

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 782**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/US2013/031537**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13162745**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13712467 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2841471**

54 Título: **Composiciones de activador, su preparación y su uso en catalizadores**

30 Prioridad:

27.04.2012 US 201261639206 P

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

15.02.2021

73 Titular/es:

**W. R. GRACE & CO. - CONN. (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia MD 21044, US**

72 Inventor/es:

**DIEFENBACH, STEVEN, P.;
LI, MIN;
THORN, MATTHEW, GRANT y
LUO, LUBIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 805 782 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

Composiciones de activador, su preparación y su uso en catalizadores

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a nuevas composiciones de precursor de activador, composiciones de activador, su preparación y su uso en catalizadores para la polimerización de olefina.

Antecedentes

10 Los compuestos parcialmente hidrolizados de alquil aluminio, conocidos como aluminóxanos (también llamados alumóxanos), son efectivos en la activación de metalocenos para la polimerización de olefinas. El metilaluminóxano (también llamado metilalumóxano) se ha convertido en el cocatalizador de aluminio de elección en la industria. Está disponible comercialmente en forma de soluciones al 10 a 30 % en peso en un solvente aromático, típicamente tolueno.

15 Se ha dedicado considerable esfuerzo a mejorar la efectividad de sistemas de catalizador para la polimerización de olefinas, basados en el uso de aluminóxanos o aluminóxanos modificados. En conexión con esto, el documento WO 2009/029857 muestra la formación de catión de dimetilaluminio a partir de metilaluminóxano, mediante tratamiento del metilaluminóxano con una base Lewis base, por ejemplo tetrahidrofurano, en una solución de tolueno. Los cationes de dialquilaluminio estabilizados con base Lewis pueden derivarse también de fuentes que no son aluminóxano y puede usarse como activadores de catalizador de metaloceno; véase por ejemplo Klosin et al., WO 2000/011006, y Organometálicos, 2000, 19, 4684-4686. Cuando un metilaluminóxano reacciona con un metaloceno, se forma un catión metaloceno-dialquilaluminio, por ejemplo, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ o $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$. Véase en conexión con esto Babushkin y Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 12869-12873, y Sarzotti et al., J. Polymer Sci. A, 2007, 45, 1677-1690, que describen la activación de un precursor de catalizador de zirconoceno mediante metilaluminóxano; véase también Briiakov, Talsi, y Bochmann, Organometálicos, 2004, 23, 149-152, que describen la activación de un precursor de catalizador de titanoceno mediante metilaluminóxano. El documento WO 2012/071205 (ALBEMARLE CORP.) de 31 de mayo de 2012 (2012-05-31), que representa una técnica previa de acuerdo con Art 54 (3) EPC, divulga composiciones de activador en las que como compuestos de unión se usaron compuestos de trialquilaluminio.

20 Actualmente el metilaluminóxano soportado sobre sílice es un activador de catalizador de metaloceno comercial preferido. Sin embargo, el metilaluminóxano soportado sobre sílice puede activar solamente una pequeña cantidad de metaloceno, dando como resultado una eficiencia relativamente baja para tales sistemas. Se cree que la baja eficiencia es causada por una necesidad de un elevado exceso de metilaluminóxano (por ejemplo, una relación atómica de Al:Zr mayor a 400:1) para activar efectivamente las moléculas de metaloceno, y/o por la pequeña cantidad de metilaluminóxano que puede estar soportado sobre grados estándar de sílice (por ejemplo, < 20% Al).

25 En la técnica se ven continuamente mejoras a los aluminóxanos, particularmente para incrementar su estabilidad y/o eficiencias de activación.

35 Resumen de la invención

40 Esta invención se refiere a novedosas composiciones de precursor de activador y composiciones de activador, que suministran sistemas de catalizador que tienen elevada eficiencia. Típicamente, tales composiciones son estables bajo condiciones inertes, anhidras, y están usualmente en forma sólida. Adicionalmente a estos rasgos deseables, las composiciones de la invención también se desempeñan significativamente mejor que los aluminóxanos soportados típicos, cuando son usadas como cocatalizadores en la polimerización de olefinas. De modo más particular, las composiciones resultantes de activador de esta invención interactúan con metalocenos para dar sistemas de catalizador altamente activos. Las presentes reivindicaciones 1 y 2 describen las composiciones de precursor de activador de acuerdo con la presente invención.

Una realización de la divulgación es una composición de precursor de activador, que comprende

- 45 i) un material de soporte en contacto con un compuesto de unión, y
ii) un compuesto polifuncional.

Los compuestos polifuncionales tienen por lo menos dos grupos aromáticos, y por lo menos dos de los grupos aromáticos tienen consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar.

50 Otra realización de la divulgación es una composición de activador que comprende un aluminóxano y una composición de precursor de activador descrita anteriormente.

También se suministran procesos para la formación de composiciones de precursores de activador, composiciones de activador y composiciones de catalizador, así como composiciones de catalizador, procesos de polimerización que usan las composiciones de catalizador y polímeros formados de ese modo.

5 Estas y otras realizaciones y rasgos de esta invención serán todavía más evidentes a partir de la descripción siguiente y reivindicaciones anexas.

Descripción más detallada de la invención

Se prefiere que los componentes usados en la formación de las composiciones de precursores de activador y composiciones de activador, así como las composiciones resultantes de precursores de activador y composiciones de activador en sí mismas, sean manejadas en un ambiente inerte, libre de humedad, libre de oxígeno tal como argón, nitrógeno o helio, debido a la sensibilidad a la humedad y el oxígeno de tales componentes y composiciones.

10 Las operaciones que involucran la formación y/o manipulación de las composiciones de precursores de activador de esta invención y las composiciones de activador de esta invención, son ejecutadas usualmente en un ambiente inerte, anhidro. Típicamente, el ambiente inerte, anhidro es un solvente de hidrocarburo líquido anhidro, preferiblemente un hidrocarburo aromático. Los hidrocarburos alifáticos adecuados incluyen, pero no están necesariamente limitados a, isobutano, butano, pentano, hexano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, heptano, cicloheptano, octano, isooctano, y similares. Los hidrocarburos aromáticos incluyen usualmente uno o más de benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno, 1,2,4-trietilbenceno, 1,3,5-trietilbenceno, amilbenceno, tetrahidronaftaleno, y similares. Pueden usarse mezclas de solventes. El tolueno es un solvente aromático particularmente preferido.

20 Composiciones de la invención

Los componentes descritos en esta memoria son usados en la formación de las composiciones de precursores de activador y composiciones de activador de la invención. Debe entenderse que los componentes, cuando son parte de una composición de precursor de activador o composiciones de activador de la invención, no están en la misma forma en que estuvieron antes de ser parte de la composición de precursor de activador o la composición de activador, aunque generalmente las composiciones son descritas en esta memoria en términos de componentes no modificados. Por ejemplo, los compuestos de unión pueden formar fragmentos de unión, y los compuestos polifuncionales pueden formar grupos polifuncionales que comprenden por lo menos dos grupos aromáticos, en los cuales por lo menos dos de los grupos aromáticos tienen cada uno consigo por lo menos un grupo polar.

Composiciones de precursores de activador

30 Las composiciones de precursores de activador de la invención están compuestas por i) un material de soporte en contacto con un compuesto de unión, algunas veces denominado en esta memoria como un soporte tratado de unión, y ii) un compuesto polifuncional que tiene por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tienen consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar. El material de soporte, compuesto de unión, y compuesto polifuncional son como se describe posteriormente, aunque debe entenderse que estos componentes pueden no estar en la misma forma en la que estuvieron antes de ser parte de la composición de precursor de activador. Las composiciones de precursores de activador de esta invención pueden ser producidas mediante los procesos descritos posteriormente.

Material de soporte

40 El material de soporte puede ser orgánico o inorgánico. Los materiales de soporte usados en la práctica de esta invención pueden ser cualquier soporte sólido inorgánico finamente dividido, tal como talco, arcilla, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, o mezclas de ellos, o un material de soporte resinoso en forma de partículas tal como polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno o similares, esferoidales, en partículas, o finamente divididos. Los materiales preferidos de soporte son soportes o materiales vehículo de catalizador sólidos inorgánicos en forma de partícula, tales como haluros de magnesio, o similares, y particularmente óxidos inorgánicos, silicatos de aluminio, o composiciones inorgánicas que contienen óxidos inorgánicos, tales como caolinita, atapulgita, montmorillonita, illita, bentonita, haloisita, y arcillas refractarias similares. Los materiales de soporte más preferidos son óxidos inorgánicos, especialmente sílice, alúmina, y sílice-alúmina. Como material de soporte se prefiere particularmente la sílice en partículas, especialmente sílice porosa en partículas. Los óxidos inorgánicos que pueden ser empleados solos o en combinación con sílice, alúmina, o sílice-alúmina son magnesia, titania, zirconia, y similares.

50 Opcionalmente, el material de soporte puede estar completamente o, preferiblemente, parcialmente deshidratado, para retirar agua. El material de soporte puede ser deshidratado mediante calentamiento a 100 a 1000°C, preferiblemente 100°C a aproximadamente 600°C, por un período de 1 a aproximadamente 100 horas, preferiblemente aproximadamente 3 a aproximadamente 24 horas. El tratamiento puede ser llevado a cabo en un

vacío o mientras se purga con un gas inerte seco, tal como nitrógeno. Como una alternativa, el material de soporte puede ser deshidratado químicamente. La deshidratación química es lograda mediante formación de una pasta líquida del soporte en un solvente inerte de bajo punto de ebullición, tal como, por ejemplo, heptano, en una atmósfera libre de humedad y oxígeno, en presencia de un agente deshidratante tal como por ejemplo, trimetilaluminio.

Para combinación con el compuesto de unión, el soporte debería tener grupos polares reactivos (grupos funcionales), que típicamente tienen sitios donadores ricos en electrones, tales como heteroátomos de halógeno, oxígeno, azufre, fósforo, o son sitios que contienen uno o más de estos átomos, así como enlaces dobles. Los ejemplos de tales grupos polares incluyen, pero no están limitados a, grupos -OH, grupos -NH, grupos -SH, anillos altamente tensionados que contienen heteroátomos (por ejemplo, aquellos de material de soporte calcinado a alta temperatura (~ 600 a 1000°C), que forman fragmentos tales como anillos -Si-O-Si-O- de cuatro miembros), grupos carbonilo, enlaces dobles carbono-carbono, y similares. Generalmente, los grupos polares son aquellos que pueden formar enlaces sigma estándar de IUPAC, por reacción con el compuesto de unión.

El material de soporte puede servir como un patrón para regular los tamaños de partícula de las composiciones de precursores de activador y/o composiciones de activador, lo cual a su vez influye en las morfologías del catalizador y el polímero. Así, en la elección de un material de soporte frecuentemente se toma en consideración el tamaño específico de partícula del material de soporte. Un soporte adecuado, tal como sílice, tendrá típicamente un diámetro de partícula en el intervalo de 0.1 a 600 micrones, preferiblemente en el intervalo de 0.3 a 100 micrones; un área superficial en el intervalo de 50 a 1000 m²/g, preferiblemente en el intervalo de 100 a 500 m²/g; y un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0.3 a 5.0 cc/g, preferiblemente en el intervalo de 0.5 a 3.5 cc/g. También es deseable emplear soportes con diámetros de poro en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 angstrom.

Compuesto de unión

El compuesto de unión es un compuesto que enlaza el soporte con el compuesto polifuncional. El compuesto de unión puede ser un compuesto organometálico o uno no organometálico, teniendo como condición que el compuesto organometálico no contiene aluminio.

Un compuesto organometálico es uno en el que el metal está enlazado directamente a un átomo de carbono. Un compuesto no organometálico es uno en el que el metal está enlazado directamente a un heteroátomo.

Una realización de un compuesto organometálico es representada por la fórmula:



en la que M representa un átomo de metal seleccionado de Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, B, Ga, In, Sn y mezclas de ellos; R¹ puede ser el mismo o diferente y representa un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, en el que el carbono beta respecto al grupo hidrocarbilo puede ser reemplazado por Si; Q representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, en el que el heteroátomo está enlazado directamente con M vía el heteroátomo; t representa la valencia de M y s es un número tal que 2 ≤ s ≤ t.

Preferiblemente, M es Mg, Ti o Zn. también, preferiblemente t es 2, 3, 4, 5 o 6, o 2, 3, 4 o 5.

Ejemplos no limitantes de heteroátomos que pueden ser usados en Q son halógenos (por ejemplo, flúor, cloro, bromo), oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, etc.

Ejemplos no limitantes del grupo orgánico que puede ser usado en Q son hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos con O que contienen heteroátomos.

Ejemplos del grupo hidrocarbilo representado por R¹ o el grupo orgánico en Q para la fórmula anterior incluyen grupos alquilo, cicloalquilo y arilo que contienen de 1 a 18 carbonos, o 1 a 12 carbonos o 1 a 7 carbonos, más específicamente, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, decilo, ciclohexilo, fenilo, y bencilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes de compuestos organometálicos con s = t que pueden ser empleados de manera adecuada incluyen dialquilos de magnesio, tales como dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesios, di-isopropilmagnesio, di-n-butilmagnesio, etilbutilmagnesio, butiloctilmagnesio, y similares; diarilmagnesios tales como dibencilmagnesio, ditoluilmagnesio y dixililmagnesio, alquilalcoxi magnesio tales como etóxidos de etil magnesio y similares; dialquilzinc tales como dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, di-isopropilzinc, di-n-butilzinc, di-isobutilzinc, y similares; diarilzinc tales como dibencilzinc, ditoluilzinc y dixililzinc, y similares; trialkilgalio o trialkilindio tales como trimetilgalio, trimetilindio, trietilgalio, trietilindio, y similares; tetraalkil titanios tales como tetrabencil titanio, tetrametil titanio, tetraetil titanio, tetrapropil titanio y similares; tetraalkilestaño tales como

tetraetilestaño, tetrapropilestaño, tetrabutilestaño; tetraalquiltitanio que contienen Si en las posiciones alpha o beta de R¹ tales como tetrakis(trimetilsilil)titanio (Ti(SiMe₃)₄), tetrakis(trimetilsililmetil)titanio (Ti(CH₂SiMe₃)₄); pentaalquiltantalio tales como pentakis(trimetilsililmetil)tantalio y su producto derivado termodinámico tris(trimetilsililmetil)tantalio carbeno ((Me₃SiCH₂)₃ Ta=CH₂).

- 5 Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes de compuestos organometálicos con s < t que pueden ser empleados de manera adecuada incluyen especies de dialquilaluminio (s=2, t=3), tales como fluoruro de dimetilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de diisobutilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, bromuro de diisobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, isobutóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido dietilaluminio, fenóxido diisobutilaluminio; especies de dialquiltitanio (s=2, t=4), tales como difluoruro de dibenciltitanio, dicloruro de dibenciltitanio, dibromuro de dibenciltitanio, difluoruro de bis(trimetilsilil)titanio, dicloruro de bis(trimetilsilil)titanio, y dibromuro de bis(trimetilsilil)titanio; especies de trialkyltitanio (s=3, t=4), tales como fluoruro de trimetiltitanio, cloruro de trimetiltitanio, fluoruro de trietiltitanio, cloruro de trietiltitanio, fluoruro de triisobutiltitanio, cloruro de triisobutiltitanio; y similares. Cuando está presente más de un R¹, cada R¹ puede ser el mismo o diferente; cuando está presente más de un Q, los Q pueden ser iguales o diferentes. En otras palabras, puede usarse más de un MR¹_sQ_{t-s} (una mezcla MR¹_sQ_{t-s}).

Preferiblemente, MR¹_sQ_{t-s} es MgEt₂, MgEtBu, MgBu₂, MgBuOct, MgOct₂, ZnMe₂, ZnEt₂, o Zr(CH₂Ph)₄, en las que Et=etilo, Bu = butilo, Me = metilo, oct=octilo, Ph = fenilo.

Una realización del compuesto no organometálico es representada por la fórmula:



- en la que M¹ representa un ión metálico seleccionado de Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B Ga, In, Al, Si, Ge, Sn, La, Ce, Er, Yb, Lu y mezclas de ellos; Q¹ puede ser el mismo o diferente y representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, en el que dicho heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo está enlazado directamente con M¹ vía el heteroátomo; t representa la valencia de M¹ y t es mayor que o igual a 2.

Preferiblemente, M¹ es Mg, Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, o Cr o Zn. También, preferiblemente t es 2, 3, 4, 5 o 6, o preferiblemente 2, 3, 4 o 5.

- 30 Ejemplos no limitantes de heteroátomos que pueden ser usados en Q¹ son halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo), oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, etc.

Ejemplos no limitantes del grupo orgánico que puede ser usado en Q¹, cuando Q¹ es el dicho grupo orgánico que contiene heteroátomo, que contiene oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, son hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos con o que contienen heteroátomos.

- 35 Los ejemplos del grupo hidrocarbilo en Q¹ incluyen grupos alquilo, cicloalquilo y arilo, que contienen de 1 a 18 carbonos, o 1 a 12 carbonos o 1 a 7 carbonos, más específicamente, metilo, etilo, propilo, butilo, iso-propilo, iso-butilo, butilo terciario, amilo, hexilo, decilo, ciclohexilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2-etilhexanoilo, trifluorometanosulfonilo, y bencilo.

- Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes de compuestos no organometálicos del tipo M¹Q¹_t que pueden ser empleados de manera adecuada son Ti[N(CH₃)₂]₄, Ti[N(CH₂CH₃)₂]₄, TiCl₃, TiF₄, TiCl₄, TiBr₄, TiI₄, Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, Ti(OCH₂CH₃)₄, Ti[OC(CH₃)₃]₄, Ti[OOCCH(C₂H₅)CHC₄H₉]₄, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Ti[OC₆H₅]₄, Ti[OC₆H_{3-2,6}-(CH₃)₂]₄, Ti(SO₃CF₃)₄, Zr[N(CH₃)₂]₄, Zr[N(CH₂CH₃)₂]₄, Zr[N(CH₃)(CH₂CH₃)]₄, ZrF₄, ZrCl₄, ZrBr₄, ZrI₄, Zr(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, Zr(OCH₂CH₃)₄, Zr[OC(CH₃)₃]₄, Zr[OOCCH(C₂H₅)CHC₄H₉]₄, Zr[OCH(CH₃)₂]₄, Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄, Zr[OC₆H₅]₄, Zr[OC₆H_{3-2,6}-(CH₃)₂]₄, Hf[N(CH₃)₂]₄, Hf[N(CH₂CH₃)₂]₄, Hf[N(CH₃)(CH₂CH₃)]₄, HfCl₄, HfBr₄, HfI₄, Hf(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, Hf(OCH₂CH₃)₄, Hf[OC(CH₃)₃]₄, Hf[OOCCH(C₂H₅)CHC₄H₉]₄, Hf[OCH(CH₃)₂]₄, Hf(OCH₂CH₂CH₃)₄, Hf[OC₆H₅]₄, Hf[OC₆H_{3-2,6}-(CH₃)₂]₄, VCl₃, VBr₃, VOF₃, VCl₄, VOCl₃, VO[OCH(CH₃)₂]₃, Nb[N(CH₃)₂]₅, NbF₅, NbCl₅, NbBr₅, NbI₅, Nb[OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃]₄, Ta[N(CH₃)₂]₅, Ta[[(NC(CH₃)₃)[N(C₂H₅)₂]]₃, TaF₅, TaCl₅, TaBr₅, TaI₅, Ta(OCH₃)₅, Ta(OCH₂CH₃)₅, ZnF₂, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, B[N(CH₃)₂]₃, BF₃, BCl₃, BBr₃, BI₃, B[OCH(CH₃)₂]₃, B[OSi(CH₃)₃]₃, Al[N(CH₃)₂]₃, AlF₃, AlCl₃, AlBr₃, AlI₃, Al(OC₄H₉)₃, Al(OCH₂CH₃)₃, Al(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₃, Al[OCH(CH₃)₂]₃, Al[OCH₂(C₂H₅)CHC₄H₉]₃, Ga[N(CH₃)₂]₃, GaF₃, GaCl₃, GaBr₃, GaI₃, InF₃, InCl₃, InBr₃, InI₃, GeF₄, GeCl₄, GeBr₄, GeI₄, Ge(OCH₂CH₃)₄, 2,2,4,4,6,6-hexametilciclotrisilazano, hexametildisilazano, SiCl₄, SiBr₄, SiI₄, Si(OCH₃)₄, Si(OCH₂CH₃)₄, Si(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, Si(OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₄, Si(O((CH₂)₁₇CH₃))₄ hexametildiclotrisiloxano, hexametildisiloxano, SnF₂, SnCl₂, SnBr₂, SnI₂, SnF₄, SnCl₄, SnBr₄, SnI₄, Sn(OCH₂CH₃)₄, Sn(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, Sn[OC(CH₃)₃]₄, Sb[N(CH₃)₂]₃, SbF₃, SbCl₃, SbBr₃, SbI₃, Sb(OCH₂CH₃)₃, Sb(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₃, MgF₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, Mg(OCH₂CH₃)₂, Mg[OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃]₂, Mg(SO₃CF₃)₂, ScF₃, ScCl₃, Sc(SO₃CF₃)₃, YF₃, YCl₃, Y[OCH(CH₃)₂]₃,

Y(SO₃CF₃)₃, CrF₂, CrF₃, CrCl₂, CrCl₃, Cr[OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃]₃, Cr(NO₃)₃, MoCl₃, MoOCl₄, MoCl₃, WCl₄, WCl₆, MnF₂, MnCl₂, MnBr₂, MnI₂, Mn[OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃]₂, MnF₃, FeF₂, FeCl₂, FeBr₂, FeF₃, FeCl₃, FeBr₃, CoF₂, CoCl₂, Co[OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃]₂, NiF₂, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂, Ni(SO₃CF₃)₂, CuF₂, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, Cu(OCH₃)₂, Cu(SO₃CF₃)₂, LaF₃, LaCl₃, LaBr₃, LaI₃, La[OCH(CH₃)₂]₃, CeF₃, CeCl₃, CeBr₃, CeI₃, Ce(SO₃CF₃)₃, ErCl₃, ErI₃, Er[OCH(CH₃)₂]₃, YbF₃, YbCl₃, Yb[OCH(CH₃)₂]₃, LuCl₃, Lu(SO₃CF₃)₃.

Preferiblemente, M¹Q¹_t es MgCl₂, MgF₂, AlCl₃, AlF₃, SiCl₄, SiMeCl₃, SiMe₂Cl₂, Ti(OEt)₄, Ti(OBu)₄, Ti(NMe₂)₄, Ta(NMe₂)₅ o Zr(NMe₂)₄.

Una realización del compuesto de unión es una mezcla de un compuesto de organoaluminio con el compuesto organometálico, o una mezcla de un compuesto de organoaluminio con dicho compuesto no organometálico.

10 Como se usa a lo largo de esta memoria, el término "compuesto de organoaluminio" se refiere a compuestos de la fórmula Z_{3-f}AlR_f, en la cual

Al es aluminio;

R es un átomo de hidrógeno o un grupo enlazado a aluminio vía un átomo de carbono (usualmente un grupo hidrocarbilo);

15 Z es un átomo o grupo que está enlazado al aluminio vía un átomo que no es carbono; y

f es un número de 2 a 3.

Los compuestos adecuados de organoaluminio que pueden ser usados en la práctica de esta invención incluyen, pero no están limitados a, trimetilaluminio, trietilaluminio, dimetiletilaluminio, dietilmetilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, diisobutiletilaluminio, tri-tert-butilo aluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tripentilaluminio, triciclopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, triisohexilaluminio, tris(3-metilpentil)aluminio, tris(4-metilpentil)aluminio, tris(2-metilhexil)aluminio, tris(3-metilhexil)aluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(metilciclohexil)aluminio, triheptilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-decilaluminio, tridodecilaluminio, tris(tetradecil)aluminio, tris(hexadecil)aluminio, tris(octadecil)aluminio, trifenilaluminio, hidruro de ditoluilaluminio, tritoluilaluminio, tris(3,5-dimetilfenil)aluminio, tris(2,4-diisopropilfenil)aluminio, tris(bifenilil)-aluminio, dimetil(fenil)aluminio, etil-metilfenilaluminio, tri-α-naftilaluminio, y tri-β-naftilaluminio, así como mezclas de dos o más de los compuestos precedentes.

Compuesto polifuncional

El compuesto polifuncional tiene por lo menos dos grupos aromáticos, en los cuales por lo menos dos de los grupos aromáticos tienen consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar. Los grupos aromáticos pueden ser 30 homocíclicos o heterocíclicos, monocíclicos o multicíclicos. No se requiere que los grupos monopróticos polares tengan impedimento estérico, aunque en los anillos aromáticos pueden estar presentes grupos hidrocarbilo, incluyendo grupos que ejercen impedimento estérico sobre el grupo monoprótico polar. En el compuesto polifuncional pueden estar presentes grupos aromáticos que no tienen un grupo monoprótico polar, en tanto en la molécula exista un mínimo de dos grupos aromáticos que contiene por lo menos un grupo monoprótico polar. Como se usa en esta memoria, el término "heterocíclicos" se refiere a grupos aromáticos en los cuales está presente uno o más heteroátomos (por ejemplo, oxígeno, azufre y/u nitrógeno), preferiblemente de uno a cuatro heteroátomos, más preferiblemente uno a dos heteroátomos. Los anillos aromáticos pueden ser multicíclicos, bien sea como anillos fusionados (un fragmento a base, por ejemplo, de naftileno) o anillos, que están parcialmente hidrogenados (un fragmento a base, por ejemplo, de tetrahidronaftileno).

40 En algunas realizaciones, los grupos aromáticos homocíclicos tienen seis o más átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de seis a aproximadamente 24 átomos de carbono, y más preferiblemente en el intervalo de seis a aproximadamente quince átomos de carbono. En otras realizaciones, el grupo aromático es un fragmento aromático heterocíclico que tiene cinco o más átomos diferentes de hidrógeno, en los cuales uno o más de los átomos del anillo aromático es un elemento diferente a carbono, tal como nitrógeno, oxígeno o azufre. Cuando los anillos 45 aromáticos son homocíclicos, generalmente el compuesto polifuncional tiene doce a aproximadamente sesenta átomos de carbono en la molécula, preferiblemente aproximadamente 30 a aproximadamente 52 átomos de carbono, y más preferiblemente aproximadamente 13 a aproximadamente 30 átomos de carbono.

En algunas realizaciones de la invención, el compuesto polifuncional puede ser representado por la fórmula E(ArJH)_g, en la que

50 E es un fragmento orgánico, un átomo o un enlace;

Ar es un fragmento aromático;

J es un átomo polar o un grupo polar;

H es un átomo de hidrógeno;

g es un entero igual a o mayor que 2;

y cada ArJH puede ser el mismo o diferente.

En el compuesto polifuncional, los por lo menos dos grupos aromáticos que tienen consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar, pueden estar unidos por un fragmento orgánico, un átomo o un enlace. Cuando estos grupos aromáticos están unidos por un fragmento orgánico, el fragmento orgánico tiene de uno a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente uno a aproximadamente 12 átomos de carbono, y puede ser un fragmento alifático o aromático. En el fragmento orgánico pueden estar presentes uno o más heteroátomos, generalmente nitrógeno, oxígeno o azufre. Los fragmentos orgánicos adecuados para unir los grupos aromáticos que tienen consigo los grupos monopróticos polares incluyen, pero no están limitados a, metileno, etileno, propilideno, isopropilideno, butilideno, pentilideno, hexilideno, fragmentos cíclicos saturados sustituidos o no sustituidos, tales como ciclohexilideno, fenileno sustituido o no sustituido, fragmentos bencílicos (por ejemplo, $C_6Me_3(CH_2-)_3$), y otros fragmentos aromáticos sustituidos o no sustituidos derivados de benceno, naftileno, antraceno, piridina, y similares. Los fragmentos orgánicos preferidos incluyen fragmentos aromáticos y grupos metileno. Cuando los grupos aromáticos que tienen consigo los grupos monopróticos polares están unidos por un átomo, éste puede ser carbono, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre; preferiblemente, un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno. En las realizaciones en las cuales el compuesto polifuncional está representado por la fórmula anterior, el fragmento orgánico, enlace o átomo que une los grupos aromáticos que tienen consigo los grupos monopróticos polares, es representado por E.

Los fragmentos aromáticos homocíclicos adecuados para los grupos aromáticos con por lo menos un grupo monoprótico polar incluyen fragmentos aromáticos sustituidos o no sustituidos que tienen estructuras basadas en benceno, naftaleno, antraceno, piridina, pirazina, furano, pirrol, oxadiazol, tiazol, tiofeno, indol, quinolina, y similares.

Los fragmentos aromáticos heterocíclicos adecuados para los grupos aromáticos con por lo menos un grupo monoprótico polar incluyen fragmentos aromáticos sustituidos o no sustituidos, que tienen estructuras a base de piridina, piridazina, imidazol, pirimidina, pirazol, triazol, pirazina, quinolina, isoquinolina, tetrazol, furano, tieno, isoxazol, tiazol, oxazol, isotiazol, pirrol, indol, bencimidazol, benzofurano, cinnolina, indazol, indolizina, ftalazina, triazina, isoindol, purina, oxadiazol, tiadiazol, furazano, benzofurazan, benzotiofeno, benzotriazol, benzotiazol, benzoxazol, quinazolina, quinoxalina, naftiridina, dihidroquinolina, tetrahidroquinolina, dihidroisoquinolina, tetrahidroisoquinolina, benzofurano, furopiridina, pirrolopirimidina, y azaindol.

Se prefieren los fragmentos aromáticos monocíclicos; los fragmentos aromáticos monocíclicos preferidos incluyen aquellos que se basan en anillos de benceno. También se prefieren los fragmentos aromáticos homocíclicos.

Ar, en la fórmula anterior, es la porción aromática que corresponde a los anillos aromáticos de los grupos aromáticos que tienen consigo los grupos monopróticos polares. En otras palabras, en algunas realizaciones, ArJH representa el grupo aromático con por lo menos un grupo monoprótico polar.

En el compuesto polifuncional, el grupo monoprótico polar es un grupo hidroxilo, un grupo tiol o un grupo amino secundario; preferiblemente un grupo hidroxilo o un grupo amino secundario; más preferiblemente un grupo hidroxilo. Cuando el grupo monoprótico polar es un grupo amino secundario (-NR'), R' es un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente uno a aproximadamente ocho átomos de carbono; y R' es preferiblemente un grupo alquilo. De manera análoga, en las realizaciones para las cuales la fórmula anterior representa el compuesto polifuncional, J es un átomo polar o un grupo polar, incluyendo -O, -S, o -NR', preferiblemente -O o -NR'; más preferiblemente -O; en los que en -NR', R' es un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de uno a aproximadamente ocho átomos de carbono; y R' es preferiblemente un grupo alquilo. En la fórmula anterior, el grupo monoprótico polar del compuesto polifuncional es representado por JH. En estas realizaciones, aunque no se requiere que JH tenga impedimento estérico, en los grupos aromáticos pueden estar presentes grupos alquilo, incluyendo grupos alquilo que presentan impedimento estérico para el grupo monoprótico polar.

Los polioles aromáticos son un tipo preferido de compuesto polifuncional. Mientras no se requiere que el grupo monoprótico polar tenga impedimento estérico, en los grupos aromáticos pueden estar presentes grupos alquilo, incluyendo grupos alquilo que presentan impedimento estérico para el grupo monoprótico polar.

Hay por lo menos dos grupos aromáticos que tiene en los compuestos polifuncionales cada uno consigo por lo menos un grupo monoprótico polar. El número de grupos aromáticos que tienen consigo por lo menos un grupo monoprótico polar está preferiblemente en el intervalo de 2 a aproximadamente 6; más preferiblemente en el intervalo de 2 a aproximadamente 4; de modo especialmente preferido son compuestos polifuncionales con 2 a aproximadamente 3 grupos aromáticos que tienen cada uno consigo por lo menos un grupo monoprótico polar. Está dentro del alcance de la invención los que tienen más de 6 grupos aromáticos, en los que cada uno tiene consigo por lo menos un grupo monoprótico polar.

Para realizaciones en las cuales el compuesto polifuncional es representado por la fórmula anterior, se prefieren

valores para g en el intervalo de 2 a aproximadamente 6; se prefieren más valores en el intervalo de 2 a aproximadamente 4; se prefieren especialmente valores en el intervalo de 2 a aproximadamente 3. Son posibles valores para g superiores a 6. Cuando g = 2, E puede ser un enlace átomo a átomo. Por ejemplo, cuando el compuesto polifuncional es 4,4'-difenol, E es el enlace entre los dos grupos aromáticos.

- 5 Los compuestos polifuncionales adecuados en la práctica de esta invención, en los cuales los grupos aromáticos son homocíclicos, incluyen 2,2'-difenol, 4,4'-difenol, 3,4'-difenol, 2,2'-metilénbis(fenol), 4,4'-metilénbis(fenol), 4,4'-etiléndifenol, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-4-metilfenol, 6,6'-metilénbis(2-tert-butil-4-metilfenol), 6,6'-(1-etilidén)bis(2,4-di(tert-butil)-fenol), 4,4'-metilénbis(2,6-di(tert-butil)-fenol) (Ethanox® 4702 antioxidante, Albemarle Corporation), 4,4'-isopropilidéndifenol (bisfenol-A), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(tert-butil)-4-hidroxibencil)benzeno (Ethanox® 330 antioxidante, Albemarle Corporation), 1,1,2,2-tetrakis(p-hidroxifenil)etano, 1,1'-bi-2-naftol, 1,3,5-tri(6-hidroxi-2-naftil)benzeno, 1-[2,6-bis(4-hidroxifenil)fenil]fenol, 4'-n-butilamino-4-bifenilol, 2,2'-bifenildi(metilamina), 2,4'-bifenildi(metilamina), 1,1'-binaftil-2,2'-di(metilamina), 4,4'-di(isopropilamino)-terfenilo, p,p'-di(etilamino) cuaterfenilo, bifenil-4,4'-ditiol, y similares. Los compuestos polifuncionales preferidos incluyen 4,4'-etiléndifenol, 4,4'-metilénbis(2,6-di(tert-butil)-fenol), y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(tert-butil)-4-hidroxibencil)benzeno.
- 15 Los compuestos polifuncionales adecuados en la práctica de esta invención en los cuales por lo menos uno de los grupos aromáticos es heteroaromático, incluyen 2,6-bis(4-hidroxifenil)piridina, 3,5-bis(4-hidroxi-bencil)piridina, 6,6'-dihidroxi-2,2'-dipiridilo, 6,6"-dihidroxi-2,2':6',2"-terpiridina, 2-etilamino-5-(2-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol, 2-tiol-5-(2-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol, 5-(4-metilaminofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol, 2-hidroxi-4-(4-hidroxifenil)-tiazol, 5,5'-dihidroxi-2,2'-bitiofeno, y similares.
- 20 Normalmente, el material de soporte es puesto en contacto con un compuesto de unión, de modo que por lo menos una porción del residuo de compuesto de unión (o fragmento de unión) contiene fragmentos M-R o M¹-Q¹, que pueden además reaccionar con el siguiente compuesto polifuncional.

Al poner en contacto el compuesto de unión, material de soporte y compuesto polifuncional, las composiciones de precursores de activador pueden estar compuestas por fragmentos formados por compuestos de unión, un material de soporte y fragmentos formados por los compuestos polifuncionales, los cuales pueden ser grupos polifuncionales que tienen consigo por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene cada uno por lo menos un fragmento polar.

Los fragmentos formados a partir de los compuestos polifuncionales (grupos polifuncionales) pueden tener consigo por lo menos dos anillos aromáticos en los cuales por lo menos dos de los anillos aromáticos tiene cada uno por lo menos un fragmento polar. Los grupos aromáticos pueden ser homocíclicos o heterocíclicos, monocíclicos o multicíclicos. Generalmente, el grupo polifuncional tiene 12 a aproximadamente 60 átomos de carbono, preferiblemente aproximadamente 13 a aproximadamente 52 átomos de carbono, y más preferiblemente aproximadamente 13 a aproximadamente 30 átomos de carbono. No se requiere que los fragmentos polares tengan impedimento estérico, aunque en los anillos aromáticos pueden estar presentes grupos alquilo, incluyendo grupos alquilo que presentan impedimento estérico para los fragmentos polares. Otra forma de descripción del grupo polifuncional es como se representa por la fórmula E(ArJ)_g,

en la que

E es un fragmento orgánico, un átomo o un enlace;

Ar es un fragmento aromático;

40 J es un átomo polar o un grupo polar;

g es un entero igual a un mayor que 2;

y cada ArJ- puede ser el mismo o diferente.

E, Ar, J, g, y la preferencia para cada uno son como se describe posteriormente para los compuestos polifuncionales. De modo similar al compuesto polifuncional anterior, mientras no se requiere que el fragmento (J) polar tenga impedimento estérico, en los grupos aromáticos pueden estar presentes grupos alquilo, incluyendo grupos alquilo que presentan impedimento estérico para el fragmento polar. E puede ser un enlace átomo a átomo. Por ejemplo, cuando el grupo polifuncional es 4,4'-difenoxi, E es el enlace entre dos anillos aromáticos.

Los grupos o fragmentos polifuncionales adecuados en la práctica de esta invención incluyen 2,2'-difenoxi, 4,4'-difenoxi, 3,4'-difenoxi, 2,2'-metilénbis(fenoxi), 4,4'-metilénbis(fenoxi), 4,4'-etiléndifenoxi, 2-(5-metilfen-2-oxi)-4-metilfenoxi, 6,6'-metilénbis(2-tert-butil-4-metilfenoxi), 4,4'-metilénbis(2,6-di(tert-butil)fenoxi), 6,6'-(1-etilidén)bis(2,4-di(tert-butil)fenoxi), 4,4'-metilénbis(2,6-di(tert-butil)fenoxi), 4,4'-isopropilidéndifenoxi, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(tert-butil)-4-oxibencil)benzeno, 1,1,2,2-tetrakis(4-oxifenil)etano, 1,1'-bi-2-naftoxi, 1,3,5-tri(6-oxi-2-naftil)benzeno, 4'-n-

butilamino-4-bifeniloxi, 2,2'-bifenildi(metilamino), 2,4'-bifenildi(metilamino), 1,1'-binaftil-2,2'-di(metilamino), 4,4'-di(isopropilamino)-terfenilo, p,p'-di(etilamino)cuaterfenilo, bifenil-4,4'-ditio, 2,6-bis(4-fenoxi)piridina, 3,5-bis(4-benciloxi)piridina, 6,6'-dioxi-2,2'-dipiridilo, 6,6''-dioxi-2,2':6',2''-terpiridina, 5-(2-fenoxi)-1,3,4-oxadiazolil-2-etilamino, 5-(2-fenoxi)-1,3,4-oxadiazolil-2-tio, 5-(4-metilaminofenil)-1,3,4-oxadiazole-2-tio, 4-(4-oxifenil)-tiazolil-2-oxi, 2,2'-bitiofenil-5,5'-dioxi, y similares. los grupos polifuncionales preferidos incluyen 4,4'-etilendifenoxi, 4,4'-inetilenbis(2,6-di(tert-butil)fenoxi), y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(tert-butil)-4-benciloxi)benceno.

Los términos oxi, amino, o tio para los grupos polifuncionales o fragmentos polifuncionales descritos anteriormente, se refieren a los ejemplos de J- en la fórmula E(ArJ)_g cuando J- es O-, N(R')-, o S- que se forma a través de la reacción de los grupos -OH, -N(R')H, o -SH sobre un compuesto polifuncional con un fragmento M-R o M¹-Q¹ del compuesto de unión, para formar nuevos enlaces O-M, (R')N-M, S-M, O-M¹, (R')N-M¹, o S-M¹, con las pérdidas del protón del grupo monoprótico polar, como H-R. Debería entenderse que por reacción del compuesto polifuncional con un material de soporte tratado con un compuesto de unión, se espera que por lo menos uno de los grupos monopróticos polares en la mayoría de los compuestos polifuncionales debería reaccionar con por lo menos uno de los grupos M-R o M¹-Q¹ sobre el soporte tratado de unión, para formar un enlace de fragmento de unión de soporte-fragmento de compuesto polifuncional, vía enlace sigma. No es necesario que todos los grupos monopróticos polares en el compuesto polifuncional reaccionen con los fragmentos M-R o M¹-Q¹.

Composiciones de activador

Las composiciones de activador de la invención comprenden un aluminoxano y una composición de precursor de activador que comprende i) un material de soporte en contacto con un compuesto de unión, y ii) un compuesto polifuncional, el cual tiene por lo menos dos grupos aromáticos, en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar. El material de soporte, compuesto de unión y compuesto polifuncional son como se describió anteriormente para las composiciones de activador. Los aluminoxanos son como se describe posteriormente. Debe entenderse que estos componentes pueden no estar en la misma forma en que estaban antes de ser parte de la composición de activador. Las composiciones de activador de esta invención pueden ser fabricadas mediante los procesos descritos posteriormente.

Aluminoxanos

Los aluminoxanos son un componente de las composiciones de activador de la invención y son bien conocidos en la técnica. Los aluminoxanos son obtenidos generalmente mediante hidrólisis, con agua por ejemplo, de compuestos de aluminio, tales como compuestos de alquil aluminio, mediante adición directa de agua, contacto con un material humedecido con agua, tal como un solvente que contiene agua o un sustrato sólido tal como un soporte poroso de catalizador húmedo con o empapado en agua, o vía adición de hidrato de sal; los productos resultantes, dependiendo de la cantidad de agua añadida, son mezclas diméricas o complejas de aluminoxanos oligoméricos. Otra vía para formar aluminoxanos es mediante reacción de un compuesto de alquil aluminio con un compuesto orgánico con uno o más grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como grupos carbonilo, carboxilo, y/o hidroxilo; los ejemplos de tales compuestos incluyen PhCOMe, PhCOOH, PhCOOMe, Ph₃COH y similares. Los aluminoxanos que pueden ser usados en la práctica de esta invención incluyen también aluminoxanos derivados de alquil-aluminio formados por cualquiera de los procedimientos que acaban de describirse y tratados adicionalmente con uno o más reactivos, tales como un compuesto que contiene halógeno, por ejemplo aluminoxanos tratados con trifluorotolueno, y aluminoxanos tratados con fluoruro de dimetilaluminio como se describió en las publicaciones WO 2007/131010 A2, WO 2007/005364 A2, y WO 2005/066191 A1.

Los ejemplos no limitantes de aluminoxanos que pueden ser usados en esta invención incluyen metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, n-hexilaluminoxano, n-octilaluminoxano, decilaluminoxano, dodecilaluminoxano, tetradecilaluminoxano, hexadecilaluminoxano, octadecilaluminoxano, fenilaluminoxano, toluilaluminoxano, y similares. También pueden usarse mezclas de aluminoxanos.

Los aluminoxanos preferidos son aquellos en los cuales los grupos hidrocarbilo son saturados, en particular aquellos aluminoxanos en los cuales los grupos hidrocarbilo tienen de uno a aproximadamente 20 átomos de carbono. Más preferidos son los aluminoxanos en los cuales los grupos hidrocarbilo saturados tienen de uno a aproximadamente seis átomos de carbono. Incluso más preferidos son metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-butilaluminoxano, y isobutilaluminoxano. Son altamente preferidos metilaluminoxano y etilaluminoxano. El aluminoxano con más alta preferencia es metilaluminoxano.

Al poner en contacto el compuesto de unión, material de soporte, compuesto polifuncional y aluminoxano, las composiciones de activador pueden comprender fragmentos formados de los compuestos de unión, un material de soporte y fragmentos formados de compuestos polifuncionales, los cuales pueden ser grupos polifuncionales que tienen consigo por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene cada uno por lo menos un fragmento polar. Los grupos polifuncionales y las preferencias por ello son como se

describieron anteriormente.

Composiciones de catalizador

Las composiciones de catalizador se forman de la interacción entre una composición de activador de la invención y por lo menos un compuesto o complejo de catalizador de un metal de transición, o por lo menos un compuesto catalizador de un metal de la serie de lantánidos o actínidos. Las composiciones de activador son como se describieron anteriormente, y los compuestos y complejos de catalizador son como se acaba de describir. Debe entenderse que la composición de activador y el compuesto o complejo de catalizador no están en la misma forma en que estaban antes de ser parte de la composición de activador. Usualmente, el compuesto o complejo de catalizador contiene grupos lábiles que son retirados por interacción con la composición de activador. Las composiciones de catalizador formadas de compuesto catalizador a base de metaloceno, son composiciones de catalizador preferidas.

Como se notó anteriormente, el material de soporte sirve también como un patrón para regular los tamaños de partícula de las composiciones de precursores de activador y/o composiciones de activador. A su vez, los tamaños de partícula de las composiciones de activador afectan la morfología de las composiciones de catalizador formadas con las composiciones de activador de esta invención.

Formación de las composiciones de precursores de activador

La formación de las composiciones de precursores de activador y las composiciones de activador es generalmente fácil, y cualesquier subproductos de la formación presentes en la composición de precursor de activador o composición de activador, no parecen afectar adversamente las propiedades de las composiciones de activador hechas de las composiciones de precursores de activador, o las composiciones de catalizador hechas de las composiciones de activador.

Cuando se prepara una composición de precursor de activador o una composición de activador, la temperatura puede ser ambiente y, si se desea, la mezcla de reacción puede ser calentada. Las temperaturas típicas para el calentamiento de la mezcla de reacción están en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 130°C, y preferiblemente aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C. También se prefiere el calentamiento de la mezcla de reacción, de modo que ocurre bajo condiciones de reflujo.

Como se notó anteriormente, esta invención se refiere a procesos como se define en las presentes reivindicaciones 11 y 12 para la formación de composiciones de precursores de activador. Estos procesos comprenden juntar, en un ambiente inerte, anhidro,

30 i) un material de soporte en contacto con un compuesto de unión, y

ii) un compuesto polifuncional que tiene consigo por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar.

Para formar composiciones de precursores de activador de esta invención, el material de soporte y el compuesto de unión son puestos en contacto, para formar un soporte tratado de unión, seguido por la adición a ellos del compuesto polifuncional.

El orden en el cual los componentes son puestos en contacto tiene alguna influencia en la estructura de la composición del precursor de activador. Por lo menos en algunos casos, el orden en el cual los componentes son puestos en contacto afectar la morfología de catalizadores formados últimamente a partir de estas composiciones de precursores de activador y afecta con ello el ensuciamiento del reactor durante la polimerización con el catalizador.

40 Las composiciones de precursores de activador formados mediante el proceso anterior son composiciones de precursores de activador de esta invención.

En los procesos para formación de composiciones de precursores de activador, el compuesto de unión interactúa con el material de soporte y con el compuesto polifuncional. Típicamente esta interacción es facilitada vía reacciones de hidrogenólisis de los grupos hidridilo, alquilo o heteroatómicos unidos al átomo de metal del compuesto de unión, por los grupos monopróticos polares de la superficie soporte y los grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional. Como un resultado de estas reacciones de hidrogenólisis, a continuación se forman nuevos enlaces químicos entre el átomo de metal del grupo de unión y el soporte y el átomo de metal del grupo de unión y el compuesto polifuncional, mientras los grupos hidridilo, alquilo, o heteroatómicos previamente unidos al átomo de metal del compuesto de unión, son eliminados como H₂, fragmentos de hidrocarburo (C-H) o heteroatómicos, (por ejemplo halógeno-H, RO-H, R₂N-H), respectivamente.

Las relaciones de material de soporte, compuesto de unión y compuesto monoprótico polifuncional usados en la

formación de las composiciones de precursores de activador, puede variar. Las relaciones preferibles son determinadas sobre la base del número de grupos en el compuesto de unión que pueden soportar hidrogenólisis, el número tituable de grupos monopróticos sobre la superficie del soporte, y el número de grupos monopróticos contenido dentro del compuesto polifuncional, tal que se forma por lo menos un nuevo enlace químico entre el átomo de metal del compuesto de unión y el grupo de superficie y entre el átomo de metal del compuesto de unión y el compuesto polifuncional, como un resultado de reacciones de hidrogenólisis. Se prefiere una relación aproximadamente equimolar de compuesto de unión y grupos monopróticos titulables sobre la superficie del material de soporte. También se prefiere una relación menos que equimolar de grupo de unión a compuesto polifuncional.

Debería incluirse suficiente compuesto de unión, de modo que una porción de los grupos de unión del compuesto de unión (es decir, R^1 de agente $MR^1_sQ_{(t-s)}$ de enlace organometálico y Q^1 de agente $M^1Q^1_t$ de enlace no organometálico) pueda reaccionar con por lo menos una porción de los grupos monopróticos polares u otros grupos o sitios polares, colectivamente, grupos superficiales polares, presentes en la superficie del material de soporte. La relación de compuesto ($MR^1_sQ_{(t-s)}$ o $M^1Q^1_t$) de unión a grupos monopróticos reactivos (es decir, los protones activos sobre la superficie de un soporte, que pueden ser alcanzados por y reaccionar con el compuesto de unión), sobre el soporte es de 0.2:1.0 a (t-1):1.0, en la que t es la valencia de metal del compuesto de unión, y la relación del compuesto de unión a los grupos polifuncionales es de 1.0:0.01 a 1.0:2.0; preferiblemente, la relación del compuesto de unión a grupos monopróticos reactivos sobre el soporte es de 0.6:1.0 a (t-1):1.0, en la que t es la valencia del metal del compuesto de enlace, y la relación del compuesto de unión a los grupos polifuncionales es de 1.0:0.1 a 1.0:2.0; y más preferiblemente, la relación del compuesto de unión a los grupos monopróticos reactivos sobre el soporte es de 0.5: 1.0 a 1.0:1.0, y la relación del compuesto de unión a los grupos polifuncionales es de 1.0:0.3 a 1.0:2.0.

Se recomienda que la cantidad de grupos monopróticos polares activos sobre la superficie del soporte sea cuantificada mediante un método químico (por ejemplo, titulación con una sustancia química), en lugar de un método físico (por ejemplo, por calcinación a alta temperatura para medir LOI, una técnica para medir grupos hidroxilo totales para soportes de sílice), porque mientras el primer método mide sólo la porción de grupos monopróticos que pueden reaccionar con una sustancia química, el último mide la totalidad de los grupos monopróticos, incluyendo una porción que no puede ser alcanzada por una sustancia química, en este caso el compuesto de unión. Los métodos para tal cuantificación de los grupos monopróticos polares sobre la superficie soporte incluyen titulación RMN con un compuesto de trialkil aluminio o un reactivo de Grignard, como se describe en el ejemplo 4.2-1 del documento WO 2008/036594. También es creíble un método similar al del documento WO 2008/036954 pero que usa cualquier compuesto de unión particular descrito en esta memoria como el agente de titulación.

En los procesos de formación de composiciones de precursores de activador, el material de soporte es incluido típicamente como aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 70 % en peso, respecto a la totalidad del peso del(los) compuesto(s) de unión y compuesto(s) polifuncional(es) incluidos en el proceso. Dependiendo de las condiciones de tratamiento previo del soporte y el compuesto polifuncional particular, el material de soporte puede variar desde aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 70 % en peso de la composición de precursor de activador. Para materiales de soporte calcinados a temperaturas inferiores (100 a ~600°C), el soporte está presente usualmente en la composición de precursor de activador en aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 40 % en peso por mol de anillos aromáticos que tienen consigo un grupo monoprótico polar del compuesto polifuncional. Para materiales de soporte calcinados a temperaturas más elevadas (~600 a 1000°C), el soporte está presente usualmente en la composición de precursor de activador en aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 70 % en peso por mol de anillos aromáticos que tienen consigo un grupo monoprótico polar del compuesto polifuncional.

Considerando los significativamente diferentes pesos moleculares de diferentes compuestos polifuncionales en uso, el soporte puede ser aproximadamente 1 a 80% de la totalidad de peso del precursor de activador, más preferiblemente 5 a 60 % en peso, y con máxima preferencia 10-50 % en peso. El contenido típico de Al es 1-30 % en peso de la totalidad del peso del precursor de activador, más preferiblemente 3-20 % en peso, y con máxima preferencia 4-10 % en peso. Por ello, el compuesto polifuncional puede ser 1-70 % en peso, preferiblemente 4-40 % en peso, y más preferiblemente 8-25 % en peso.

Respecto a las cantidades relativas de compuestos de unión, grupos de unión de ellos, grupos polifuncionales, los grupos aromáticos que tienen consigo grupos monopróticos polares, los grupos monopróticos polares sobre los anillos aromáticos de los compuestos polifuncionales, y el material de soporte, aplican las mismas relaciones molares para las composiciones de la invención por ejemplo, los mol de grupos polares de los grupos polifuncionales, teniendo nuevamente en mente que la discusión puede referirse más apropiadamente a los componentes antes de su interacción para formar las composiciones (por ejemplo, los grupos de unión del compuesto de unión, de los cuales se espera que reaccione por lo menos una porción, y no será ya parte del compuesto de unión).

Formación de las composiciones de activador

Esta invención se refiere además a procesos para la formación de composiciones de activador. Estos procesos comprenden, en un ambiente inerte, anhidro,

- i) formación de un soporte tratado de unión por contacto de un material de soporte y un compuesto de unión,
 - 5 ii) contacto de dicho soporte tratado de unión con
 - a) un compuesto polifuncional, formando una mezcla, y luego poniendo en contacto dicha mezcla con un aluminóxano, o
 - b) un aluminóxano, formando una mezcla, y luego poniendo en contacto dicha mezcla con un compuesto polifuncional, o
 - 10 c) una porción de un compuesto polifuncional, formando una primera mezcla, poniendo en contacto dicha primera mezcla con el aluminóxano, formando una segunda mezcla, y
 - d) poniendo en contacto dicha segunda mezcla con más compuesto polifuncional,
- en las que dicho compuesto polifuncional tiene consigo por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar, de modo que se
- 15 forma una composición de activador.
- En otra realización, el proceso para la formación de una composición de activador comprende, en un ambiente anhidro, inerte,
- i) formación de un soporte tratado de unión poniendo en contacto el material de soporte y un compuesto de unión, y
 - ii) poniendo en contacto dicho un soporte tratado de unión secuencialmente con
 - 20 a) un compuesto polifuncional seguido por un aluminóxano, o
 - b) un aluminóxano seguido por un compuesto polifuncional,
- en las que dicho compuesto polifuncional tiene consigo por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar, tal que se forma una composición de activador.
- 25 En algunas realizaciones, la composición de activador es preparada mediante combinación de una composición de precursor de activador con un aluminóxano. Cuando la composición de activador es preparada de esta forma, la morfología de la composición de activador es influenciada por el tamaño de partícula de la composición de precursor de activador. No es necesario aislar la composición de precursor de activador, antes de juntarla con el aluminóxano.
- 30 Cuando la composición de activador no es preparada a partir de una composición de precursor de activador, el tamaño de partícula de la composición de activador puede ser influenciado por el tamaño de partícula del material de soporte, o variando la cantidad de compuesto de unión. Adicionalmente, la cantidad de aluminóxano afecta la actividad de una composición de catalizador preparada a partir de una composición de activador; la actividad de la composición de catalizador decrece a medida que decrece la cantidad de aluminóxano en la composición de activador.
- 35 Para formar composiciones de activador de esta invención, pueden combinarse en cualquiera de varios órdenes los componentes de las composiciones de activador. El aluminóxano puede ser añadido como el último componente a cualquiera de las secuencias anteriores descritas anteriormente para la formación de composiciones de precursores de activador.
- 40 En una secuencia adecuada de adición, se combinan el material de soporte y el compuesto de unión (formando un soporte tratado de unión), seguido por la combinación del compuesto polifuncional con el soporte tratado de unión, y combinando luego la mezcla resultante con el aluminóxano. En esta secuencia, el compuesto polifuncional puede ser añadido al soporte tratado de unión, el soporte tratado de unión puede ser añadido al compuesto polifuncional, o ambos pueden ser alimentados de manera concurrente a una zona de reacción.
- 45 En otra secuencia adecuada de adición, se combinan el material de soporte y el compuesto de unión (formando un soporte tratado de unión), seguido por la combinación del aluminóxano con el soporte tratado de unión, y combinando luego la mezcla resultante con el compuesto polifuncional. En esta secuencia, el compuesto polifuncional puede ser añadido a la mezcla formada por el soporte tratado de unión y el aluminóxano, o puede añadirse la mezcla formada por el soporte tratado de unión y el aluminóxano al compuesto polifuncional.

5 Sin estar atados por la teoría, las dos secuencias de adición que acaban de describirse permiten unir al soporte una cantidad significativa de fragmentos del compuesto polifuncional y al mismo tiempo unir al aluminóxano, asegurando que el aluminóxano modificado con grupo polifuncional puede unirse al soporte o coprecipitar con el soporte para regular la distribución de tamaño de partícula del catalizador terminado, la morfología de la resina resultante de poliolefina, y minimizar o evitar el ensuciamiento del reactor de polimerización.

10 Hay beneficios también de otras secuencias de adición, tales como la formación de un soporte tratado de unión, combinación de éste con una porción del aluminóxano, luego el compuesto polifuncional, seguido por otra porción de aluminóxano; formación de un soporte tratado de unión, combinación de éste con una porción del compuesto polifuncional, luego el aluminóxano, seguido por otra porción de compuesto polifuncional. El solvente inerte puede ser incluido en cualquier punto durante el proceso, pero preferiblemente está presente inicialmente.

Las composiciones de activador formadas mediante el proceso descrito en las reivindicaciones 11 y 12 presentes, son composiciones de activador de esta invención.

15 En los procesos de formación de composiciones de activador, el aluminóxano puede ser puesto en contacto con el precursor de activador y contribuir con masa al peso total de la composición de activador, en aproximadamente 5-80 % en peso, preferiblemente 10-60 % en peso, y más preferiblemente 15-50 % en peso. Otra forma de verlo es que cada componente de la composición de precursor de activador es ahora reducido de acuerdo con ello, debido a la introducción del aluminóxano. El material de soporte es reducido a aproximadamente 0.2 % en peso a aproximadamente 75 % en peso de la totalidad del peso del(los) compuesto(s) de unión, compuestos polifuncional(es), y aluminóxano(s) incluidos en el proceso cuando la composición de activador no está formada de una composición de precursor de activador y un aluminóxano. El compuesto polifuncional es reducido a aproximadamente 0.02 % en peso a 65 % en peso en la composición de activador, preferiblemente .8 % en peso a 38 % en peso, y más preferiblemente 2-24 % en peso, dependiendo del número g de grupos monopróticos polares y del peso molecular del compuesto polifuncional.

25 En las composiciones de activador de esta invención, el material de soporte es usualmente aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de la composición, la composición de activador contiene típicamente aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 60 % en peso de aluminio, dependiendo el peso molecular del compuesto polifuncional y la cantidad de aluminóxano en uso.

Procesos y componentes para la formación de composiciones de catalizador

30 Como se mencionó anteriormente respecto a la formación y manipulación de las composiciones de precursores de activador y las composiciones de activador, se prefiere que los componentes de catalizador así como las composiciones resultantes de catalizador sean manipuladas en un ambiente inerte, libre de humedad, libre de oxígeno, tal como argón, nitrógeno o helio, debido a la sensibilidad de los componentes del catalizador y composiciones del catalizador, frente a la humedad y el oxígeno.

35 Las composiciones de catalizador son formadas poniendo en contacto una composición de activador de esta invención y un compuesto o complejo de catalizador, de un metal de transición, metal lantánido, o metal actínido, en un solvente inerte. Normalmente, la composición de activador y el compuesto o complejo de catalizador, son combinados en un solvente inerte y son agitados. No se requiere calentamiento ni enfriamiento de la reacción. Típicamente, la relación molar de aluminio en la composición de activador al metal de transición está en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 105:1, preferiblemente aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1000:1, more preferiblemente aproximadamente 50:1 a aproximadamente 300:1.

45 Los componentes usados en la formación de las composiciones de catalizador incluyen un solvente inerte, una composición de activador de esta invención, y un compuesto o complejo de catalizador de un metal de transición, metal lantánido, o metal actínido. Los solventes inertes son como los descritos anteriormente para la formación de las composiciones de precursores de activador y las composiciones de activador. Las composiciones de activador son como se describió anteriormente. Los compuestos y complejos de catalizador de un metal de transición, metal lantánido o metal actínido, son descritos como sigue.

50 Las composiciones de activador de esta invención son tan efectivas como cocatalizadores, que pueden ser usadas con cualquier compuesto conocido de catalizador de metal de transición, en el cual el metal de transición del mismo es un metal del Grupo 3 a 10 de transición de la Tabla Periódica, así como con cualquier compuesto conocido de catalizador de un metal de la serie de los lantánidos o actínidos. La Tabla Periódica a la que se hace referencia en esta memoria es la que aparece en la página 27 de la entrega de 4 de febrero de 1985 del Chemical & Engineering News. Los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica fueron conocidos anteriormente como Grupos IIIB a VIIB. Los compuestos adecuados de catalizador pueden ser descritos también como compuestos metálicos del bloque d y f. Véase por ejemplo la tabla periódica que aparece en la página 225 de Moeller, et al., Chemistry, segunda edición, Academic Press, derechos de autor 1984. En cuanto se refiere al constituyente de metal, se prefieren compuestos

de Fe, Co, Ni, Pd, y V. Se prefieren más compuestos de los metales de los Grupos 4-6 (Grupos IVB a VIB; Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, y W), y se prefieren al máximo los metales del Grupo 4 (Grupo IVB), especialmente titanio, zirconio, o hafnio.

5 Así, los compuestos de catalizador de metal de transición usados en esta invención pueden ser uno o más de cualquier compuesto catalizador Ziegler-Natta, cualquier metaloceno, cualquier compuesto de geometría restringida, cualquier complejo de metal de transición tardío, o cualquier otro compuesto o complejo de metal de transición reportado en la literatura o de otra manera conocido generalmente en la técnica, por ser un compuesto catalizador efectivo cuando es activado de manera adecuada, incluyendo mezclas de por lo menos dos tipos diferentes de tales compuestos o complejos de metales de transición, tales como por ejemplo una mezcla de un metaloceno y un compuesto catalizador Ziegler-Natta de polimerización de olefina.

Entre los compuestos de metal de transición de los metales de los Grupos 3, 4, 5, y 6 (Grupos IIIB, IVB, VB, y VIB) que pueden ser usados como el componente de metal de transición de las composiciones de catalizador de y usados en esta invención, están los compuestos de tales metales como escandio, titanio, zirconio, hafnio, cerio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno, torio y uranio, denominados frecuentemente como catalizadores tipo Ziegler-Natta para polimerización de olefina. Los compuestos preferidos de este tipo pueden ser representados por la fórmula $MX_n(OR)_m$ en la cual M representa el átomo de metal de transición o un catión de átomo de metal de transición que contiene uno o dos átomos de oxígeno, tales como vanadilo, zirconilo, o uranilo, X representa un átomo de halógeno, o representa un grupo hidrocarbiloxi que tiene hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, preferiblemente hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, y más preferiblemente alquilo hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, tales como un grupo alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, o aralquilo, y n y m son enteros positivos excepto que uno de ellos (pero no ambos) puede ser cero, y donde $n + m$ es el estado de valencia del metal de transición. Son ilustrativos de algunos de los compuestos de metal de transición que pueden ser usados, por ejemplo dibromuro de titanio, tribromuro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de titanio, trifluoruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, diioduro de titanio, triioduro de titanio, tetrayoduro de titanio, dibromuro de zirconio, tribromuro de zirconio, tetrabromuro de zirconio, dicloruro de zirconio, tricloruro de zirconio, tetracloruro de zirconio, tetrafluoruro de zirconio, tetrayoduro de zirconio, tetrafluoruro de hafnio, tetracloruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio, tetrayoduro de hafnio, tricloruro de hafnio, tribromuro de hafnio, triioduro de hafnio, dicloruro de vanadio, tricloruro de vanadio, tetracloruro de vanadio, tetrabromuro de vanadio, tribromuro de vanadio, dibromuro de vanadio, trifluoruro de vanadio, tetrafluoruro de vanadio, pentafluoruro de vanadio, diioduro de vanadio, triioduro de vanadio, tetrayoduro de vanadio, cloruro de vanadilo, bromuro de vanadilo, pentabromuro de niobio, pentacloruro de niobio, pentafluoruro de niobio, pentabromuro de tantalio, pentacloruro de tantalio, pentafluoruro de tantalio, bromuro cromoso, bromuro crómico, cloruro cromoso, cloruro crómico, fluoruro cromoso, fluoruro crómico, dibromuro de molibdeno, tribromuro de molibdeno, tetrabromuro de molibdeno, dicloruro de molibdeno, tricloruro de molibdeno, tetracloruro de molibdeno, pentacloruro de molibdeno, hexafluoruro de molibdeno, tricloruro de lantano, fluoruro ceroso, cloruro ceroso, bromuro ceroso, yoduro ceroso, fluoruro cérico, tricloruro de uranio, tetracloruro de uranio, tribromuro de uranio, tetrabromuro de uranio, tetracloruro de torio, tetrabromuro de torio, y similares. entre los hidrocarbiloxydes y haluros/hidrocarbiloxydes mixtos de los metales de transición están $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OCH_3)Br_3$, $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(OC_4H_9)Br_3$, $Ti(OC_2H_5)_3$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(O-iso-C_3H_7)_3Cl$, $Ti(O-iso-C_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(O-iso-C_3H_7)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(O-p-CH_3C_6H_4)Cl_3$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})Cl_3$, $Ti(O-ciclo-C_6H_{11})Cl_3$, $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$, $Ti(O-2-Etex)_4$, $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $Ti(OC_{17}H_{18})_2Br_2$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_5H_{11})_4$, $ZrCl(OC_2H_5)_3$, $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$, $ZrCl_3(OC_2H_5)$, $ZrCl(OC_4H_9)_3$, $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$, $ZrCl_3(OC_4H_9)$, $Hf(OC_4H_9)_4$, $Hf(OC_4H_9)_3Cl$, $VO(OC_2H_5)_3$, $VOCl(OCH_3)_2$, $VOCl(OC_2H_5)_2$, $VOCl(OC_3H_7)_2$, $VOCl(O-iso-C_3H_7)_2$, $VOCl_2(OCH_3)$, $VOCl_2(OC_2H_5)$, $VOCl_2(OC_3H_7)$, $VOCl_2(O-iso-C_3H_7)$, $VOBr(OCH_3)_2$, $VOBr(OC_2H_5)_2$, $VOBr(O-iso-C_4H_9)_2$, $VOBr_2(OC_3H_7)$, $VOBr_2(O-iso-C_3H_7)$, $VOBr_2(OC_4H_9)$, $VOBr_2(C-iso-C_4H_9)$, $VOI(OCH_3)_2$, $VOI(OC_2H_5)_2$, $VOI_2(OCH_3)$, $VOI_2(O-ciclo-C_3H_5)$, $VOI_2(OC_5H_{11})$, $VOI_2(O-ciclo-C_6H_{11})$, $Cr(O-iso-C_4H_9)_3$, $Mo(OC_2H_5)_3$, y similares. Pueden usarse también sales de ácidos carboxílicos y varios quelatos de los metales de transición, pero en general son menos preferidos. Unos pocos ejemplos no limitantes de tales sales y quelatos incluyen acetato de zirconilo, butirato de uranilo, acetato de cromo, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (II), 2-etilhexanoato de titanio (IV), óxido de bis(2,4-pentanodionato)titanio, dicloruro de bis(2,4-pentanodionato)titanio, dibutóxido de bis(2,4-pentanodionato)titanio, acetilacetato de vanadilo, acetilacetato de cromo, acetilacetato de niobio, acetilacetato de zirconilo, octilacetato de cromo, y similares. También pueden usarse alquilos de metal de transición tales como tetrametil titanio, tricloruro de metil titanio, tetraetil zirconio, tetrafenil titanio, y similares.

55 Son compuestos preferidos de metal de transición de los compuestos bien conocidos de catalizador Ziegler-Natta, aquellos de los metales del Grupo 4 (Grupo IVB), incluyendo los alcóxidos, haluros, y compuestos mixtos de haluro/alcóxido. Son más preferidos $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, y $TiCl_3$, teniendo máxima preferencia $TiCl_4$. Tales compuestos más preferidos pueden ser usados en forma de quelato, con objeto de facilitar la solubilidad. Los catalizadores adecuados en forma de quelato de este tipo son bien conocidos y están reportados en la literatura.

Los metallocenos son otra clase amplia de compuestos catalizadores de polimerización de olefinas, con los cuales pueden usarse las composiciones de activador de esta invención, en la formación de novedosos catalizadores altamente efectivos de esta invención. Como se usa en esta memoria, el término "metalloceno" incluye derivados de metal, que contienen por lo menos un fragmento ciclopentadienilo. Los metallocenos adecuados son bien conocidos en la técnica e incluyen los metallocenos de los Grupos 3, 4, 5, 6 (Grupos IIIB, IVB, VB, y VIB), metales lantánidos y actínidos, por ejemplo, los metallocenos que se describen en los documentos de patente de EEUU números ,864,843; 2,983,740; 4,665,046; 4,874,880; 4,892,851; 4,931,417; 4,952,713; 5,017,714; 5,026,798; 5,036,034; 5,064,802; 5,081,231; 5,145,819; 5,162,278; 5,245,019; 5,268,495; 5,276,208; 5,304,523; 5,324,800; 5,329,031; 5,329,033; 5,330,948, 5,347,025; 5,347,026; y 5,347,752, cuyas enseñanzas respecto a tales metallocenos se incorporan en esta memoria como referencia.

Las estructuras de metalloceno en esta especificación deben ser interpretadas ampliamente, e incluyen estructuras que contienen 1, 2, 3 o 4 anillos Cp o Cp sustituidos. así, los metallocenos adecuados para uso en esta invención pueden ser representados por la fórmula (I):



en la que Cp, independientemente en cada caso, es un grupo que contiene fragmento ciclopentadienilo, el cual tiene típicamente en el intervalo de 5 a aproximadamente 24 átomos de carbono; B es un grupo puente o grupo *ansa* que enlaza dos grupos Cp juntos o alternativamente porta un grupo alterno de coordinación, tal como alquilaminosililalquilo, sililamido, alcoxi, siloxi, aminosililalquilo, o grupos análogos monodentados con heteroátomo, que donan electrones; M es un átomo de metal de los bloques d o f; cada X y cada Y es, independientemente, un grupo que está enlazado al átomo de metal de los bloques d o f; a es 0 o 1; b es un entero completo de 1 a 3 (preferiblemente 2); c es por lo menos 2; d es 0 o 1. La suma de b, c, y d es suficiente para formar un compuesto estable, y frecuentemente es el número de coordinación del átomo de metal de los bloques d o f.

Cp es, independientemente, un grupo ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o relacionado que puede formar enlaces π con el metal, o un derivado de ellos sustituido con hidrocarbilo, -halo, -halohidrocarbilo, -hidrocarbilmetaloides, y/o -halohidrocarbilmetaloides. Cp contiene típicamente hasta 75 átomos diferentes de hidrógeno. B, si está presente, es típicamente un puente silileno (-SiR₂-), -benzo (C₆H₄<), -benzo sustituido, -metileno (-CH₂-), -metileno sustituido, -etileno (-CH₂CH₂-), o -etileno sustituido. M es preferiblemente un átomo de metal de los Grupos 4-6, y con máxima preferencia es un átomo de metal del Grupo 4 (Grupo IVB), especialmente hafnio, y más especialmente zirconio. X puede ser un sustituyente divalente tal como un grupo alquilideno, un grupo hidrocarbilo ciclometalizado, o cualquier otro ligando divalente que forma quelatos, dos ubicaciones de los cuales tienen enlace simple con M para formar un fragmento cíclico que incluye M como miembro. Cada X, y si está presente Y, puede ser, independientemente en cada caso, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo (alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, aralquilo, etc.), hidrocarbilo, (alcoxi, ariloxi, etc.) siloxi, amino o amino sustituido, hidruro, aciloxi, triflato, y grupos univalentes similares que forman metallocenos estables. La suma de b, c, y d es un número entero, y frecuentemente es de 3-5. Cuando M es un metal del Grupo 4 (Grupo IVB) o un metal actínido, y b es 2, la suma de c y d es 2, en la que c es por lo menos 1. Cuando M es un metal del Grupo 3 (Grupo IIIB) o lantánido, y b es 2, c es 1 y d es cero. Cuando M es un metal del Grupo 5 (Grupo VB), y b es 2, la suma de c y d es 3, en la que c es por lo menos 2.

También son útiles en esta invención los compuestos análogos a aquellos de la fórmula (I) en la que uno o más de los grupos Cp son reemplazados por grupos cíclicos insaturados cargados, isoelectrónicos con Cp, tales como borabenceno o borabenceno sustituido, azaborol o azaborol sustituido, y diferentes otros análogos isoelectrónicos con Cp. Véase por ejemplo Krishnamurti, et al., documentos de patente de EEUU números 5,554,775 y 5,756,611.

En un grupo preferido de metallocenos, b es 2, es decir, en la molécula hay dos grupos que contienen fragmento de ciclopentadienilo, y estos dos grupos pueden ser el mismo o pueden ser diferentes uno de otro.

Otro subgrupo de metallocenos útiles que pueden ser usados en la práctica de esta invención son los metallocenos del tipo descrito en el documento WO 98/32776 publicado el 30 de julio de 1998. Estos metallocenos se caracterizan porque uno o más grupos ciclopentadienilo en el metalloceno están sustituidos por uno o más grupos poliatómicos unidos vía un átomo N, O, S, o P o por un enlace doble carbono a carbono. Los ejemplos de tales sustituyentes sobre el anillo ciclopentadienilo incluyen -OR, -SR, -NR₂, -CH=, -CR=, y -PR₂, en las que R puede ser el mismo o diferente y es un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₆ sustituido o no sustituido, un grupo hidrocarbilsililo tri-C₁-C₈, un grupo hidrocarbilo oxisililo tri-C₁-C₈, un grupo mixto hidrocarbilo C₁-C₈ e hidrocarbilo oxisililo C₁-C₈, un grupo hidrocarbilo germilo tri-C₁-C₈, un grupo hidrocarbilo xigermilo tri-C₁-C₈, o un grupo mixto hidrocarbilo C₁-C₈ e hidrocarbilo xigermilo C₁-C₈.

Los ejemplos de metallocenos a los cuales es aplicable esta invención incluyen compuestos tales como:

dimetil bis(ciclopentadienil)zirconio;

dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio;

- monometilmonocloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio;
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio;
 difluoruro de bis(ciclopentadienil)titanio;
 tri-(2-etilhexanoate) de ciclopentadienilzirconio;
- 5 hidrogenocloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio;
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio;
 dicloruro racémico y meso de dimetilsilanileno-bis(metilciclopentadienil)hafnio;
 dicloruro racémico de dimetilsilanileno-bis(indenil)hafnio;
 dicloruro racémico de etilen-bis(indenil)zirconio;
- 10 tricloruro de (η^5 -indenil)hafnio;
 tricloruro de (η^5 -C5Me5)hafnio;
 dicloruro racémico de dimetilsilanileno-bis(indenil)torio;
 dicloruro racémico de dimetilsilanileno-bis(4,7-dimetil-1-indenil)zirconio;
 dicloruro racémico de dimetil-silanileno-bis(indenil)uranio;
- 15 dicloruro racémico de dimetilsilanileno-bis(2,3,5-trimetil-1-ciclopentadienil)zirconio;
 dicloruro racémico de dimetil-silanileno(3-metilenpentadienil)hafnio;
 dicloruro racémico de dimetilsilanileno-bis(1-(2-metil-4-etil)indenil) zirconio;
 dicloruro racémico de dimetilsilanileno-bis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-l-indenil) zirconio;
 dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)torio;
- 20 dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)uranio;
 dicloruro de (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio;
 dicloruro de (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silano cromo;
 dicloruro de (tert-butilamido)dimetil(- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio;
 (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanometiltitanio bromuroide;
- 25 dicloruro de (tert-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiluranio;
 dicloruro de (tert-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio;
 dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilcerio;
 dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio;
 dicloruro de (etilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilentitanio;
- 30 cloruro de (tert-butilamido)dibencil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanobencilvanadio;
 dicloruro de (bencilamido)dimetil(indenil)silanotitanio;
 cloruro de (fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanobenciltitanio;
 dimetil rac-dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio;
 dimetil rac-etilenbis(1-indenil)zirconio;
- 35 dimetil bis(metilciclopentadienil)titanio;

- dimetil bis(metilciclopentadienil)zirconio;
 dimetil bis(n-butilciclopentadienil)zirconio;
 dimetil bis(dimetilciclopentadienil)zirconio;
 dimetil bis(dietilciclopentadienil)zirconio;
- 5 dimetil bis(metil-n-butilciclopentadienil)zirconio;
 dimetil bis(n-propilciclopentadienil)zirconio;
 dimetil bis(2-propilciclopentadienil)zirconio;
 dimetil bis(metiletilciclopentadienil)zirconio;
 dimetil bis(indenil)zirconio;
- 10 dimetil bis(metilindenil)zirconio;
 dimetil dimetilsililenobis(indenil)zirconio;
 dimetil dimetilsililenobis(2-metilindenil)zirconio;
 dimetil dimetilsililenobis(2-etilindenil)zirconio;
 dimetil dimetilsililenobis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio;
- 15 dimetil 1,2-etilenbis(indenil)zirconio;
 dimetil 1,2-etilenbis(metilindenil)zirconio;
 dimetil 2,2-propilidenbis(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio;
 dimetil dimetilsililenobis(6-fenilindenil)zirconio;
 metil bis(metilindenil)zirconio bencilo;
- 20 dimetil etilenbis[2-(tert-butildimetilsiloxi)-1 -indenil] zirconio;
 metil dimetilsililenobis(indenil)clorozirconio;
 dimetil 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)1-hexeno zirconio;
 dimetil dimetilsililenobis(2-metilindenil)hafnio;
 dimetil dimetilsililenobis(2-etilindenil)hafnio;
- 25 dimetil dimetilsililenobis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio;
 dimetil 2,2-propilidenbis(ciclopentadienil)(fluorenil)hafnio;
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(vinil)silano zirconio,
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(prop-2-enil)silano zirconio,
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(but-3-enil)silano zirconio,
- 30 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(hex-5-enil)silano zirconio,
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(oct-7-enil)silano zirconio,
 dimetil (ciclopentadienil)(1-alilindenil) zirconio,
 dimetil bis(1-alilindenil)zirconio,
 dimetil (9-(prop-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio,
- 35 dimetil (9-(prop-2-enil)fluorenil)(pentametilciclopentadienil)zirconio,

- dimetil bis(9-(prop-2-enil)fluorenil) zirconio,
 dimetil (9-(ciclopent-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio,
 dimetil bis(9-(ciclopent-2-enil)(fluorenil)zirconio,
 dimetil 5-(2-metilciclopentadienil)-5(9-fluorenil)-1-hexeno zirconio,
 5 dimetil 1 -(9-fluorenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(but-3-enil)-1-(metil)metano zirconio,
 dimetil 5-(fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-1-hexeno hafnio,
 dimetil (9-fluorenil)(1-alilindenil)dimetilsilano zirconio,
 dimetil 1-(2,7-di(alpha-metilvinil)(9-fluorenil)-1-(ciclopentadienil)-1,1-dimetilmetano zirconio,
 dimetil 1-(2,7-di(ciclohex-1-enil)(9-fluorenil))-1-(ciclopentadienil)-1,1-metano zirconio,
 10 dimetil 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)-1-hexeno titanio,
 dimetil 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)1-hexeno titanio,
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(vinil)silano titanio,
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(prop-2-enil)silano titanio,
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(but-3-enil)silano titanio,
 15 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(hex-5-enil)silano titanio,
 dimetil bis(9-fluorenil)(metil)(oct-7-enil)silano titanio,
 dimetil (ciclopentadienil)(1-alilindenil)titanio,
 dimetil bis(1-alilindenil)titanio,
 dimetil (9-(prop-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)hafnio,
 20 dimetil (9-(prop-2-enil)fluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio,
 dimetil bis(9-(prop-2-enil)fluorenil) hafnio,
 dimetil (9-(ciclopent-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil) hafnio,
 dimetil bis(9-(ciclopent-2-enil)(fluorenil)hafnio,
 dimetil 5-(2-metilciclopentadienil)-5(9-fluorenil)-1-hexeno hafnio,
 25 dimetil 5-(fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-1-octene hafnio,
 dimetil (9-fluorenil)(1-alilindenil)dimetilsilano hafnio dimetilo.
 (tert-butilamido)dimetil(tetrametilciclopentadienil)silano titanio (1,3-pentadieno);
 dimetil (ciclopentadienil)(9-fluorenil)difenilmetano zirconio;
 dimetil (ciclopentadienil)(9-fluorenil)difenilmetano hafnio;
 30 dimetil dimetilsilanileno-bis(indenil) torio;
 dimetil dimetilsilanileno-bis(4,7-dimetil-1-indenil) zirconio;
 dimetil dimetilsilanileno-bis(indenil) uranio;
 dimetil dimetilsilanileno-bis(2-metil-4-etil-1-indenil)zirconio;
 dimetil dimetilsilanileno-bis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio;
 35 dimetil (tert-butilamido)dimetil(tetrametil-η5-ciclopentadienil)silano titanio;

dimetil (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano cromo;

dimetil (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano titanio;

dimetil (fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano titanio; y

[dimetilsilanodiilbis(indenil)] escandio metilo.

- 5 En muchos casos, los metalocenos tales como son denominados anteriormente, existirán como mezclas racémicas, pero pueden usarse formas enantioméricas puras o mezclas enriquecidas en una forma enantiomérica dada.

Otros compuestos organometálicos catalíticos con los cuales pueden usarse las composiciones de activador de esta invención, para la formación de los novedosos catalizadores de esta invención son los catalizadores de metal de transición tardío descritos, por ejemplo, en los documentos de patente de EEUU 5,516,739 de Barborak, et al.;
 10 5,561,216 de Barborak, et al.; 5,866,663 de Brookhart, et al; 5,880,241 de Brookhart, et al; y 6,114,483 a Coughlin, et al. tales catalizadores son denominados algunas veces colectivamente en esta memoria como "un compuesto o complejo catalizador de metal de transición tardío tipo Brookhart".

Otros compuestos de catalizador y complejos de catalizador de metal de transición que pueden ser usados en la práctica de esta invención incluyen complejos catfluoro níquel, paladio, hierro, y cobalto que contienen ligandos de diimina y bisoxazolina tales como los descritos en Johnson et al. WO 96/23010; catalizadores de paladio y níquel que contienen ligandos seleccionados bidentados que contienen fósforo, tales como los descritos en EP 381,495; complejos catfluoro de níquel y paladio a base de α -diimina tales como los descritos por Johnson et al. en J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414, véase también Brown et al. WO 97/17380; complejos de níquel tales como los descritos por Johnson et al. en el documento de EEUU 5,714,556; sistemas catalíticos de cobalto (III) ciclopentadienilo tales como los descritos por Schmidt et al. en J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1443, y por Brookhart et al. en Macromolecules, 1995, 28, 5378; anfluoro fósforo, donadores de oxígeno ligados a níquel (II) tales como los descritos por Klabunde en los documentos de EEUU 4,716,205, 4,906,754, 5,030,606, y 5,175,326; complejos de metal de transición de los Grupos 8-10 (Grupo VIII B) coordinados con un ligando bidentado tal como se describe en el documento WO 98/40374; complejos de metales de transición con ligandos bidentados que contienen fragmentos de piridina o quinolina tales como los descritos en el documento de EEUU 5,637,660; trihaluros de metal de transición del Grupo 4 (Grupo IV B) sustituidos con quinoloxi o piridinoxil tales como los descritos en el documento de patente de EEUU 6,020,493; complejos de níquel tales como los descritos por complejos de bis(ilido) níquel tales como los descritos por Starzewski et al. en Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1987, 26, 63, y documento de patente de EEUU 4,691,036; ligandos donadores neutros de N, O, P, o S en combinación con un compuesto de níquel (0) y un ácido tal como se describe en el documento WO 97/02298; catalizadores de níquel aminobis(imino)fosforano tales como los descritos por Fink et al. en el documento de patente de EEUU 4,724,273.

Los ejemplos ilustrativos, no limitantes de diferentes tipos de compuestos de metal de transición que pueden ser empleados, incluyen los siguientes:

cloruro 2,6-bis-[1-(1-metilfenilimino)etil]piridina hierro[II];

35 cloruro 2,6-bis[1-(1-etilfenilimino)etil]piridina hierro[II];

cloruro 2,6-bis[-(1-isopropilfenilimino)etil]piridina hierro[II];

cloruro 2,6-bis-(1-(2-metilfenilimino)etil)piridina hierro(II);

N,N'-di(trimetilsilil)benzamidinato cobre (II);

complejos tridentados de base de Schiff de cobalto e hierro descritos por Mashima en Shokubai 1999, vol. 41, p. 58;

40 compuestos de níquel del tipo descrito en el documento de patente de EEUU 5,880,323;

níquel(II) acetilacetato;

bis(acetonitrilo)dicloro paladio(II);

bis(acetonitrilo)bis(tetrafluoroborato)paladio(II);

(2,2'-bipiridina)dicloro paladio(II);

45 bis(ciclooctadienil)níquel(0);

paladio(II) acetilacetato;

complejos de bis(salicilaldiminato) del tipo descrito por Matsui et. al. en Chemistry Letters 2000, pp. 554-555;

cobalto dioctoato;

cobaltoceno;

diyoduro de (ciclopentadienil)(trifenilfosfino)cobalto(II); y

- 5 compuestos de níquel del tipo descrito en el documento JP 09-272709.

Los compuestos preferidos de metal de transición que pueden ser usados en la formación de composiciones de catalizador de esta invención, son compuestos de metal de transición que pueden ser representados por la fórmula:



10 en la que M es un metal de transición de los Grupos 4 a 8 (Grupos IVB a VIIB) incluyendo la serie de lantánidos y serie de actínidos, y preferiblemente de Grupos 4 a 6 (Grupos IVB a VIB), de la Tabla Periódica, y Y independientemente, es un haluro o pseudohaluro, n es la valencia de M, y m es un entero de 0 a n-1. De los pseudohaluros, se prefieren los grupos de los alcóxidos o oxihaluros. Pseudohaluros, que es un término de la

15 técnica, se refiere a fragmentos anfluoro que como aniones tipo sal que son no halogenuros. Ejemplos no limitantes de grupos pseudohaluro adecuados son grupos oxihaluro, grupos hidrocarbiloxi (grupos -OR tales como alcoxi, ariloxi, cicloalcoxi, arilalcoxi, etc.), grupos amido (-NR₂), grupos hidrocarbilitio (grupos -SR), y similares. Tienen máxima preferencia los compuestos de la fórmula anterior, en los que M es un metal del Grupo 4 (Grupo IVB). Los ejemplos no limitantes de compuestos adecuados de metal de transición incluyen, por ejemplo, haluros y oxihaluros

20 de metal de transición tales como dibromuro de titanio, tribromuro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de titanio, trifluoruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, diyoduro de titanio, tetrayoduro de titanio, dibromuro de zirconio, tribromuro de zirconio, tetrabromuro de zirconio, dicloruro de zirconio, tricloruro de zirconio, tetracloruro de zirconio, tetrafluoruro de zirconio, tetrayoduro de zirconio, tetrafluoruro de hafnio, tetracloruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio, tetrayoduro de hafnio, tricloruro de hafnio, tribromuro de hafnio, triyoduro de hafnio, oxiclururo de hafnio, dicloruro de vanadio, tricloruro de vanadio, tetracloruro de vanadio, trifluoruro de vanadio, tetrafluoruro de vanadio, pentafluoruro de vanadio, triyoduro de vanadio, oxitricloruro de vanadio, oxitribromuro de vanadio, pentabromuro de niobio, pentacloruro de niobio, pentafluoruro de niobio, pentabromuro de tantalio, pentacloruro de tantalio, pentafluoruro de tantalio, bromuro ceroso, bromuro crómico, cloruro ceroso, cloruro crómico, fluoruro ceroso, fluoruro crómico, dibromuro de molibdeno, tribromuro de molibdeno, tetrabromuro de molibdeno, dicloruro de molibdeno, tricloruro de molibdeno, tetracloruro de molibdeno, pentacloruro de molibdeno, hexafluoruro de molibdeno, tricloruro de lantano, fluoruro ceroso, cloruro ceroso, bromuro ceroso, yoduro ceroso, fluoruro cérico, tricloruro de uranio, tetracloruro de uranio, tribromuro de uranio, tetrabromuro de uranio, tetracloruro de torio, tetrabromuro de torio, y similares. entre los alcóxidos y haluros/alcóxidos mixtos de los metales de transición adecuados están Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O-iso-C₃H₇)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(O-iso-C₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₁₇H₁₈)₂Br₂, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(OC₄H₉)₄, Zr(OC₅H₁₁)₄, ZrCl₃(OC₂H₅), ZrCl(OC₄H₉)₃, Hf(OC₄H₉)₄, Hf(OC₄H₉)₃Cl, VO(OC₂H₅)₃, Cr(O-iso-C₄H₉)₃, Mo(OC₂H₅)₃, y similares. Otros compuestos de metal de transición que pueden ser usados incluyen amidas tales como Ti(NMe₂)₄, Zr(NMe₂)₄, Ti(NEt₂)₄, Zr(NEt₂)₄, y Ti(NBu₂)₄; sales de ácido carboxílico tales como oxalato de titanio, acetato de cobalto, acetato de cromo, formiato de níquel, oxalato de talio, y formiato de uranio. Entre los

35 compuestos de metales de transición más preferidos están los haluros, oxihaluros, alcóxidos, y haluros-alcóxidos mixtos de los metales de los Grupos 4 a 6 (Grupos IVB a VIB), y más particularmente de los metales de los Grupos 4 y 5 (Grupos IVB y VB). Entre los compuestos de metal de transición especialmente preferidos están los haluros de metales trivalentes o tetravalentes del Grupo 4 (Grupo IVB), particularmente los cloruros, y los oxihaluros de vanadio, particularmente oxitricloruro de vanadio.

45 Polimerización y polímeros de esta invención

Las composiciones de catalizador son útiles en la producción de polímeros de olefina y especialmente polímeros de etileno, polímeros de propileno, copolímeros de etileno/α-olefina, polímeros y copolímeros de estireno y similares. En la conducción de las polimerizaciones los componentes de catalizador pueden estar en solución o en forma sólida. Cuando la composición de catalizador está en una solución, el solvente puede ser, donde sea aplicable, una gran

50 cantidad en exceso del monómero líquido olefínico. Típicamente, sin embargo, se usa un solvente inerte secundario, típicamente un solvente de hidrocarburo líquido parafínico o aromático, tal como heptano, isooctano, decano, tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, o mezclas de hidrocarburos líquidos parafínicos y/o hidrocarburos líquidos aromáticos.

Los polímeros pueden ser producidos mediante homopolimerización de olefinas, típicamente 1-olefinas (también conocidas como α-olefinas) tales como etileno, propileno, 1-butenos, estireno, o copolimerización de dos o más comonomeros que pueden formar copolímeros, por lo menos uno de los cuales es típicamente una 1-olefina. Los

5 otros monómeros usados en la formación de tales copolímeros pueden ser una o más 1-olefinas diferentes y/o una diolefina, y/o un monómero acetilénico. Las olefinas que pueden ser polimerizadas en presencia de las composiciones de catalizador de esta invención incluyen α -olefinas que tienen 2 a 20 átomos de carbono tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, y 1-octadeceno. Normalmente, los monómeros de hidrocarburos usados, tales como monómeros de 1-olefinas, diolefinas y/o acetileno, contendrán hasta aproximadamente 10 átomos de carbono por molécula. Los monómeros de 1-olefina preferidos para el uso en el proceso incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, y 1-octeno. Se prefiere particularmente el uso de las composiciones de catalizador de esta invención, en la polimerización de etileno, o propileno, o etileno y por lo menos una 1-olefina C₃-C₈ copolimerizable con etileno. Los monómeros de diolefina típica que pueden ser usados para formar terpolímeros con etileno y propileno incluyen butadieno, hexadieno, norbornadieno, e hidrocarburos de dieno copolimerizables similares. El 1-heptino y 1-octino son ilustrativos de monómeros acetilénicos adecuados que pueden ser usados.

15 Frecuentemente el monómero usado es un monómero de 1-alqueno con lo cual se prepara un homopolímero. En otros casos frecuentes, se usa una mezcla de un monómero de 1-alqueno, tal como etileno y por lo menos un monómero copolimerizable con él, con lo cual se produce un copolímero.

20 La polimerización de etileno o copolimerización con etileno y una α -olefina que tiene 3 a 10 átomos de carbono, puede ser ejecutada en fase gaseosa o líquida (por ejemplo, en un solvente, tal como tolueno, o heptano). La polimerización puede ser conducida a temperaturas convencionales (por ejemplo, 0° a 120°C.) y presiones (por ejemplo, ambiente a 50 kg/cm²) usando procedimientos convencionales como para regulaciones del peso molecular y similares.

25 Los catalizadores heterogéneos pueden ser usados en polimerizaciones conducidas en procedimientos de pasta líquida o como procesos en fase gaseosa. En este contexto, se entiende por "pasta líquida", que el catalizador en partículas es usado como una pasta líquida o dispersión en un medio de reacción líquido adecuado, que puede estar compuesto de uno o más solventes secundarios (por ejemplo, hidrocarburos líquidos alifáticos o aromáticos, etc.) o una cantidad en exceso del monómero líquido que va a ser polimerizado a granel. Hablando generalmente, estas polimerizaciones son conducidas a una o más temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 160°C y bajo condiciones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. Preferiblemente, las polimerizaciones conducidas en un medio líquido de reacción que contiene una pasta líquida o dispersión de un catalizador de esta invención, son conducidas a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 110°C. Los diluyentes líquidos típicos para tales procesos incluyen isobutano, pentano, isopentano, hexano, heptano, tolueno, y materiales similares. Típicamente, cuando se conducen polimerizaciones en fase gaseosa, se usan presiones superatmosféricas, y las reacciones son conducidas a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 160°C. Estas polimerizaciones en fase gaseosa pueden ser ejecutadas en un lecho agitado o fluidizado de catalizador, en un recipiente a presión adaptado para permitir la separación de partículas de producto, de los gases que no reaccionaron. Pueden introducirse, a temperatura controlada constante, etileno, comonómero, hidrógeno y un gas diluyente inerte tal como nitrógeno, o pueden recircularse para mantener las partículas a la temperatura deseada de reacción de polimerización. Puede añadirse un alquil aluminio tal como trietilaluminio, como un captor de agua, oxígeno y otras impurezas. En tales casos, el alquil aluminio es empleado preferiblemente como una solución en un solvente hidrocarburo líquido seco adecuado, tal como tolueno o xileno. 30 Convenientemente se usan concentraciones de tales soluciones, en el intervalo de aproximadamente 5 x 10⁻⁵ molar. Pero, si se desea, pueden usarse soluciones de mayores o menores concentraciones. El polímero producto puede ser retirado de manera continua o semicontinua, a una tasa que mantenga un inventario constante de producto en el reactor.

35 En general, las polimerizaciones y copolimerizaciones conducidas son llevadas a cabo usando una cantidad catalíticamente efectiva de una composición novedosa de catalizador de esta invención, cantidad que puede variar dependiendo de factores tales como el tipo de polimerización que se conduce, las condiciones usadas de polimerización, y el tipo de equipo de reacción en el cual es conducida la polimerización. En muchos casos, la cantidad usada del catalizador de esta invención será tal que suministre en el intervalo de aproximadamente 0.000001 a aproximadamente 0.01 por ciento en peso de metal de transición, lantánido, o actínido, sobre la base del peso del(los) monómero(s) que es(son) polimerizado(s).

45 La morfología de las composiciones de catalizador formadas con las composiciones de activador de esta invención, afecta la morfología de los polímeros producidos con estos catalizadores. Se ha hallado que un catalizador con un intervalo más estrecho de tamaño de partícula, da como resultado un ensuciamiento del reactor notablemente inferior, lo cual a su vez minimiza los paros de reactor para limpieza y mantenimiento. En los ejemplos abajo, las morfologías de la resina son indicadas por el grado de ensuciamiento del reactor de polimerización.

50 Después de la polimerización y desactivación del catalizador de una manera convencional, el polímero producto puede ser recuperado del reactor de polimerización, por cualquier medio adecuado. Cuando se conduce el proceso

con una pasta líquida o dispersión del catalizador en un medio líquido, típicamente el producto es recuperado mediante una técnica física de separación (por ejemplo, decantación, etc.). Usualmente el polímero recuperado es lavado con uno o más solventes adecuadamente volátiles, para retirar solvente residual de polimerización u otras impurezas, y es luego secado, típicamente bajo presión reducida con o sin suministro de calor. Cuando se conduce el proceso como una polimerización en fase gaseosa, después del retiro del reactor en fase gaseosa, típicamente el producto es liberado de monómero residual mediante una purga de nitrógeno, y puede ser usado posiblemente sin adicionales desactivación del catalizador o retiro del catalizador.

Cuando se preparan polímeros de acuerdo con esta invención, pueden usarse condiciones para la preparación de tipos unimodal o multimodal de polímero. Por ejemplo, pueden usarse mezclas de catalizadores de esta invención, formadas de dos o más metalocenos diferentes, que tienen diferentes constantes de tasa de propagación y terminación para polimerizaciones de etileno, en la preparación de polímeros que tienen distribuciones amplias de peso molecular del tipo multimodal. Como se aludió anteriormente, la morfología del catalizador afecta la morfología de los polímeros producidos, como se evidencia por el grado de ensuciamiento del reactor.

Los polímeros producidos mediante esta invención son moldeados hasta artículos de manufactura.

Las operaciones precedentes descritas en esta memoria son conducidas bajo atmósferas inertes convencionales, usando materiales adecuadamente anhidros.

Los siguientes Ejemplos ilustran la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que no se pretende que la invención, como se describe en detalle en esta memoria y se cita en las reivindicaciones, esté limitada por los detalles de los siguientes Ejemplos.

20 **Ejemplo 1**

Agente de enlace dietilzinc (DEZ)

Preparación del activador

En una caja seca con una atmósfera de N₂, se formó pasta líquida de gel de sílice (5 g, calcinados a 140°C por 2 horas, P-10, Fuji Silysia Chemical Ltd.) en tolueno (37 g). Bajo agitación se añadió lentamente 12 % en peso de dietilzinc en tolueno (DEZ, 10.71 g, producto de Albemarle Corporation). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 minutos. A esta mezcla se añadió 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benceno (ETHANOX 330, 12.256 g, solución al 20 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Se permitió la agitación de esta mezcla a temperatura ambiente por 1 hora, después de lo cual se añadió a la mezcla, mientras se agitaba, metilaluminoxano (MAO, 13.197 g, solución al 30 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Una vez estuvo completa la adición de MAO, se permitió la reacción de la mezcla a temperatura ambiente por 30 minutos. Luego se calentó la pasta líquida de mezcla a 120°C por 4 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, la pasta líquida de mezcla de activador puede reaccionar in situ con precursor de catalizador de complejo de metal, para preparar el catalizador soportado final. O el activador puede ser aislado mediante filtración, lavado con tolueno e isohexano, y secado bajo vacío.

35 Preparación del catalizador

El activador aislado anteriormente (8.15 g) fue convertido nuevamente en pasta líquida en tolueno (61 g). A la pasta líquida de activador se añadió 25 % en peso de solución en tolueno de dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil) zirconio (603 mg, producto de Albemarle Corporation). Después de la adición, se agitó la mezcla a temperatura ambiente por 2 horas. Se filtró luego el sólido blanco pálido. Se lavó dos veces el sólido sobre el filtro con tolueno (10 g) y tres veces con isohexano (10 g), y luego se secó bajo vacío por 1 hora a temperatura ambiente. Se obtuvo un polvo sólido blanco pálido (8.32 g). Análisis elemental del polvo seco por ICP: Al 15.60 % en peso; Zr 0.40 % en peso, Zn 0.44 % en peso. En la Tabla 1 se suministran resultados del catalizador de copolimerización de etileno/1-hexeno.

Ejemplo 2

45 Agente de enlace butileilmagnesio (BEM)

Preparación del activador

En una caja seca con una atmósfera de N₂, se preparó pasta líquida de gel de sílice (5 g, calcinados a 140°C por 2 horas, P-10, Fuji Silysia Chemical Ltd.) en tolueno (37 g). Bajo agitación se añadió lentamente 21.5 % en peso de butileilmagnesio en isohexano (BEM, 5.24 g, producto de Albemarle Corporation). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 minutos. A esta mezcla se añadió 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benceno (ETHANOX 330, 12.256 g, solución al 20 % en peso en tolueno, producto de Albemarle

Corporation). Se permitió la agitación de esta mezcla a temperatura ambiente por 1 hora, después de lo cual se añadió a la mezcla, mientras se agitaba, metilaluminoxano (MAO, 13.197 g, solución al 30 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Una vez estuvo completa la adición de MAO, se permitió la reacción de la mezcla a temperatura ambiente por 30 minutos. Luego se calentó la pasta líquida de mezcla a 120°C por 4 horas.

5 Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, la pasta líquida de mezcla de activador puede reaccionar in situ con precursor de catalizador de complejo de metal, para preparar el catalizador soportado final. O el activador puede ser aislado mediante filtración, lavado con tolueno e isohexano, y secado bajo vacío.

Preparación del catalizador

10 El activador aislado anteriormente (7.53 g) fue convertido nuevamente en pasta líquida en tolueno (55 g). A la pasta líquida de activador se añadió 25 % en peso de solución en tolueno de dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil) zirconio (557 mg, producto de Albemarle Corporation). Después de la adición, se agitó la mezcla a temperatura ambiente por 2 horas. Se filtró luego el sólido amarillo. Se lavó dos veces el sólido sobre el filtro con tolueno (10 g) y tres veces con isohexano (10 g), y luego se secó bajo vacío por 1 hora a temperatura ambiente. se obtuvo un polvo sólido amarillo (7.64 g). Análisis elemental del polvo seco por ICP: Al 14.14 % en peso; Zr 0.39 % en peso; Mg 2.29 % en peso. En la Tabla 1 se suministran resultados del catalizador de copolimerización de etileno/1-hexeno.

15

Ejemplo 3

Agentes de enlace butiletilmagnesio (BEM) y trimetilaluminio (TMA)

Preparación del activador

20 En una caja seca con una atmósfera de N₂, se formó pasta líquida de gel de sílice (5 g, calcinados a 140°C por 2 horas, P-10, Fuji Silysia Chemical Ltd.) en tolueno (37 g). Bajo agitación se añadió lentamente 12 % en peso de trimetilaluminio en tolueno (TMA, 3.06 g, producto de Albemarle Corporation). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 minutos. Luego a la pasta líquida de mezcla se añadió lentamente 21.5 % en peso de butiletilmagnesio en isohexano (BEM, 2.62 g, producto de Albemarle Corporation). Se agitó la mezcla a temperatura ambiente por otros 30 minutos. A esta mezcla se añadió 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)benzeno (ETHANOX 330, 12.256 g, solución al 20 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Se permitió la agitación de esta mezcla a temperatura ambiente por 1 hora, después de lo cual se añadió a la mezcla, mientras se agitaba, metilaluminoxano (MAO, 13.197 g, solución al 30 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Una vez estuvo completa la adición de MAO, se permitió la reacción de la mezcla a temperatura ambiente por 30 minutos. Luego se calentó la pasta líquida de mezcla a 120°C por 4 horas.

25 Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, la pasta líquida de mezcla de activador puede reaccionar in situ con precursor de catalizador de complejo de metal, para preparar el catalizador soportado final. O el activador puede ser aislado mediante filtración, lavado con tolueno e isohexano, y secado bajo vacío.

30

Preparación del catalizador

35 El activador aislado anteriormente (6.48 g) fue convertido nuevamente en pasta líquida en tolueno (52 g). A la pasta líquida de activador se añadió 25 % en peso de solución en tolueno de dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil) zirconio (483 mg, producto de Albemarle Corporation). Después de la adición, se agitó la mezcla a temperatura ambiente por 2 horas. Se filtró luego el sólido amarillo. Se lavó dos veces el sólido sobre el filtro con tolueno (10 g) y tres veces con isohexano (10 g), y luego se secó bajo vacío por 1 hora a temperatura ambiente. se obtuvo un polvo sólido amarillo (6.50 g). Análisis elemental del polvo por ICP: Al 15.21 % en peso; Zr 0.38 % en peso; Mg 1.22 % en peso. En la Tabla 1 se suministran resultados del catalizador de copolimerización de etileno/1-hexeno.

40

Ejemplo 4

Agente de enlace tetrakis(dimetilamino)titanio, [Ti(NMe₂)₄]

Preparación de activador

45 En una caja seca con una atmósfera de N₂, se mezcló gel de sílice (5.0 g, deshidratado a 150°C por 4 horas, ES767, PQ Corp.) con tolueno (75 g) y se calentó a 60°C bajo agitación. Se añadieron [Ti(NMe₂)₄] (1.0 g, Strem, como 50 % en peso en tolueno) y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)benzeno (ETHANOX 330, 1.2 g) seguido por agitación por 30 minutos después de cada adición. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se filtró. Se lavó el sólido recolectado con tolueno (2 x 25g), isohexano (2 x 25 g), y se secó bajo vacío (se aislaron 6.2 g). Algo del sólido (5.8 g) fue mezclado a continuación con tolueno (73 g) bajo agitación y calentado a 65°C bajo agitación. Se añadieron a la mezcla bajo agitación E330 (1.7 g) y metilaluminoxano (MAO, 13.4 g, solución al 30 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Una vez estuvo completa la adición de MAO, se permitió la

50

reacción de la mezcla a temperatura ambiente por 30 minutos, a 110°C por 4 horas, seguido por enfriamiento al ambiente.

Preparación del catalizador

5 A la anterior mezcla final de activador se añadió dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)zirconio (0.36 g de una solución al 25 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Se agitó la mezcla a temperatura ambiente por 2 horas y se filtró. El sólido recolectado fue lavado con tolueno (2 x 10 g), isohexano (3 x 10 g) y secado al vacío (9.7 g). Análisis elemental del polvo seco por ICP: Al 14.7 % en peso; Zr 0.18 % en peso; Ti 1.9 % en peso. En la Tabla 1 se suministran resultados del catalizador de copolimerización de etileno/1-hexeno.

Ejemplo 5

10 **Agente de enlace pentakis(dimetilamino)tantalio, [Ta(NMe₂)₅]**

Preparación del activador

15 En una caja seca con una atmósfera de N₂, se mezcló gel de sílice (5.0 g, deshidratados a 150°C por 4 hrs, ES767, PQ Corp.) con tolueno (92 g) y se calentó a 60°C bajo agitación. Se añadieron [Ta(NMe₂)₅] (1.8 g, Strem, como 50 % en peso en tolueno) y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-benceno (ETHANOX 330, 1.5 g), seguido por agitación por 30 minutos después de cada adición. La mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y filtrada. El sólido recolectado fue lavado con tolueno (2 x 25g), isohexano (3 x 25 g), y secado bajo vacío (se aislaron 6.2 g). A continuación el sólido (6.2 g) fue mezclado con tolueno (69 g) bajo agitación, E330 (1.0 g), y metilaluminoxano (MAO, 8.5 g, solución al 30 % en peso en tolueno, producto de Albemarle Corporation). Una vez estuvo completa la adición de MAO, se permitió la reacción de la mezcla a temperatura ambiente por 30 minutos, a 20 110°C por 4 horas, seguido por enfriamiento al ambiente.

Preparación de catalizador

25 A la anterior mezcla final de activador se añadió dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)zirconio (0.64 g, solución al 25 % en peso tolueno, producto de Albemarle Corporation). Se agitó la mezcla a temperatura ambiente por 3 horas y se filtró. El sólido recolectado fue lavado con tolueno (2 x 10 g), isohexano (3 x 10 g) y secado bajo vacío (8.6 g). Análisis elemental del polvo seco por ICP: Al 10.8 % en peso; Zr 0.03 % en peso; Ta 6.9 % en peso. En la Tabla 1 se suministran resultados del catalizador de copolimerización de etileno/1-hexeno.

Ejemplo 6 comparativo

Sin agente de enlace/compuesto polifuncional

30 En una caja seca con una atmósfera de N₂, se añade lentamente solución al 30 % en peso de MAO (7.292 g, producto de Albemarle Corporation) dentro de un vial de 20 ml que contiene 25 % en peso de solución de dicloruro bis(1-metil-3-butilciclopentadienil)zirconio (0.617 g). Se agitó la solución de la mezcla a temperatura ambiente por 1 hora. Se formó una pasta líquida de sílice P10 20 calcinada (calcinada a 160 ° C por 2 horas, Fuji Silysia Chemical Ltd.) en 27 ml de tolueno seco, en un frasco de fondo redondo. Bajo agitación de la pasta líquida de sílice, se añadió lentamente dentro de la pasta líquida de sílice, la solución de MAO-metaloceno activado. Después de la adición, se 35 agitó a temperatura ambiente la mezcla por 3 horas. Se filtró el polvo amarillo, se lavó dos veces con tolueno y luego tres veces con isohexano. Se obtuvo el catalizador final amarillo pálido, después de secar al vacío a temperatura ambiente por 2 horas. Análisis elemental del polvo seco por ICP: Al 11.40 % en peso; Zr 0.40 % en peso.

Condiciones de polimerización:

Condición 1 de polímero:

40 Cargue aproximadamente 1800 ml de isobutano como solvente, a un reactor de 4 litros. Luego se añade 1 ml de 10 % en peso de triisobutilaluminio (TIBA) en hexano, como captor. No hay contacto previo del catalizador con el captor. Después de la adición de isobutano y captor, se inyectan 50 ml de 1-hexeno, como comonomero. Se lleva luego la temperatura a 85 °C y se añade etileno a 310 psi. Se inyecta catalizador (30 mg en 2 ml de isohexano) y se descarga dentro del reactor con aproximadamente 200 ml de isobutano. Se ajustan la temperatura y la presión a 85 45 °C y 320 psi, respectivamente. La reacción de polimerización es llevada a cabo por 60 minutos. Se recolecta la resina después de ventilar y enfriar el reactor. Se obtiene resina después del secado bajo vacío a 65 °C.

Condición 2 de polímero:

50 Primero se cuecen reactores paralelos de presión (PPR) a 100 °C y se purgan por 8 horas, antes del uso. una vez se prueban los reactores a presión, se descarga monómero (C2) a través de los reactores, un mínimo de 6 veces. se cargan entonces los reactores con captor (5 µmol, TIBA) y comonomero (100 µl, 1-hexeno) seguido por n-heptano

seco como solvente de reacción. los reactores son llevados hasta la presión de operación (150 psi) y temperatura de operación (80 °C). se permite que los reactores se equilibren a la temperatura por 30 minutos. Se inyecta dentro de cada reactor una solución de catalizador e isododecano anhidro (150 µl que contienen 0.1mg catalizador puro). Este es el inicio del proceso de polimerización. Después de 1 hora de proceso, se detiene repentinamente la reacción con CO₂ gaseoso, y se permite que los reactores se enfríen a temperatura y presión ambiente. Se retiran de cada reactor los viales, y se retira el solvente vía lab genevac. Se pesa la resina resultante y se la analiza por HT-GPC, FT-IR y DSC.

Tabla 1 Resumen de resultados de copolimerización de etileno/1-hexeno

Muestra	Productividad ¹ resina/(g cat*h)]	[g Productividad ² resina/(g cat*h)]	[g Densidad aparente (g/cc)	Mw ³ (x 10 ³)	Mn ³ (x 10 ³)	PDI ³
Ejemplo 1, DEZ como agente de enlace	4000	3150	0.36	192	73	2.63
Ejemplo 2, BEM como agente de enlace	3900	2610	0.37	192	74	2.59
Ejemplo 3, TMA+BEM como agente de enlace	5500	3920	0.43	197	82	2.40
Ejemplo 4, Ti(NMe ₂) ₄ como agente de enlace	2500	1560	0.47	187	72	2.60
Ejemplo 5, Ta(NMe ₂) ₅ como agente de enlace	2104	80	0.41	293	115	2.55
Muestra comparativa	2800	1930	0.48	176	68	2.59

Nota: 1. Bajo condición 1 de polimerización.

2. Bajo condición 2 de polimerización.

3. Las resinas usadas para pruebas HT-GPC fueron fabricadas bajo condición 2 de polimerización.

4. Carga de cat. = 300 mg, el resto de las condiciones de polimerización son las mismas de la condición 1.

10 Los componentes denominados por el nombre químico o fórmula química en cualquier lugar de esta memoria o de las reivindicaciones de la misma, sea que se denominen en el singular o plural, son identificados como ellos existen antes de entrar en contacto con otra sustancia denominada por el nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un solvente, o etc.). No importa cuáles cambios, transformaciones y/o reacciones químicas, si acaso, tengan lugar en la mezcla o solución resultante, dado que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de juntar los componentes especificados bajo las condiciones exigidas de acuerdo con esta divulgación. Así, los componentes son identificados como ingredientes que deben ser juntados en conexión con la ejecución de una operación deseada, o en la formación de una composición deseada.

20 Como se usa en esta memoria, el término "de manera concurrente" no implica que las alimentaciones tengan que iniciar exactamente al mismo tiempo o que ellas tengan que detenerse exactamente en el mismo periodo de tiempo. Más bien, el término es usado en el sentido de que durante sustancialmente la totalidad del periodo de alimentación, se mantienen las alimentaciones diseñadas. Debería entenderse que en tanto estas alimentaciones concurrentes sean preferiblemente alimentaciones continuas concurrentes, son aceptables ligeras interrupciones en una alimentación, con la condición de que la duración de la interrupción sea suficientemente pequeña como para no

causar interrupción material en la reacción. Así, como se usa en esta memoria, debería entenderse que el término "de modo concurrente" abarca las desviaciones menores que se acaban de mencionar.

La invención puede comprender, consistir o consistir esencialmente en los materiales y/o procedimientos citados en esta memoria.

5 Como se usa en esta memoria, el término "aproximadamente" modificando la cantidad de un ingrediente en las composiciones de la invención o empleado en los métodos de la invención, se refiere a la variación en la cantidad numérica que puede ocurrir, por ejemplo, a través de procedimientos típicos de medición y manipulación de líquidos usados para fabricar concentrados o usar soluciones en el mundo real; a través del error inadvertido en estos procedimientos; a través de diferencias en la manufactura, fuente o pureza de los ingredientes empleados para
10 fabricar las composiciones o llevar a cabo los métodos; y similares. El término aproximadamente también abarca cantidades que difieren debido a diferentes condiciones de equilibrio, para una composición resultante de una mezcla inicial particular. Sean modificadas o no por el término "aproximadamente", las reivindicaciones incluyen equivalentes a las cantidades.

15 Excepto como pueda indicarse expresamente de otra manera, no se pretende que el artículo "un" o "uno", y como es usado en esa memoria, limite y no debería ser interpretado como limitante, de la descripción o una reivindicación para un elemento individual al cual se refiere el artículo. Más bien, se pretende que el artículo "un" o "uno" como es usado en esta memoria, cubra uno o más de tales elementos, a menos que el texto indique expresamente de otro modo.

20 Esta invención es susceptible de considerable variación en su práctica. Por ello, no se pretende que la descripción precedente limite, y no debería ser interpretada como limitante de la invención, para las ejemplificaciones particulares presentadas en esta memoria anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de precursor de activador que comprende:

i) un material de soporte en contacto con un agente de enlace, y

5 ii) un compuesto polifuncional que tiene por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar,

en la que el agente de enlace es un compuesto organometálico, un compuesto no organometálico o mezclas de ellos, en la que

cuando el agente de enlace es un compuesto organometálico, tiene la fórmula:



en la que M representa un átomo de metal seleccionado de Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, B, Ga, In, Sn y mezclas de ellos; R¹ puede ser el mismo o diferente y representa un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, en el que el carbono beta del grupo hidrocarbilo puede ser reemplazado por Si; Q representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, en el que el heteroátomo está enlazado directamente con M vía el heteroátomo; t representa la valencia de M y s es un número tal que 2 ≤ s ≤ t, y

15 cuando el agente de enlace es un compuesto no organometálico, está representado por la fórmula:

cuando el agente de enlace es un compuesto no organometálico, está representado por la fórmula:



en la que M¹ representa un átomo de metal seleccionado de Mg, Al, Sc, Y, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Ga, In, Al, Si, Ge, Sn, La, Ce, Er, Yb, Lu y mezclas de ellos; Q¹ puede ser el mismo o diferente y representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, en el que dicho heteroátomo o grupo orgánico que contiene heteroátomo está enlazado directamente con M¹ vía el heteroátomo; t representa la valencia de M¹, o

25 MgCl₂, MgF₂, AlCl₃, AlF₃, SiCl₄, SiMeCl₃, SiMe₂Cl₂, Ti(OEt)₄, Ti(OBu)₄, Ti(NMe₂)₄, Ta(NMe₂)₅ o Zr(NMe₂)₄.

2. Una composición que comprende aluminoxano y una composición de precursor de activador que comprende

i) un material de soporte en contacto con un agente de enlace, y

30 ii) un compuesto polifuncional que tiene por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar,

en la que el agente de enlace es un compuesto organometálico, un compuesto no organometálico, o mezclas de ellos, con la condición de que el compuesto organometálico no contenga aluminio.

3. La composición de las reivindicaciones 1 o 2 en la que:

el material de soporte es sílice, alúmina, o sílice-alúmina;

35 los grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional son grupos hidroxilo, grupos tiol o grupos amino secundarios.

4. La composición de las reivindicaciones 1 o 2 en la que:

el material de soporte es sílice;

los grupos monopróticos polares del compuesto polifuncional son grupos hidroxilo.

40 5. La composición de la reivindicación 4 en la que el compuesto polifuncional es 4,4'-etilendifenol, 4,4'-metileno-bis(2,6-di(tert-butil)-fenol), o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(tert-butil)-4-hidroxibencil)benzeno.

6. La composición de la reivindicación 2 en la que el agente de enlace es un compuesto no organometálico, representado por la fórmula:



en la que M¹ representa un átomo de metal seleccionado de Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu, Zn, B Ga, In, Al, Si, Ge, Sn, La, Ce, Er, Yb, Lu y mezclas de ellos; Q¹ puede ser el mismo o diferente y representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, en el que dicho heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo está enlazado directamente con M¹ vía el heteroátomo; t representa la valencia de M¹.

7. La composición de las reivindicaciones 1 o 2 en la que el compuesto polifuncional es representado por la fórmula:

5



en la que E es un fragmento orgánico, un átomo, o un enlace;

Ar es un fragmento aromático;

10 J es un átomo polar o un grupo polar;

H es un átomo de hidrógeno; y

g es un entero igual a o mayor que 2.

15 8. La composición de la reivindicación 7 en la que el aluminoxano es metilaluminoxano y/o en la que el compuesto polifuncional es 4,4'-etilendifenol, 4,4'-metileno-bis(2,6-di(tert-butil)-fenol), o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(tert-butil)-4-hidroxibencil)benceno.

9. La composición de la reivindicación 1 en la que MR¹_sQ_{t-s} es MgEt₂, MgEtBu, MgBu₂, MgBuOct, MgOct₂, ZnMe₂, ZnEt₂, o Zr(CH₂Ph)₄.

10. La composición de la reivindicación 6 en la que M¹Q¹_t es MgCl₂, MgF₂, AlCl₃, AlF₃, SiCl₄, SimeCl₃, SiMe₂Cl₂, Ti(OEt)₄, Ti(OBu)₄, Ti(NMe₂)₄, Ta(NMe₂)₅ o Zr(NMe₂)₄.

20 11. Un proceso para la formación de una composición de precursor de activador, proceso que comprende juntar, en un ambiente inerte, anhidro,

i) un material de soporte en contacto con un agente de enlace, y

ii) un compuesto polifuncional que tiene por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar,

25 en el que el agente de enlace es un compuesto organometálico, un compuesto no organometálico, en el que

cuando el agente de enlace es un compuesto organometálico, tiene la fórmula:

30 en la que M representa un átomo de metal seleccionado de Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, B, Ga, In, Sn y mezclas de ellos; R¹ puede ser el mismo o diferente y representa un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, en el que el carbono beta del grupo hidrocarbilo puede ser reemplazado por Si; Q representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, donde el heteroátomo está enlazado directamente a M vía el heteroátomo; t representa la valencia de M y s es un número tal que 2 ≤ s ≤ t, y

35 cuando el agente de enlace es un compuesto no organometálico, es

representado por la fórmula:

40 en la que M¹ representa un átomo de metal seleccionado de Mg, Al, Sc, Y, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B Ga, In, Al, Si, Ge, Sn, La, Ce, Er, Yb, Lu y mezclas de ellos; Q¹ puede ser el mismo o diferente y representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, donde dicho heteroátomo o grupo que contiene heteroátomo está enlazado directamente a M¹ vía el heteroátomo; t representa la valencia de M¹, o

MgCl₂, MgF₂, AlCl₃, AlF₃, SiCl₄, SimeCl₃, SiMe₂Cl₂, Ti(OEt)₄, Ti(OBu)₄, Ti(NMe₂)₄, Ta(NMe₂)₅ o Zr(NMe₂)₄;

45 tal que se forma una composición de precursor de activador.

12. Un proceso para la formación de una composición de activador, proceso que comprende, en un ambiente inerte, anhidro,

- i) la formación de un soporte tratado de unión mediante el contacto de un material de soporte y un agente de enlace,
 ii) poniendo en contacto dicho soporte tratado de unión, bien sea

5 a) con un compuesto polifuncional que tiene por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar, formando una mezcla, y luego poniendo en contacto dicha mezcla con un aluminóxano, o

b) con un aluminóxano, formando una mezcla, y entonces poniendo en contacto dicha mezcla con un compuesto polifuncional que tiene por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar, o

10 c) con una porción de un compuesto polifuncional, formando una primera mezcla, poniendo en contacto dicha primera mezcla con el aluminóxano, formando una segunda mezcla, y poniendo en contacto dicha segunda mezcla con más compuesto polifuncional,

en el que dicho compuesto polifuncional tiene por lo menos dos grupos aromáticos en los cuales por lo menos dos de dichos grupos aromáticos tiene consigo cada uno por lo menos un grupo monoprótico polar,

15 en el que el agente de enlace es un compuesto organometálico o no organometálico con la condición de que el compuesto organometálico no contenga aluminio.

13. El proceso de la reivindicación 12 en el que el aluminóxano es metilaluminóxano y/o en el que el compuesto polifuncional es 4,4'-etilendifenol, 4,4'-metilénbis(2,6-di(tert-butil)-fenol), o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di(tert-butil)-4-hidroxibencil)benzeno.

20 14. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que dicho compuesto de unión comprende además una mezcla de un compuesto de organoaluminio con dicho compuesto organometálico, o una mezcla de un compuesto de organoaluminio con dicho compuesto no organometálico.

15. La composición de la reivindicación 2 en la que el agente de enlace es un compuesto organometálico que tiene la fórmula:



30 en la que M representa un átomo de metal seleccionado de Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, B, Ga, In, Sn y mezclas de ellos; R¹ puede ser el mismo o diferente y representa un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀, en el que el carbono beta del grupo hidrocarbilo puede ser reemplazado por Si; Q representa un heteroátomo o un grupo orgánico que contiene heteroátomo, en el que el heteroátomo está enlazado directamente con M vía el heteroátomo; t representa la valencia de M y s es un número tal que 2 ≤ s ≤ t.