en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes del catalizador se ponen en contacto en una única etapa.

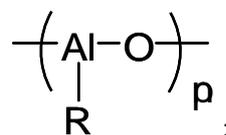
20 Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio bien en la etapa de precontacto o postcontacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades del compuesto de organoaluminio descrito en la presente memoria incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio usada tanto en las mezclas precontactada como postcontactada y cualquier compuesto de organoaluminio adicional  
25 añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen las cantidades totales de compuestos de organoaluminio independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

### Compuestos aluminoxano

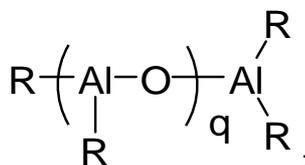
La presente invención contempla una composición de catalizador que puede comprender un compuesto aluminoxano. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas o especies discretas de aluminoxano, independientemente de cómo se preparan, forman o  
30 proporcionan de otra manera dichos aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición de catalizador que comprende un compuesto aluminoxano en la que el aluminoxano se proporciona como el poli(óxido de hidrocarbilo aluminio) o en la que el aluminoxano se proporciona como la combinación de un compuesto alquil aluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos también se refieren como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminoxanos.

35 Los demás componentes del catalizador se ponen típicamente en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto hidrocarburo saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte para los reactantes, intermedios y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta manera se recoge por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición de catalizador se introduce en el reactor de polimerización sin ser aislada.

40 El compuesto aluminoxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras en jaulas o mezclas de las tres. Los compuestos aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:



45 en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y p es un número entero de 3 a 20, están englobados por esta invención. El resto AlRO mostrado aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y q es un número entero de 1 a 50, también están englobados por esta invención.

Además, los aluminóxanos pueden tener estructuras en jaulas de la fórmula  $R^i_{5r+\alpha}R^b_{r-\alpha}Al_4O_{3r}$ , en la que  $R^i$  es un grupo alquilo terminal lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;  $R^b$  es un grupo alquilo de puente lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;  $r$  es 3 o 4; y  $\alpha$  es igual a  $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$ , en la que  $n_{Al(3)}$  es el número de tres átomos de aluminio coordinados,  $n_{O(2)}$  es el número de dos átomos de oxígeno coordinados y  $n_{O(4)}$  es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

Así, los aluminóxanos que pueden emplearse en las composiciones de catalizador de la presente invención se representan generalmente por fórmulas tales como  $(R-Al-O)_p$  y  $R(R-Al-O)_qAlR_2$ . En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos aluminóxanos que pueden usarse según la presente invención incluyen metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano y neopentilaluminóxano o cualquier combinación de estos. El metilaluminóxano, etilaluminóxano e iso-butilaluminóxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se refieren como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio) y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está en el alcance de la invención el uso de un aluminóxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como se describe en la Patente U.S. No. 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano  $(R-Al-O)_p$  y  $R(R-Al-O)_qAlR_2$ , respectivamente. En algunos aspectos, p y q son al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar en una única muestra de aluminóxano y dichas combinaciones de organoaluminóxanos están contempladas en la presente memoria.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de compuesto (o compuestos) metaloceno en la composición está generalmente entre 1:10 y 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 5:1 a 15.000:1. Opcionalmente, el aluminóxano puede añadirse a una zona de polimerización en intervalos de 0,01 mg/L a 1.000 mg/L, de 0,1 mg/L a 100 mg/L o de 1 mg/L a 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos pueden prepararse por varios procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxanos se describen en las Patentes U.S. Nos. 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto alquil aluminio, tal como  $(R^B)_3Al$ , para formar el compuesto organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende la vinculación a esta afirmación, se cree que este método sintético puede rendir una mezcla de especies de aluminóxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas de las cuales están englobadas por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos se preparan haciendo reaccionar un compuesto alquil aluminio, tal como  $(R^B)_3Al$ , con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

### Compuestos de organoboro/organoborato

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende además compuestos de organoboro u organoborato. Dichos compuestos incluyen compuestos de boro neutros, y sales borato, o combinaciones de estos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos de fluororgano boro y fluororgano borato.

Cualquier compuesto de fluororgano boro o fluororgano borato puede utilizarse con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluororgano borato que pueden usarse en la presente invención incluyen boratos de arilo fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio y tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio o mezclas de estos. Los ejemplos de compuestos de fluororgano boro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen tris(pentafluorofenil)boro y tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro o mezclas de estos. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluororgano borato y fluororgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos o metaloceno, como se describe en la Patente U.S. 5.919.983. Los Solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, p. 14756-14768.

Generalmente, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales del compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales del compuesto (o compuestos) metaloceno en la composición de catalizador está en un intervalo de 0,1:1 a 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluororgano boro o fluororgano borato usada es de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro/borato por mol del o de los compuestos metaloceno. Según otro aspecto de esta

invención, la cantidad del compuesto fluoroorgano boro o fluoroorgano borato es de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro/borato por mol del o de los compuestos metaloceno.

### Compuestos iónicos ionizantes

5 La presente invención proporciona una composición de catalizador que puede comprender además un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un cocatalizador para aumentar la actividad de la composición de catalizador. Aunque no se pretende la vinculación a ninguna teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos metaloceno catiónicos o compuestos metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se pretende la vinculación a ninguna teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante mediante la extracción completa o parcial de un ligando aniónico, posiblemente un ligando no alcadienilo, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador o cocatalizador independientemente de si ioniza el metaloceno, extrae un ligando de una manera que forma un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, se coordina simplemente a un ligando o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

15 Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el compuesto metaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad aumentada de una composición de catalizador como un todo, comparado con una composición de catalizador que no contiene un compuesto iónico ionizante.

20 Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil) amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio y tetrafluoroaluminato de potasio o combinaciones de estos. Otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención se describen en las Patentes U.S. Nos. 5.576.259 y 5.807.938.

### Monómeros de olefina

Los reactantes insaturados que pueden emplearse con las composiciones de catalizador y procesos de polimerización de esta invención incluyen típicamente compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención engloba procesos de homopolimerización que usan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización o terpolimerización que usan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, o terpolímeros, de etileno resultantes contienen generalmente una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno tienen frecuentemente de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

En esta invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales ( $\alpha$ ), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con las composiciones de catalizador de esta invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro

octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno y norbornadieno, también pueden polimerizarse como se ha descrito anteriormente. El estireno también puede emplearse como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina es etileno; alternativamente, el monómero de olefina es propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero. Según un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el proceso de polimerización comprende etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina adecuados incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y estireno o combinaciones de estos. Según un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una combinación de estos.

Generalmente, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es de 0,01 a 50 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,01 a 40 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,1 a 35 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,5 a 20 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y comonómero.

Aunque no se pretende la vinculación a esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactantes, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de polimerización. Así, no se esperaría que la o las partes ramificadas y/o cíclicas de la olefina eliminadas de alguna manera del doble enlace carbono-carbono dificultaran la reacción de la manera en la que podrían hacerlo los mismos sustituyentes de la olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. Según un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactante es etileno, de manera que las polimerizaciones son bien una homopolimerización que implica solo etileno o copolimerizaciones con una olefina diferente acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida. Además, las composiciones de catalizador de esta invención pueden usarse en la polimerización de compuestos de diolefina incluyendo 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

### Proceso de polimerización

Las composiciones de catalizador de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Uno de dichos procesos de polimerización de olefinas comprende poner en contacto una composición de catalizador con al menos un monómero de olefina y, opcionalmente, al menos un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición de catalizador comprende el al menos un compuesto metalloceno y el al menos un soporte activador.

Frecuentemente, una composición de catalizador de la presente invención, empleada en un proceso de polimerización de olefinas, puede comprender además al menos un compuesto de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de estos.

Las composiciones de catalizador de la presente invención se pretenden para cualquier método de polimerización de olefinas usando varios tipos de reactores de polimerización. Tal y como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefina (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden referirse como reactores discontinuos, de suspensión de sólidos, de fase de gas, de disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Las condiciones de la polimerización para los varios tipos de reactores son muy conocidas para los expertos en la técnica. Los reactores en fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión de sólidos pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Por ejemplo, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo en un reactor en fase de gas, un reactor de bucle, un reactor de tanque agitado o una combinación de estos. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de

transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada.

5 Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo múltiples reactores en bucle, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores en bucle y gas, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los múltiples reactores pueden operarse en serie o en paralelo.

10 Según un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de sólidos en bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero pueden alimentarse continuamente en un reactor de bucle en el que se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede vaporizarse súbitamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación incluyendo vaporización súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica bien en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

15 Un proceso de polimerización en suspensión de sólidos típico (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

20 Los diluyentes adecuados usados en la polimerización de suspensión de sólidos incluyen el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de la reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones a granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en las Patentes U.S. Nos. 5.455.314.

25 Según otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase de gas. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede tomarse del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto polímero puede tomarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores en fase de gas pueden comprender un proceso para la polimerización en fase de gas en múltiples etapas de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase de gas independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase de gas se describe en las Patentes U.S. Nos. 5.352.749, 4588.790 y 5.436.304.

30 Según otro aspecto más de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede estar contenido en una corriente gaseosa inerte e introducirse en otra zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden estar contenidos en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden entremezclarse para la polimerización. Pueden emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas para la reacción de polimerización.

35 Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se pone(n) en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero pueden ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

40 Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se pone(n) en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero pueden ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

45 Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se pone(n) en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero pueden ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

50 Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se pone(n) en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero pueden ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

55 Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se pone(n) en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero pueden ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

60 Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se pone(n) en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero pueden ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades deseadas al polímero incluyen la temperatura, presión y las concentraciones de los distintos reactantes. La temperatura de la polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, o de 60°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización puede estar en un intervalo de 70°C a 100°C o de 75°C a 90°C.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6.996 kPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase de gas es habitualmente a 1.480 kPa a 3.549 kPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se opera generalmente a 137.996 kPa a 517.208 kPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Según un aspecto de esta invención, la relación de hidrógeno a monómero de olefina en el proceso de polimerización puede controlarse. Esta relación en peso puede variar de 0 ppm a 10.000 ppm de hidrógeno, sobre la base del peso del monómero de olefina. Por ejemplo, el reactante o la relación de alimentación de hidrógeno a monómero de olefina puede controlarse a una relación en peso que se encuentra en un intervalo de 10 ppm a 7.500 ppm, de 10 ppm a 5.000 ppm o de 10 ppm a 1.000 ppm.

También se contempla que el monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno puedan pulsarse periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la Patente U.S. No. 5.739.220 y en la Publicación de Patente U.S. No. 2004/0059070.

En las polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno a monómero de etileno, independientemente del o de los comonómeros empleados, se controla generalmente a una relación en peso en un intervalo de 0 ppm a 1.000 ppm, pero la relación en peso diana específica puede depender del peso molecular o índice de fusión (MI) deseados del polímero. Para los polímeros (homopolímeros y copolímeros) de etileno que tienen un MI de alrededor de 1g/10 min, la relación en peso de hidrógeno a etileno puede encontrarse típicamente en un intervalo de 5 ppm a 300 ppm, tal como, por ejemplo, de 10 ppm a 250 ppm o de 10 ppm a 200 ppm.

La concentración de los reactantes que entran en el reactor de polimerización puede controlarse para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina de polímero y el método para formar ese producto pueden determinar finalmente las propiedades y atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, deformación, relajación de tensiones y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Esta invención también está dirigida a, y engloba, los polímeros de olefina producidos por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y pueden comprender, los polímeros de olefina producidos según esta invención.

#### 40 **Polímeros y artículos**

Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse por varias técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan más adelante.

Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros y terpolímeros) producidos según esta invención tienen generalmente un índice de fusión de 0,01 a 100 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0,1 a 50 g/10 min o de 0,3 a 20 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de 0,5 a 10 o de 0,5 a 6 g/10 min.

La densidad de polímeros basados en etileno producidos usando uno o más compuestos metaloceno y soportes activadores de la presente invención, se encuentra típicamente en el intervalo de 0,87 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno está en un intervalo de 0,89 a 0,96 g/cm<sup>3</sup>. En otro aspecto más, la densidad está en un intervalo de 0,90 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, tal como, por ejemplo, de 0,91 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

En un aspecto, los polímeros de la presente invención (p. ej., homopolímeros basados en etileno y copolímeros) pueden tener niveles bajos de ramificación de cadena larga, con típicamente menos de aproximadamente 10 ramificaciones de cadena larga (LCB) por millón de átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de carbono totales es menor de 9; alternativamente, menor de 8; alternativamente, menor de 7; alternativamente, menor de 6; o alternativamente, menor de 5, LCB por millón de

átomos de carbono totales. Además, los polímeros de la presente invención pueden tener menos de 4, menos de 3 o menos de 2, LCB por millón de átomos de carbono totales, en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, los polímeros de olefina de la presente invención pueden tener 1 LCB por millón de átomos de carbono totales o menos de 1 LCB por millón de átomos de carbono totales.

5 Según otro aspecto de la presente invención, un polímero producido usando una composición de catalizador que emplea un soporte activador de alúmina recubierta con sílice - por ejemplo, alúmina recubierta con sílice fluorada - puede dar como resultado una disminución significativa en el contenido de LCB, por ejemplo, comparado con un polímero producido usando una composición de catalizador que emplea un soporte activador de sílice-alúmina convencional - por ejemplo, sílice-alúmina fluorada - que tiene una relación en peso de alúmina a sílice de 0,05:1 a  
10 0,25:1. El número de LCB en un polímero producido usando una composición de catalizador de la presente invención puede ser menor del 70 % del número de LCB en un polímero producido usando una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional (es decir, en las mismas condiciones de reacción, usando los mismos otros componentes del catalizador y el mismo tratamiento químico aniónico). Por ejemplo, el número de LCB en un polímero producido usando una composición de catalizador de la  
15 presente invención puede ser menor del 50 % o menor del 35 % del número de LCB en un polímero producido usando una composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional.

El número de LCB por millón de átomos de carbono totales puede medirse a partir de una representación gráfica de  $\log(\eta_0)$  frente a  $\log(M_w)$ . Se observa que los polímeros de polietileno lineales siguen una relación de ley de potencia  
20 entre su viscosidad de cizalla cero,  $\eta_0$ , y su peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , con una potencia muy cercana a 3,4. Esta relación se muestra por una línea recta con una pendiente de 3,4 cuando el logaritmo de  $\eta_0$  se representa gráficamente frente al logaritmo de  $M_w$ . Se acepta generalmente que las desviaciones de esta línea de polímero lineal están causadas por la presencia de LCB. Janzen y Colby presentaron un modelo que predice la desviación esperada de la gráfica lineal de  $\log(\eta_0)$  frente a  $\log(M_w)$  para frecuencias dadas de LCB como una función del  $M_w$   
25 del polímero. Véase "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," *J. Mol. Struct.* 485-486, 569-584 (1999). Los polímeros de esta invención pueden desviarse solo ligeramente de la "línea Arnett" de ley de potencia 3,4 muy conocida que se usa como una indicación de un polímero lineal (véase *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 649).

El parámetro CY-a para polímeros basados en olefina descritos en la presente memoria (p. ej., homopolímeros basados en etileno, copolímeros, etc.) puede encontrarse en un intervalo de 0,3 a 0,8. En un aspecto, el polímero  
30 tiene un parámetro CY-a en un intervalo de 0,35 a 0,75. En otro aspecto, el polímero tiene un parámetro CY-a en un intervalo de 0,4 a 0,7. En otro aspecto más, el polímero tiene un parámetro CY-a en un intervalo de 0,45 a 0,65. En otro aspecto más, el polímero tiene un parámetro CY-a en un intervalo de 0,5 a 0,6.

Según otro aspecto de la presente invención, un polímero producido usando una composición de catalizador que emplea un soporte activador de alúmina recubierta con sílice - por ejemplo, alúmina recubierta con sílice fluorada -  
35 puede dar como resultado un incremento significativo en el parámetro CY-a, por ejemplo, comparado con un polímero producido usando una composición de catalizador que emplea un soporte activador de sílice-alúmina convencional - por ejemplo, sílice-alúmina fluorada - que tiene una relación en peso de alúmina a sílice de 0,05:1 a 0,25:1. El parámetro CY-a para un polímero producido usando una composición de catalizador de la presente invención puede ser al menos un 10 % mayor que el parámetro CY-a para un polímero producido usando una  
40 composición de catalizador comparable que contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional (es decir, en las mismas condiciones de reacción, usando los mismos otros componentes del catalizador y el mismo tratamiento químico aniónico). Por ejemplo, el parámetro CY-a para un polímero producido usando una composición de catalizador de la presente invención puede ser al menos un 20 %, al menos un 30 % o al menos un 50 % mayor que el parámetro CY-a para un polímero producido usando una composición de catalizador comparable que  
45 contiene un soporte activador de sílice-alúmina convencional.

Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, pueden formarse en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención pueden incluir una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, una fibra o tela, una película o contenedor para envasar alimentos, un artículo de servicio alimentario, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor  
50 doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta y un juguete. Pueden emplearse varios procesos para formar estos artículos. Los ejemplos de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil y termoconformado. Adicionalmente, frecuentemente se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros con el fin de proporcionar un procesamiento del polímero o atributos al producto de uso final beneficiosos.

## 55 Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron como sigue. Las mediciones de cizalla oscilatoria de pequeña deformación (10 %) se realizaron en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES usando una geometría de placas paralelas. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190°C. Los datos de viscosidad compleja  $|\eta^*|$

frente a frecuencia ( $\omega$ ) se ajustaron entonces a una curva usando el modelo empírico de tres parámetros modificado de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizalla cero –  $\eta_0$ , tiempo de relajación viscoso característico –  $\tau_\eta$ , y el parámetro de amplitud –  $a$ . El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es como sigue.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

- 5 en la que:  $|\eta^*(\omega)|$  = magnitud de viscosidad de cizalla compleja;  
 $\eta_0$  = viscosidad de cizalla cero;  
 $\tau_\eta$  = tiempo de relajación viscoso;  
 $a$  = parámetro de "amplitud";  
 $n$  = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada a 2/11; y  
10  $\omega$  = frecuencia angular de la deformación de cizalla oscilatoria.

Los detalles de la significancia e interpretación del modelo CY y de los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, 2a Edición, John Wiley & Sons (1987). El parámetro CY "a" (CY-a) se reporta para algunas de las resinas de polímero producidas en la presente memoria.

Los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía a alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como el disolvente, con una velocidad de flujo de 1 mL/minuto a una temperatura de 145 °C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/L como un estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200  $\mu$ L con una concentración de polímero nominal de 1,5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150 °C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8x300mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex<sup>®</sup> BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

El etileno era etileno de grado de polimerización obtenido de Union Carbide Corporation. Este etileno se purificó adicionalmente a través de una columna de lechos de 6,35 mm (¼ de pulgada) de alúmina Alcoa A201, activada a aproximadamente 250 °C en nitrógeno. El isobutano era de grado de polimerización obtenido de Phillips Petroleum Company, que se purificó adicionalmente por destilación y después también se pasó a través de una columna de lechos de 6,35 mm (¼ de pulgada) de alúmina Alcoa A201, activada a aproximadamente 250 °C en nitrógeno. El 1-hexeno era de grado de polimerización obtenido de Chevron Chemical Company, que se purificó adicionalmente por purga con nitrógeno y almacenamiento sobre tamiz molecular 13X activado a aproximadamente 250°C. El triisobutilaluminio (TIBA) se obtuvo de Akzo Corporation como una disolución uno molar en heptano.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor agitado de 3,79 litros (un galón). En primer lugar, el reactor se purgó con nitrógeno y se calentó aproximadamente a 120°C. Después de enfriar por debajo de aproximadamente 40°C y de purgar con vapor de isobutano, el compuesto metaloceno se cargó en el reactor bajo nitrógeno. La cantidad de metaloceno varió sobre la base de la relación de metaloceno a soporte activador, pero estaba generalmente en el intervalo de 0,1 a 3,5 miligramos. Aproximadamente 100 mg del soporte activador (A-S) se añadieron entonces al reactor, seguido de aproximadamente 0,3 mL del cocatalizador triisobutilaluminio (TIBA) 1M. El reactor se cerró entonces y, si se indica, se inyectaron aproximadamente 48 g de 1-hexeno en el reactor. Se añadieron dos litros de isobutano bajo presión y el reactor se calentó posteriormente aproximadamente hasta 90°C. Los contenidos del reactor se mezclaron a 700 rpm. Entonces, se añadió etileno al reactor y se alimentó a demanda para mantener una presión total constante de 2.997 kPa (420 psig). El reactor se mantuvo y controló a 90°C a lo largo del tiempo de operación de 60 minutos de la polimerización. Después de la finalización, el isobutano y el etileno se extrajeron del reactor, el reactor se abrió y el producto polímero se recogió y secó.

### Ejemplo comparativo 1

#### 45 *Síntesis de un soporte activador de sílice-alúmina fluorada*

Se obtuvo una sílice-alúmina de W.R. Grace Company que contenía aproximadamente 13 % de alúmina en peso y que tenía un área superficial de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,2 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 70 micrómetros. Se impregnaron aproximadamente 100 gramos de este material con una disolución que contenía aproximadamente 200 mL de agua y aproximadamente 10 gramos de hidrógeno fluoruro de amonio, dando como

resultado un polvo húmedo que tenía la consistencia de arena húmeda. Esta mezcla se puso entonces en una bandeja plana y se dejó secar bajo vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

5 Para calcinar el soporte, se pusieron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 44,45mm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras el polvo estaba soportado en el disco, se sopló aire seco (puede sustituirse por nitrógeno) mediante el paso a través de una columna de tamiz molecular 13X, hacia arriba a través del disco a una velocidad lineal de aproximadamente 0,76 a 0,85 litros/min (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se encendió entonces un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se elevó a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora hasta la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 450°C. A esta temperatura, se dejó que el polvo se fluidizara durante 10 aproximadamente tres horas en el aire seco. Posteriormente, la sílice-alúmina fluorada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de sílice-alúmina fluorada del Ejemplo 1 se abrevia como A-S1. La relación en peso de alúmina a sílice en A-S1 es aproximadamente 0,15:1.

### Ejemplo comparativo 2

#### *Síntesis de un soporte activador de alúmina sulfatada*

15 Se obtuvo boehmita de W.R. Grace Company bajo la designación "Alúmina A" y que tenía un área superficial de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Este material se impregnó hasta una humedad incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio hasta que fue igual a 20 aproximadamente un 15 % de sulfato. Esta mezcla se puso entonces en una bandeja plana y se dejó secar bajo vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

Para calcinar el soporte, se pusieron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 44,45mm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras el polvo estaba soportado en el disco, se sopló aire seco (puede sustituirse por nitrógeno) mediante el paso a través de una columna de tamiz molecular 13X, hacia arriba a través del disco a una velocidad lineal de aproximadamente 0,76 a 0,85 25 litros/min (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se encendió entonces un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se elevó a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora hasta la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 600°C. A esta temperatura, se dejó que el polvo se fluidizara durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Posteriormente, la alúmina sulfatada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de alúmina sulfatada del Ejemplo 2 se 30 abrevia como A-S2.

### Ejemplo 3

#### *Síntesis de un soporte activador de alúmina recubierta con sílice fluorada*

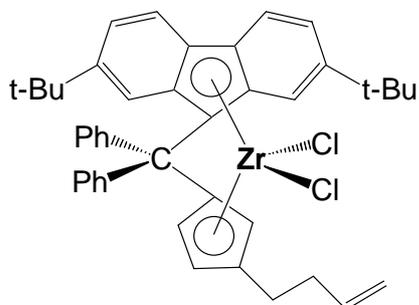
Se obtuvo una alúmina recubierta con sílice de Sasol Company bajo la designación "Siral 28M" que contenía 35 aproximadamente un 72 % de alúmina en peso y que tenía un área superficial de aproximadamente 340 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,6 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 70 micrómetros. La información adicional sobre los materiales Siral puede encontrarse en W. Daniell et al., "Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas: a low temperature FTIR study," en Applied Catalysis A: General 196 (2000) 247-260. El Siral 28M se calcinó en primer lugar a aproximadamente 600 40 °C durante aproximadamente 6 horas, después se impregnó hasta una humedad incipiente con una disolución al 10 % de bifluoruro de amonio en metanol. Esta mezcla se puso entonces en una bandeja plana y se dejó secar bajo vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

Para calcinar el soporte, se pusieron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 44,45mm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras el polvo estaba soportado en el disco, se sopló aire seco (puede sustituirse por nitrógeno) mediante el paso a través de una columna de tamiz molecular 13X, hacia arriba a través del disco a una velocidad lineal de aproximadamente 0,76 a 0,85 45 litros/min (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se encendió entonces un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se elevó a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora hasta la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 600°C. A esta temperatura, se dejó que el polvo se fluidizara durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Posteriormente, la alúmina recubierta con sílice fluorada se recogió y 50 se almacenó bajo nitrógeno seco y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de alúmina recubierta con sílice fluorada del Ejemplo 3 se abrevia como A-S3. La relación en peso de alúmina a sílice en A-S3 es aproximadamente 2,6:1.

**Ejemplo 4**

Comparación de la actividad del catalizador de la polimerización usando MET 1 y los soportes activadores de los Ejemplos 1-3

5 El compuesto metalloceno del Ejemplo 4, abreviado "MET 1", tiene la siguiente estructura (Ph = Fenilo; t-Bu = terc-butilo):



10 El compuesto metalloceno MET 1 puede prepararse según cualquier método adecuado. Una de dichas técnicas se describe en la Publicación de Patente U.S. No. 2007-0179044. Los soportes activadores de los Ejemplos 1-3 se cargaron en experimentos separados en el reactor con varios niveles de MET 1, junto con una cantidad constante del cocatalizador TIBA. No se introdujo hexeno. La **FIG. 1** ilustra la actividad del catalizador de la polimerización resultante para cada uno de los tres soportes activadores, como una función de la relación de MET 1 a soporte activador. La actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de A-S por hora. La concentración de MET 1 varió de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 micromoles del MET 1 por gramo del A-S. La **FIG. 1** demuestra que A-S3 proporcionó una mejor actividad del catalizador a bajos niveles de MET 1, muy superior a la de A-S1 y casi el doble que la de A-S2. Por lo tanto, se necesitaría menos metalloceno en un sistema de catalizador que empleara A-S3 para proporcionar la misma actividad de catalizador conseguida con una mayor carga de metalloceno con el soporte activador A-S2. Como el compuesto metalloceno empleado en un sistema de catalizador de la polimerización puede ser un componente costoso, la reducción de la cantidad de metalloceno puede ser un beneficio significativo. La **FIG. 1** también indica que la actividad usando A-S3 fue comparable a la de A-S2 a la mayor carga de metalloceno.

15 La **FIG. 2** ilustra los mismos datos de la actividad de catalizador de la polimerización, pero sin embargo, la actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de MET 1 por hora. La actividad de catalizador usando A-S2 es relativamente constante a lo largo de un intervalo de concentración de MET 1 de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 micromoles del MET 1 por gramo de A-S. La mayor actividad del catalizador de un sistema que emplea A-S3 a bajas cargas de MET 1 también se pone de manifiesto en la **FIG. 2**.

25 El peso molecular y otras propiedades de las resinas de polímero producidas usando A-S3 se comparan con las producidas usando A-S2, a una carga de MET 1 de 3,5 mg por 100 gramos de soporte activador, en la **Tabla I** siguiente. El polímero producido usando A-S3 tenía un peso molecular menor que el producido usando A-S2.

**Tabla I Comparación de las propiedades de los polímeros producidos usando A-S2 y A-S3.**

Tipo de A-S	Mn/1.000	Mw/1.000	Mz/1.000	PDI	$\eta_0$	CY-a
AS-2	87,3	212	385	2,42	5,86E+04	0,4615
AS-3	67,7	194	346	2,86	4,36E+04	0,4930

30

Notas en la **Tabla I**:

- Mn – peso molecular promedio en número.

- Mw – peso molecular promedio en peso.

- Mz – peso molecular promedio z.

35 - PDI – índice de polidispersidad, Mw/Mn.

-  $\eta_0$  – viscosidad de cizalla cero a 190 °C.

- CY-a – parámetro de amplitud de Carreau-Yasuda.

**Ejemplo 5**

*Comparación de la actividad del catalizador de la polimerización usando MET 2 y los soportes activadores de los Ejemplos 1-3*

5 El compuesto metalloceno del Ejemplo 5 fue dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) hafnio (abreviado "MET 2"), que puede prepararse según cualquier método adecuado para sintetizar compuestos metalloceno.

Los soportes activadores de los Ejemplos 1-3 se cargaron en experimentos separados en el reactor con varios niveles de MET 2, junto con una cantidad constante del cocatalizador TIBA. Para el Ejemplo 5, el reactor se mantuvo y controló a 95°C a lo largo del tiempo de operación de 60 minutos de la polimerización. No se introdujo hexeno. La **FIG. 3** compara la actividad del catalizador de la polimerización resultante para cada uno de los tres soportes activadores, como una función de la relación de MET 2 a soporte activador. La actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de A-S por hora. La concentración de MET 2 varió de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 micromoles de MET 2 por gramo del A-S. La **FIG. 3** demuestra que A-S3 proporcionó más de dos veces la actividad de catalizador a todos los niveles de carga de metalloceno cuando se compara con la actividad de catalizador conseguida usando bien A-S1 o A-S2.

15 La **FIG. 4** ilustra los mismos datos de la actividad de catalizador de la polimerización, pero sin embargo, la actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de MET 2 por hora. No solo es mayor la actividad de catalizador a todas las cargas de MET 2 (micromoles de MET 2 por gramo de A-S) para el sistema de catalizador que contiene A-S3, sino que la actividad a la menor carga de metalloceno es más de 100.000 gramos de polietileno (por gramo de MET 2 por hora) mayor que la actividad de los sistemas de catalizador usando bien A-S1 o A-S2. Por lo tanto, puede usarse menos metalloceno en un sistema de catalizador que emplea A-S3 para proporcionar la misma actividad de catalizador que la conseguida con cargas mucho mayores de metalloceno usando bien el soporte activador A-S1 o A-S2.

**Ejemplo 6**

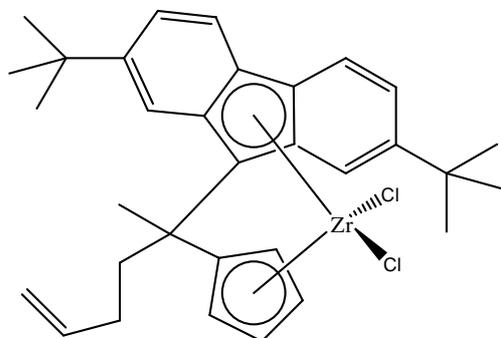
25 *Efecto del precontacto en la actividad del catalizador de la polimerización de un sistema de catalizador que contiene MET 2 y A-S3*

La **FIG. 5** compara los gramos de polietileno producido por hora para un sistema de catalizador precontactado y para un sistema de catalizador que no se ha precontactado. El procedimiento de la polimerización usado para el sistema de catalizador que no se precontactó fue sustancialmente el mismo que el empleado en el Ejemplo 5. En este caso, sin embargo, se usó una cantidad fijada de aproximadamente 0,3 miligramos de MET 2. Para el sistema de catalizador precontactado, se mezclaron MET-2, A-S3 y TIBA en primer lugar en un recipiente separado durante aproximadamente 30 minutos antes de introducirlos en el reactor y exponerlos a etileno. Como se muestra en la **FIG. 5**, el sistema de catalizador precontactado proporcionó una mejora significativa en la actividad de polimerización frente al sistema de catalizador que no se había precontactado.

**Ejemplo 7**

35 *Comparación de la actividad del catalizador de la polimerización usando MET 3 y los soportes activadores de los Ejemplos 2-3*

El compuesto metalloceno del Ejemplo 7, abreviado "MET 3", tiene la siguiente estructura:



40 El compuesto metalloceno MET 3 puede prepararse según cualquier método adecuado. Una de dichas técnicas se describe en la Patente U.S. 7.064.225. Los soportes activadores de los Ejemplos 2-3 se cargaron en experimentos separados en el reactor con varios niveles de MET 3, junto con una cantidad constante del cocatalizador TIBA. No se introdujo hexeno. La **FIG. 6** compara la actividad del catalizador de la polimerización resultante para A-S2 y A-S3, como una función de la relación de MET 3 a soporte activador. La actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de A-S por hora. La concentración de MET 3 varió de aproximadamente 5 a

aproximadamente 120 micromoles de MET 3 por gramo del A-S. La **FIG. 6** demuestra que A-S3 proporcionó una mayor actividad de catalizador a menores cargas de metaloceno en el soporte activador comparado con A-S2.

La **FIG. 7** ilustra los mismos datos de la actividad de catalizador de la polimerización, pero sin embargo, la actividad se mide en unidades de gramos de polietileno producido por gramo de MET 3 por hora. A cargas de metaloceno de aproximadamente 60 y mayores (micromoles de MET 3 por gramo de A-S), las actividades de los sistemas de catalizador que contienen A-S2 y A-S3 fueron muy similares. Sin embargo, a bajas cargas de metaloceno, la actividad de catalizador fue mucho mayor para el sistema de catalizador que emplea A-S3. Como se ha mencionado anteriormente, puede usarse menos metaloceno en un sistema de catalizador que emplea A-S3 para proporcionar la misma actividad de catalizador que la conseguida con cargas mucho mayores de metaloceno usando el soporte activador A-S2.

### Ejemplos 8-10

*Efecto de la concentración de fluoruro en la actividad de soportes activadores de alúmina recubierta con sílice fluorada*

El soporte de alúmina recubierta con sílice usado en los Ejemplos 8-10 fue el mismo que la alúmina recubierta con sílice con alto contenido de alúmina empleada en el Ejemplo 3, que contenía aproximadamente un 72 % de alúmina en peso. Para los Ejemplos 8-10, este material no calcinado se impregnó hasta una humedad incipiente con una disolución al 5 %, 10 % o 15 % de bifluoruro de amonio en metanol, seguido de calcinación a una temperatura de aproximadamente 600°C durante aproximadamente tres horas, de la manera descrita en el Ejemplo 3.

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 7, excepto que, en este caso, la carga de MET 3 se fijó a 3,5 miligramos por 100 g del soporte activador.

La **Tabla II** resume los datos de la actividad de catalizador para los Ejemplos 8-10. Para este conjunto de condiciones, el nivel de fluoruro a aproximadamente 10 por ciento en peso de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  proporcionó la mayor actividad de catalizador. Los resultados en la **Tabla II** también indican que la precalcinación del soporte de alúmina recubierta con sílice antes del tratamiento con fluoruro también puede proporcionar una mejora en la actividad. Por ejemplo, las actividades de catalizador en las **FIGS. 6-7**, usando un soporte precalcinado, fueron significativamente mayores que las conseguidas con el Ejemplo 9, en las que no se precalcinó el soporte antes del tratamiento con fluoruro.

**Tabla II. Ejemplos 8-10 usando el compuesto metaloceno MET 3.**

Ejemplo	Fluoruro Añadido	Actividad (basado en A-S)	Actividad (basado en MET 3)
8	5 %	2.433	41,7
9	10 %	3.129	55,4
10	15 %	1.833	31,4

Notas en la **Tabla II**:

- El fluoruro añadido es el porcentaje en peso de la disolución de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

- La actividad basada en el A-S es en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.

- La actividad basada en MET 3 es en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora.

### Ejemplos 11-17

*Efecto de la relación en peso de alúmina a sílice en la actividad de soportes de alúmina recubierta con sílice fluorada*

La **Tabla III** lista los soportes de sílice, alúmina, sílice-alúmina o alúmina recubierta con sílice que tienen diferentes relaciones de alúmina a sílice, empleados en los Ejemplos 11-17. El grado de sílice-alúmina usado en el Ejemplo 16 fue el mismo que el empleado en el Ejemplo 1 y el grado de alúmina usado en el Ejemplo 11 fue el mismo que el empleado en el Ejemplo 2. El grado de sílice usado en el Ejemplo 17 fue sílice de grado 952 de W.R. Grace Company. Las alúminas recubiertas con sílice usadas en los Ejemplos 12-15 se obtuvieron de Sasol, cada una preparada por la misma técnica, pero con una diferente relación en peso de alúmina a sílice.

5 Cada soporte se precalcinó en primer lugar a 600 °C, después se impregnó con bifluoruro de amonio al 10 % en metanol, después se calcinó de nuevo a 600 °C, de la manera descrita en el Ejemplo 3. Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 7 (p. ej., 100 mg de A-S, 0,3 mmoles de TIBA), excepto que, en este caso, la carga de MET 3 se fijó a aproximadamente 3,5 mg y se cargaron en el reactor aproximadamente 48 gramos de 1-hexeno.

Como se muestra en la **Tabla III**, las actividades de catalizador de los Ejemplos 12-15 fueron superiores a las actividades de catalizador de los Ejemplos 11 y 16-17. Debido al exceso de MET 3 que se usó, las actividades basadas en la cantidad de MET 3 que se empleó, en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora, son bajas.

10 **Tabla III. Ejemplos 11-17 usando el compuesto metalloceno MET 3.**

Ejemplo	Relación de Alúmina a Sílice	Actividad (basado en A-S)	Actividad (basado en MET 3)
11	Alúmina	1.688	46
12	19:1	2.109	74
13	4:1	5.291	192
14	2,6:1	6.300	200
15	1,5:1	7.295	174
16	0,15:1	60	6
17	Sílice	0	0

Los Ejemplos 11, 15, 16 y 17 son ejemplos comparativos.

Notas en la **Tabla III**:

- 15
- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de sílice-alúmina o alúmina recubierta con sílice.
  - La actividad basada en el A-S es en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.
  - La actividad basada en MET 3 es en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora.

20 **Ejemplos 18-24**

*Composiciones de catalizador que contienen MET 3 y soportes activadores de alúmina recubierta con sílice con aniones únicos o duales*

25 El compuesto metalloceno, MET 3, se usó en los Ejemplos 18-24. La **Tabla IV** lista los soportes activadores empleados en los Ejemplos 18-24 y la actividad de catalizador respectiva, parámetro CY-a y Tan Delta (a 0,1/s) para cada ejemplo. La alúmina sulfatada en el Ejemplo 18 se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 2. La alúmina fluorada en el Ejemplo 19 se preparó como en el Ejemplo 1, excepto que el soporte fue "Alúmina A" de W.R. Grace Company.

30 La alúmina clorada en el Ejemplo 20 se preparó como sigue. Se pusieron aproximadamente 10 gramos de "Alúmina A" de W.R. Grace Company en un tubo de cuarzo de 50,8 mm (2 pulgadas) suspendido en una fritada de vidrio sinterizado. Se pasó nitrógeno a través del lecho de alúmina a una velocidad de 0,03 m/s (0,1 pies/s). Se encendió un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se elevó hasta aproximadamente 600 °C durante 1,5 horas, después se inyectó aproximadamente 1 mL de CCl<sub>4</sub> líquido y se evaporó en la corriente de nitrógeno y se puso en contacto con el lecho de alúmina. La etapa de calcinación se continuó durante 2 horas, después la alúmina clorada se enfrió y se almacenó sin exposición a la atmósfera.

35 La sílice-alúmina fluorada en el Ejemplo 21 se preparó como en el Ejemplo 1. La alúmina recubierta con sílice fluorada en el Ejemplo 22 se preparó como en el Ejemplo 3. Las alúminas recubiertas con sílice de anión dual en los Ejemplos 23-24 se prepararon como sigue. La alúmina recubierta con sílice Siral 28M del Ejemplo 3 se usó para los Ejemplos 23-24, después de haber sido calcinada en aire a 600 °C. Para el soporte activador sulfatado-fluorado, se

pusieron en suspensión aproximadamente 10 gramos de alúmina recubierta con sílice calcinada en metanol que contenía aproximadamente 0,5 gramos de bifluoruro de amonio y aproximadamente 0,8 gramos de ácido sulfúrico. El metanol se retiró por evaporación y el soporte seco se calcinó en nitrógeno a 600 °C durante tres horas. El soporte activador fosfatado-fluorado se preparó usando el mismo procedimiento, excepto que se usaron 0,8 gramos de ácido fosfórico en lugar del ácido sulfúrico.

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 7 (p. ej., 100 mg de AS, 0,3 mmoles de TIBA), excepto que en este caso, la carga de MET 3 se fijó a aproximadamente 3,5 mg y se cargaron en el reactor aproximadamente 48 gramos de 1-hexeno.

Como se muestra en la **Tabla IV**, las actividades de catalizador de los Ejemplos 22-24 fueron superiores a las actividades de catalizador de los Ejemplos 18-21. El parámetro CY-a en la **Tabla IV** puede ser un indicador del contenido de LCB. Los Ejemplos 22-24 muestran incrementos significativos en el parámetro CY-a comparado con el Ejemplo 21.

Tan delta es el módulo de pérdida dividido por el módulo de almacenamiento a una frecuencia de cizalla. Los datos en la **Tabla IV** se tomaron a una frecuencia de cizalla baja de 0,1/s. Tan delta puede ser sensible a los efectos de LCB. Generalmente, un tan delta mayor significa que el polímero se relaja fácilmente, con un pequeño almacenamiento de la deformación, y que el polímero tiene LCB relativamente menor, asumiendo que todas las demás consideraciones son iguales (p. ej., peso molecular, distribución del peso molecular, etc.).

**Tabla IV. Ejemplos 18-24 usando el compuesto metalloceno MET 3.**

Ejemplo	Soporte Activador	Relación de Alúmina a Sílice	Actividad (basado en A-S)	CY-a	Tan delta
18	Alúmina Sulfatada	Alúmina	1.270	0,4020	14,43
19	Alúmina Fluorada	Alúmina	3.110	0,1980	4,12
20	Alúmina Clorada	Alúmina	362	0,1334	1,53
21	Sílice-Alúmina Fluorada	0,15:1	1.612	0,1727	7,05
22	Alúmina Recubierta con Sílice Fluorada	2,6:1	6.349	0,2204	5,44
23	Alúmina Recubierta con Sílice Sulfatada+Fluorada	2,6:1	4.936	0,3148	9,99
24	Alúmina Recubierta con Sílice Fosfatada+Fluorada	2,6:1	5.129	0,2940	8,79

Los Ejemplos 18 a 21 son ejemplos comparativos.

Notas en la **Tabla IV**:

- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de sílice-alúmina o alúmina recubierta con sílice.

- La actividad basada en el A-S es en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.

- CY-a – parámetro de amplitud de Carreau-Yasuda.

**Ejemplos 25-32**

*Composiciones de catalizador que contienen MET 4 y soportes activadores de alúmina recubierta con sílice con aniones únicos o duales*

El compuesto metalloceno de los Ejemplos 25-32 fue dicloruro de etilen bis-indenil circonio (abreviado "MET 4"), que puede prepararse según cualquier método adecuado para sintetizar compuestos metalloceno.

La **Tabla V** lista los soportes activadores empleados en los Ejemplos 25-32 y la actividad de catalizador respectiva, parámetro CY-a y Tan Delta (a 0,1/s) para cada ejemplo. Los soportes activadores de los Ejemplos 25-27 y 29-32 se prepararon como se lista para el soporte activador respectivo en los Ejemplos 18-24. La alúmina fosfatada-fluorada

del Ejemplo 28 se preparó de una manera similar a los Ejemplos 23-24, excepto en que la "Alúmina A" de W.R. Grace Company fue el material de partida.

5 Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo de la misma manera que en los Ejemplos 18-24 (p. ej., 100 mg de A-S, 0,3 mmoles de TIBA), excepto que, en este caso, la carga de MET 4 se fijó a aproximadamente 3,5 mg y se cargaron en el reactor aproximadamente 48 gramos de 1-hexeno.

Como se muestra en la **Tabla V**, las actividades de catalizador de los Ejemplos 30-32 fueron superiores a las actividades de catalizador de los Ejemplos 25-29. Los Ejemplos 30-32 también demostraron incrementos significativos en tan delta (a 0,1/s) y el parámetro CY-a comparado con el Ejemplo 29.

**Tabla V. Ejemplos 25-32 usando el compuesto metalloceno MET 4.**

Ejemplo	Soporte Activador	Relación de Alúmina a Sílice	Actividad (basado en A-S)	CY-a	Tan delta
25	Alúmina Sulfatada	Alúmina	180	0,4734	2,89
26	Alúmina Fluorada	Alúmina	21	0,3741	1,34
27	Alúmina Clorada	Alúmina	71	0,3827	1,88
28	Alúmina Fosfatada+Fluorada	Alúmina	455	0,5192	2,56
29	Sílice-Alúmina Fluorada	0,15:1	151	0,3581	1,17
30	Alúmina Recubierta con Sílice Fluorada	2,6:1	9.101	0,4759	5,78
31	Alúmina Recubierta con Sílice Sulfatada+Fluorada	2,6:1	6.694	0,5588	3,69
32	Alúmina Recubierta con Sílice Fosfatada+Fluorada	2,6:1	6.410	0,4017	5,00

10

Los Ejemplos 25 a 29 son ejemplos comparativos.

Notas en la **Tabla V**:

- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de sílice-alúmina o alúmina recubierta con sílice.
- 15 - La actividad basada en el A-S es en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.
- CY-a – parámetro de amplitud de Carreau-Yasuda.

### Ejemplos 33-39

20 *Síntesis de soportes activadores de alúmina recubierta con sílice fluorada que tienen relaciones en peso de alúmina a sílice variadas*

Los soportes activadores fluorados de los Ejemplos 33-39 se prepararon como sigue. El Ejemplo 33 se preparó como en el Ejemplo 26. Para los Ejemplos 34-39, la "Alúmina A" de W.R. Grace, que tenía un área superficial de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 1,3 mL/g, se usó como el material de partida. La alúmina se calcinó en primer lugar a 600 °C. Después, se trataron muestras de 10 gramos de la alúmina calcinada con cantidades variadas de tetraetóxido de silicio (orto), como sigue. Cada muestra de alúmina de 10 gramos respectiva se puso en suspensión de sólidos en 50 mL de metanol, que contenía una cantidad diana de Si(OEt)<sub>4</sub>. El metanol se evaporó y después se añadió 1 gramo de bifluoruro de amonio disuelto en 30 mL de metanol para crear una consistencia de arena húmeda. El metanol se evaporó de nuevo y el óxido sólido tratado químicamente se calcinó a 600 °C durante 3 horas en nitrógeno. Después del enfriamiento, la alúmina recubierta con sílice fluorada se enfrió y se almacenó sin exposición a la atmósfera.

Estos soportes activadores de alúmina fluorada y alúmina recubierta con sílice fluorada se ensayaron para determinar su actividad de polimerización con 3 mg de MET 3 y 1 mL de TIBA 1 M en heptano (el Ejemplo 35 utilizó

1,8 mg de MET 3). Las cantidades de los soportes activadores estuvieron en el intervalo de 25 mg a 55 mg. Las polimerizaciones en 1L de isobutano se llevaron a cabo durante aproximadamente 30 minutos a 80°C, una presión en el reactor de 450 psig y una carga de 40 mL de 1-hexeno.

5 Las relaciones en peso de alúmina a sílice de los soportes activadores fluorados usados en los Ejemplos 33-39 y la actividad de catalizador de la polimerización resultante se muestran en la **Tabla VI**. Debido al exceso de MET 3 que se usó, las actividades basadas en la cantidad de MET 3 que se empleó, en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora, son bajas – comparar el Ejemplo 35 (1,8 mg de MET 3) con el Ejemplo 36 (3 mg de MET 3).

**Tabla VI. Ejemplos 33-39 usando el compuesto metalloceno MET 3.**

Ejemplo	Relación de Alúmina a Sílice	Actividad (basado en A-S)	Actividad (basado en MET 3)
33	Alúmina	21	0,3
34	19:1	4.027	52
35	7,3:1	4.042	108
36	7,3:1	6.280	69
37	3,6:1	6.277	31
38	1,8:1	5.612	78
39	1,2:1	5.760	120

10

El Ejemplo 33 es un ejemplo comparativo.

Los Ejemplos 38 y 39 son ejemplos comparativos.

Notas en la **Tabla VI**:

15

- La relación de alúmina a sílice es la relación en peso en el soporte de alúmina recubierta con sílice.

- La actividad basada en el A-S es en unidades de gramos de polietileno por gramo de A-S por hora.

- La actividad basada en MET 3 es en unidades de kilogramos de polietileno por gramo de MET 3 por hora.

20

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende:

(a) al menos un compuesto metalloceno que comprende un metal de transición seleccionado de Ti, Zr o Hf; y

(b) al menos un soporte activador;

5 en el que el al menos un soporte activador comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones, en el que:

la al menos una alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de 2:1 a 20:1, y

10 el al menos un anión aceptor de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de estos.

2. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que el compuesto metalloceno comprende Zr o Hf.

3. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que el compuesto metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la siguiente fórmula:

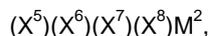


en la que:

$M^1$  es Ti, Zr o Hf;

$(X^1)$  y  $(X^2)$  independientemente son un grupo Cp, Ind o Flu sustituido o no sustituido; y

20  $(X^3)$  y  $(X^4)$  independientemente son un haluro (p. ej., fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), un hidruro, un amido, un alcóxido o un grupo hidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono o el al menos un compuesto metalloceno comprende un metalloceno con puente, que tiene la siguiente fórmula:



en la que

$M^2$  es Ti, Zr o Hf;

25  $(X^5)$  y  $(X^6)$  independientemente son un grupo Cp, Ind o Flu sustituido;

$(X^5)$  y  $(X^6)$  están conectados por un grupo de puente sustituido o no sustituido que comprende una cadena de puente de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de puente de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno o fósforo; y

$(X^7)$  y  $(X^8)$  independientemente son un haluro, un hidruro, un amido, un alcóxido o un grupo hidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono.

30 4. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que el al menos un soporte activador comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos dos aniones aceptores de electrones y en la que los al menos dos aniones aceptores de electrones comprenden fluoruro y fosfato, fluoruro y sulfato, cloruro y fosfato, cloruro y sulfato, triflato y sulfato o triflato y fosfato o en la que la al menos una alúmina recubierta con sílice tiene un área superficial en un intervalo de 100 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro mayor de 0,5 mL/g y un tamaño de partícula en un intervalo de 5 micrómetros a 150 micrómetros.

35 5. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que la al menos una alúmina recubierta con sílice se produce por un proceso que comprende:

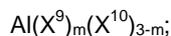
proporcionar al menos una fuente de alúmina, comprendiendo la al menos una fuente de alúmina una alúmina, una alúmina hidratada, hidróxido de aluminio, boehmita o una combinación de estos;

40 poner en contacto la al menos una fuente de alúmina con una disolución o suspensión que comprende al menos un disolvente y al menos un compuesto que contiene silicio capaz de producir sílice después de la calcinación;

depositar un recubrimiento del al menos un compuesto que contiene silicio en al menos una parte de la al menos una fuente de alúmina; y

eliminar el disolvente.

6. La composición de catalizador de la reivindicación 1, que comprende además al menos un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:



en la que:

- 5  $\text{X}^9$  es un hidrocarbilo;  
 $\text{X}^{10}$  es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y  
 m es de 1 a 3, inclusive.

7. La composición de catalizador de la reivindicación 1, que comprende además al menos un cocatalizador opcional, en la que el al menos un cocatalizador opcional es al menos un compuesto aluminoxano, al menos un compuesto de organoboro u organoborato, al menos un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de estos o que comprende además al menos un soporte activador opcional, en la que el al menos un soporte activador opcional es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada o cualquier combinación de estas.

8. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que la actividad de catalizador de la composición de catalizador es mayor de 1.000 gramos de polietileno por gramo de soporte activador por hora en condiciones de polimerización en suspensión de sólidos, usando isobutano como un diluyente, con una temperatura de polimerización de 90 °C y una presión en el reactor de 2.997kPa (420 psig) o en la que una actividad de catalizador de la composición de catalizador es mayor de 25.000 gramos de polietileno por gramo de compuesto metaloceno por hora en condiciones de polimerización en suspensión de sólidos, usando isobutano como un diluyente, con una temperatura de polimerización de 90 °C y una presión en el reactor de 2.997 kPa (420 psig).

9. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto metaloceno comprende un compuesto *ansa*-metaloceno o en la que el al menos un compuesto metaloceno comprende un compuesto metaloceno sin puente.

10. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en la que la composición de catalizador comprende:

- (a) al menos un compuesto metaloceno;  
 (b) al menos un soporte activador; y  
 (c) al menos un compuesto de organoaluminio;

en la que el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio,

30 trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de estos;

en la que el al menos un soporte activador comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones, en la que:

35 la al menos una alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de 2:1 a 20:1, y

el al menos un anión aceptor de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de estos.

11. Un proceso de polimerización de olefinas, comprendiendo el proceso:

40 poner en contacto una composición de catalizador con al menos un monómero de olefina y, opcionalmente, al menos un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición de catalizador comprende al menos un compuesto metaloceno en el que el compuesto metaloceno comprende un metal de transición seleccionado de Ti, Zr o Hf, y al menos un soporte activador, en la que:

el al menos un soporte activador comprende al menos una alúmina recubierta con sílice tratada con al menos un anión aceptor de electrones, en el que:

45 la al menos una alúmina recubierta con sílice tiene una relación en peso de alúmina a sílice en un intervalo de 2:1 a 20:1, y

el al menos un anión aceptor de electrones comprende fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de estos.

12. El proceso de la reivindicación 11, en el que el al menos un monómero de olefina es etileno y el al menos un comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una combinación de estos.
- 5 13. Un polímero de olefina producido por el proceso de la reivindicación 11.
14. Un artículo que comprende el polímero de olefina de la reivindicación 13.

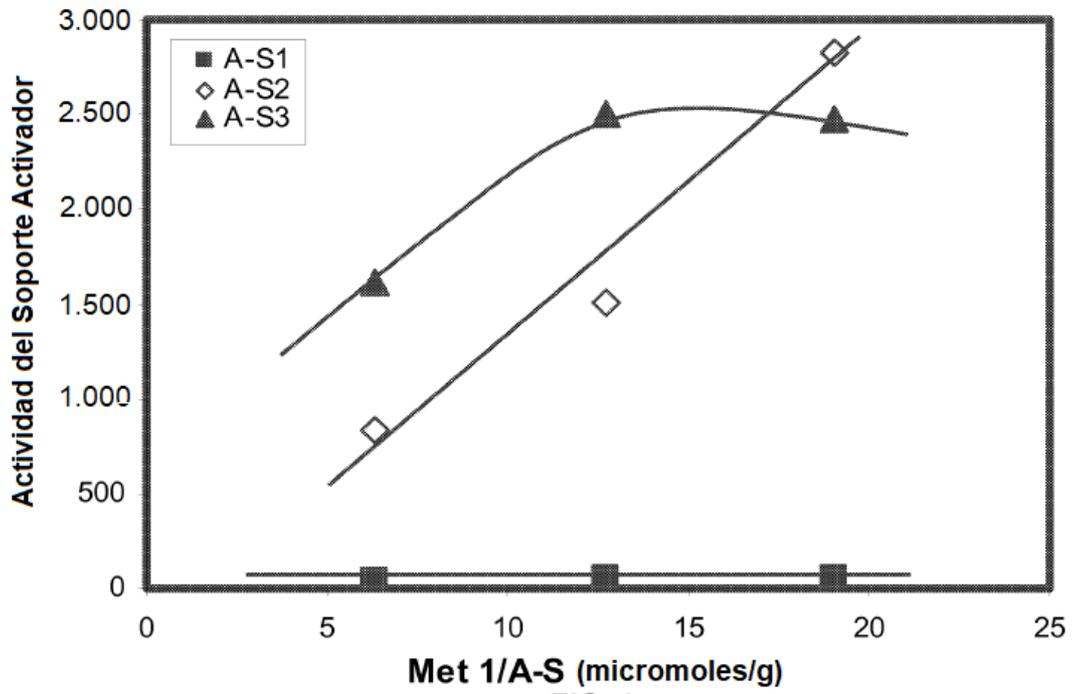


FIG. 1

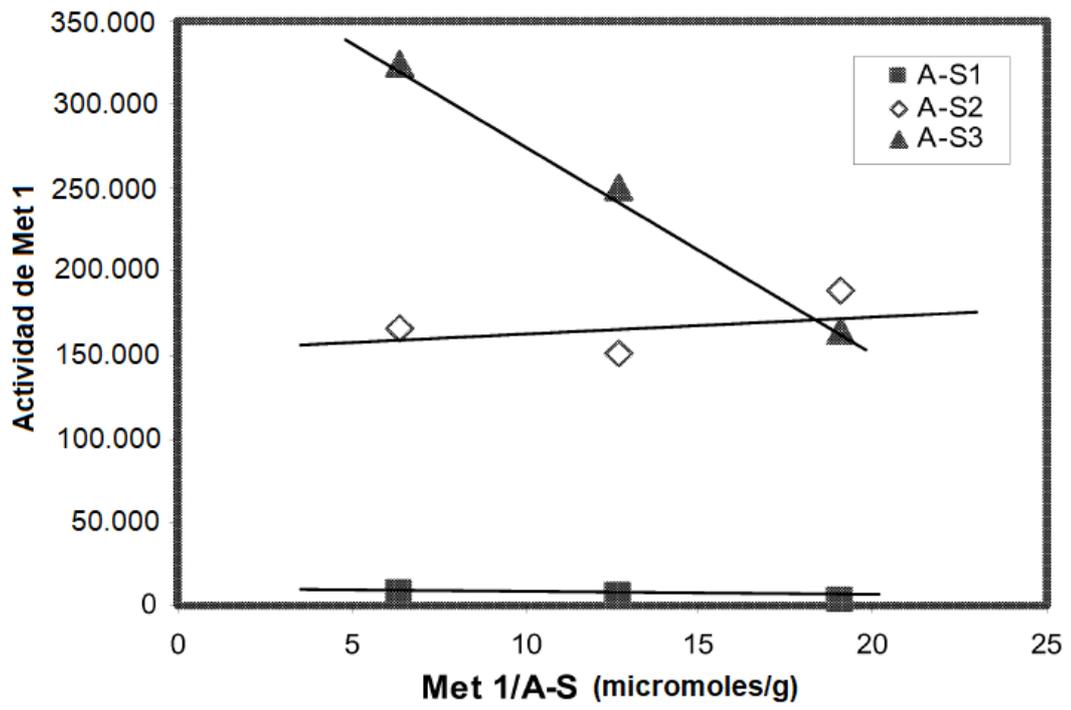
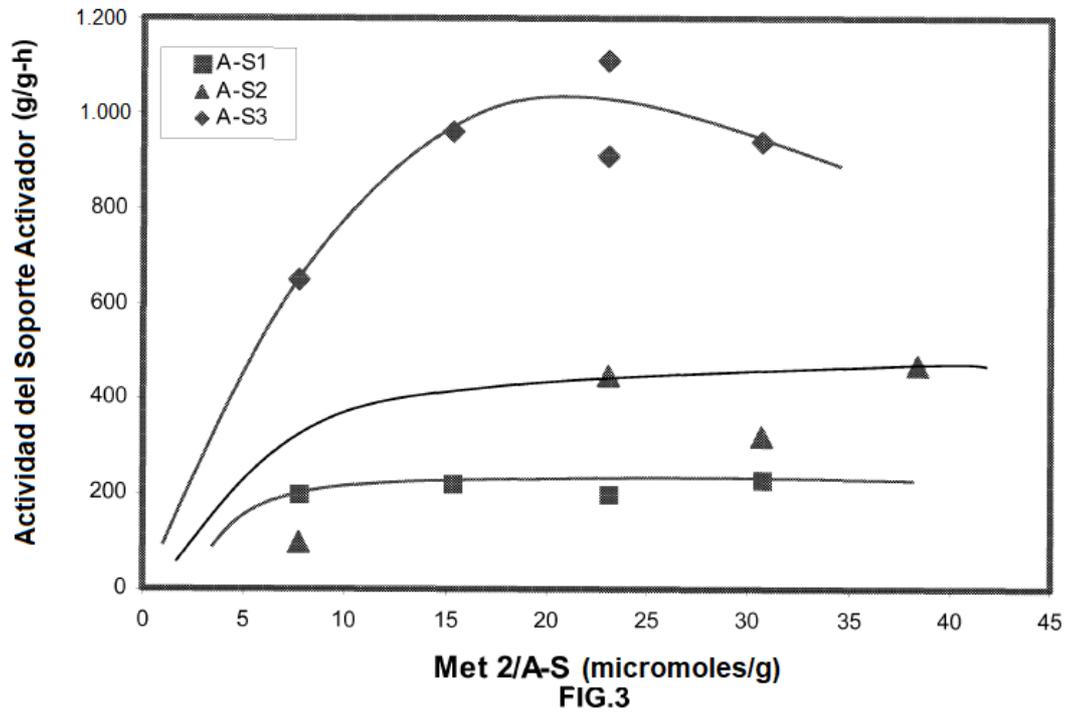


FIG. 2



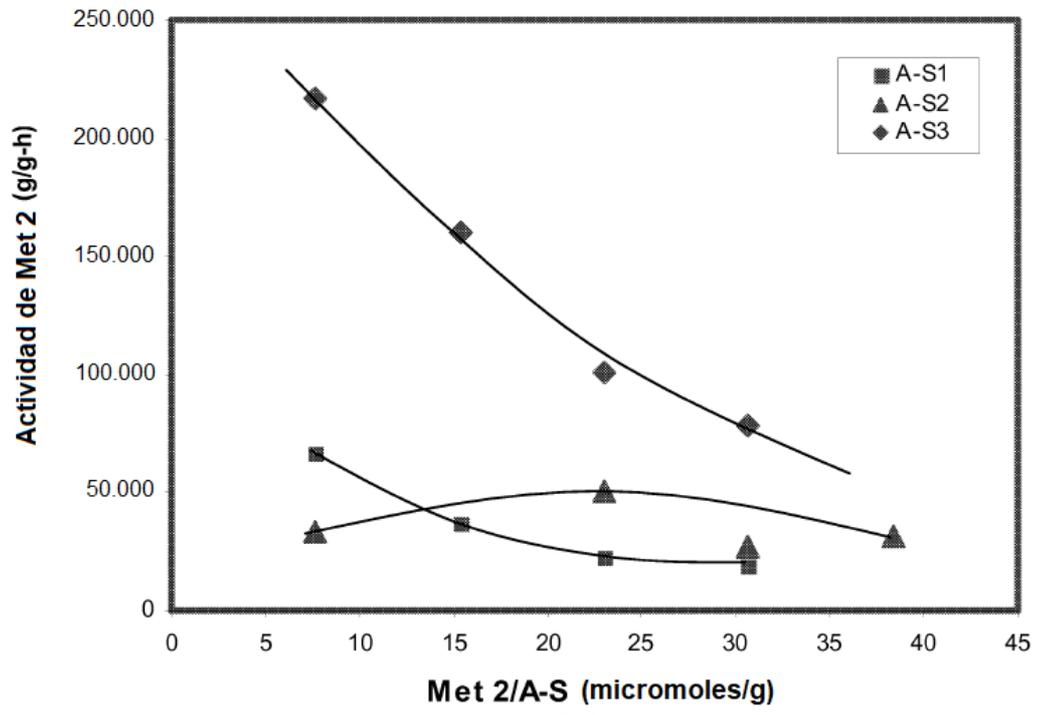
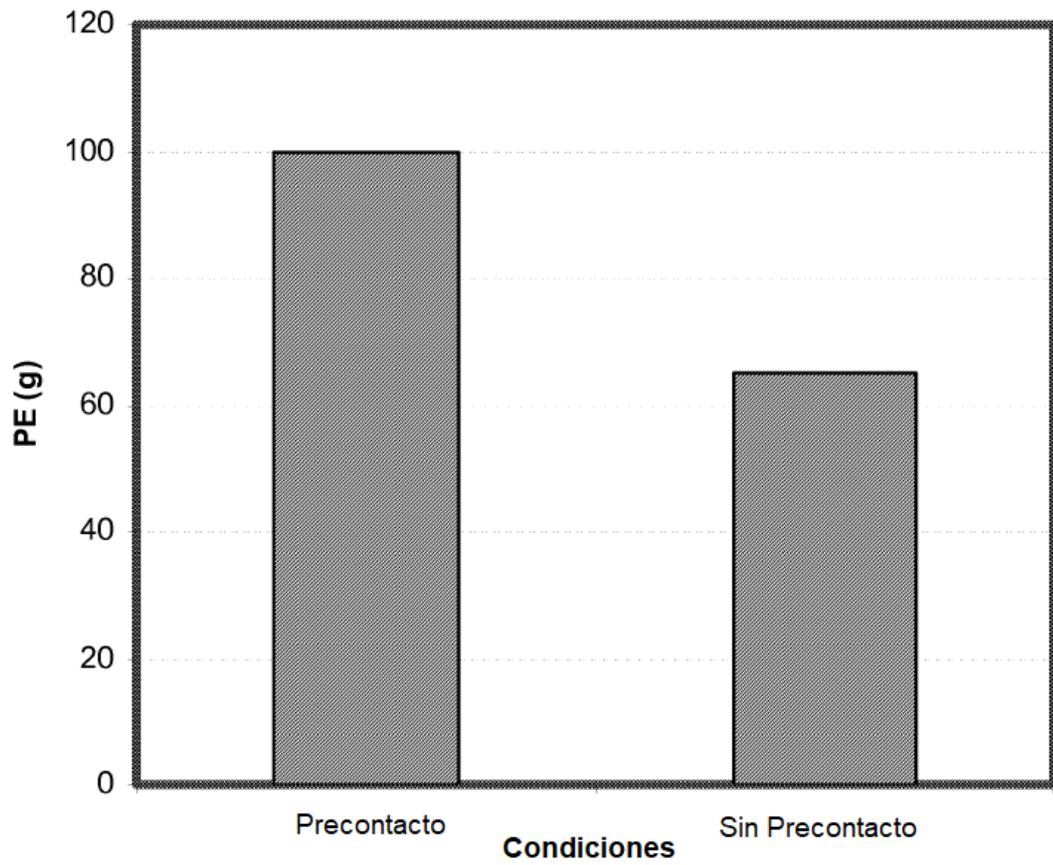


FIG.4



**FIG. 5**

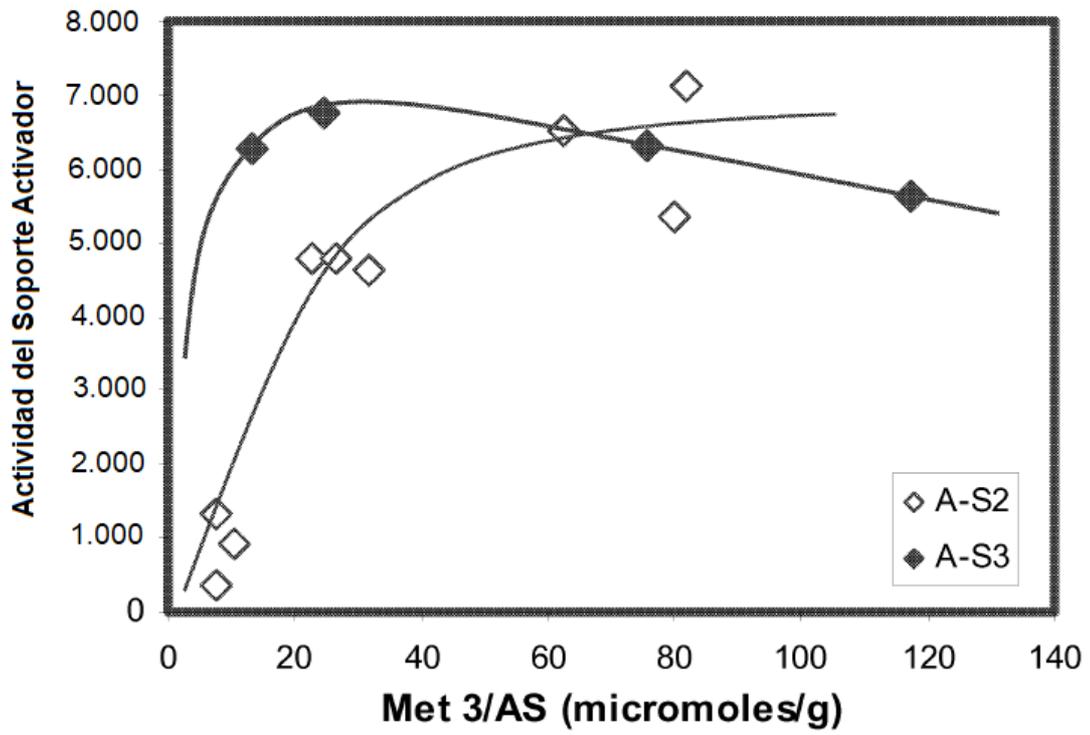


FIG.6

