

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 176**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2014 PCT/US2014/018283**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14134028**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2014 E 14710697 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 2961777**

54 Título: **Sistemas de catalizador de doble soporte de activador**

30 Prioridad:

27.02.2013 US 201313778294

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
MCDANIEL, MAX P;
CRAIN, TONY R y
CLEAR, KATHY S**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 981 176 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

Sistemas de catalizador de doble soporte de activador

5 Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tal como el homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) y el copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), se pueden producir usando diversas combinaciones de sistemas de catalizador y procesos de polimerización. Los sistemas de catalizador basados en metaloceno, por ejemplo, típicamente contienen un compuesto de metaloceno y un activador. Está bien establecido que la estructura del compuesto de metaloceno puede afectar al proceso de polimerización y a las propiedades del polímero resultante, incluyendo los parámetros de peso molecular, tales como el peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución del peso molecular (MWD). Por el contrario, la presente invención se refiere en general al impacto del activador en el proceso de polimerización y las propiedades del polímero resultante, por ejemplo, el Mw y Mn del polímero.

Compendio de la invención

20 Este compendio se proporciona para introducir de manera simplificada una selección de conceptos que se describen adicionalmente más adelante en la descripción detallada. Este compendio no está destinado a identificar los rasgos característicos requeridos o esenciales de la materia objeto reivindicada. Este compendio tampoco está destinado a usarse para limitar el alcance de la materia objeto reivindicada.

25 La presente invención en general se refiere a nuevas composiciones de catalizador, métodos para preparar composiciones de catalizador, métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones de catalizador y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, aspectos de la presente invención se refieren a composiciones de catalizador que emplean dos componentes de soporte de activador. El componente de soporte de activador I puede comprender un óxido sólido halogenado, mientras que el componente de soporte de activador II puede comprender un óxido sólido sulfatado y/o un óxido sólido fosfatado. En un aspecto, se describe una composición de catalizador que puede comprender un compuesto de metaloceno, soporte de activador I y soporte de activador II. Opcionalmente, esta composición de catalizador puede comprender además un cocatalizador. Dichas composiciones de catalizador se pueden usar para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros basados en etileno.

40 La presente invención también contempla y abarca procesos de polimerización de olefina. Dichos procesos pueden comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. En general, la composición de catalizador empleada puede comprender cualquiera de los compuestos de metaloceno, cualquiera de los materiales de soporte de activador I, cualquiera de los materiales de soporte de activador II y cualquiera de los cocatalizadores opcionales descritos en la presente memoria. Por ejemplo, los compuestos de organoaluminio se pueden utilizar en las composiciones de catalizador y/o los procesos de polimerización.

45 En un aspecto particular de esta invención, un proceso de polimerización de olefina puede comprender poner en contacto una composición de catalizador descrito en la presente memoria (es decir, con soporte de activador I y soporte de activador II) con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. En este aspecto, un parámetro de peso molecular - por ejemplo, peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw), etc. - del polímero de olefina producido mediante el proceso puede ser mayor que el parámetro de peso molecular de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin el soporte de activador I en la composición de catalizador, así como mayor que el parámetro de peso molecular de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin el soporte de activador II en la composición de catalizador. Inesperadamente, el proceso de polimerización que emplea un sistema de catalizador que contiene soporte de activador I y soporte de activador II puede producir polímeros de olefina que tienen pesos moleculares más altos que los polímeros producidos en las mismas condiciones de polimerización, pero con sistemas de catalizador que contienen solo soporte de activador I o solo soporte de activador II.

60 Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que dan como resultado homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden usar para producir diversos artículos de fabricación. Un ejemplo representativo y no limitante de un polímero de olefina (por ejemplo, un copolímero de etileno) coherente con los aspectos de esta invención se puede caracterizar por tener las siguientes propiedades: un índice de fusión inferior o igual a 25 g/10 min, un intervalo de densidad de aproximadamente 0,89 g/cm³ a aproximadamente 0,96 g/cm³, un Mw en un intervalo de aproximadamente 75000 a aproximadamente 500000 g/mol y un Mn en

un intervalo de aproximadamente 5000 a aproximadamente 150000 g/mol.

Tanto el compendio anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son meramente explicativos. Por consiguiente, el compendio anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además se pueden prever características o variaciones adicionales a las expuestas en la presente memoria. Por ejemplo, determinados aspectos y realizaciones pueden referirse a diversas combinaciones y subcombinaciones de rasgos característicos descritos en la descripción detallada.

Definiciones

Para definir con más claridad los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a la presente descripción. Si se usa un término en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2.^a edición (1997), siempre que esa definición no entre en conflicto con ninguna otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o deje inhabilitada o sin definir cualquier reivindicación a la que se aplique dicha definición. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado por referencia en la presente memoria entre en conflicto con la definición o el uso proporcionado en la presente memoria, prevalecerá la definición o el uso proporcionado en la presente memoria.

Con respecto a los términos o expresiones de transición de las reivindicaciones, la expresión de transición "que comprende", que es sinónima de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", es abierto y no excluye elementos o etapas del método adicionales no enumerados. La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión de transición "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los componente o etapas especificados y aquellos que no afectan materialmente a la o las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. Una reivindicación "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre las reivindicaciones cerradas que están escritas en un formato "que consiste en" y las reivindicaciones completamente abiertas que están redactadas en un formato "que comprende". Por ejemplo, una composición que consiste en componente A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra de componente A producida comercialmente o disponible comercialmente. Cuando una reivindicación incluye diferentes rasgos característicos y/o clases de rasgos característicos (por ejemplo, una etapa del método, rasgos característicos de la composición, entre otras posibilidades), las expresiones de transición que comprende, que consiste esencialmente en y que consiste en, se aplican solo a la clase de rasgos característico que se utiliza, y es posible que se utilicen diferentes términos o expresiones de transición con diferentes rasgos característicos dentro de una reivindicación. Por ejemplo, un método puede consistir en determinadas etapas, pero utilizar un sistema de catalizador que comprende los componentes mencionados y otros componentes no mencionados. Aunque en la presente memoria se describen composiciones y métodos en términos de "que comprende" diversos componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, una composición de catalizador coherente con los aspectos de la presente invención puede comprender; como alternativa, puede consistir esencialmente en; o como alternativa, puede consistir en; (i) un soporte de activador I, (ii) un soporte de activador II, (iii) un compuesto de metaloceno y (iv) opcionalmente un cocatalizador.

Los términos "un/o", "una", "el/la", etc., pretenden incluir alternativas en plural, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de "un cocatalizador" o "un compuesto de metaloceno" pretende abarcar un cocatalizador o compuesto de metaloceno, o mezclas o combinaciones de más de un cocatalizador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

En general, los grupos de elementos se indican usando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, un grupo de elementos se puede indicar usando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para los elementos del grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del grupo 2, metales de transición para los elementos del grupo 3-12 y halógenos o haluros para los elementos del grupo 17.

Para cualquier compuesto particular explicado en la presente memoria, el nombre o la estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, isómeros estructurales y estereoisómeros que puedan provenir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. Por tanto, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente lo contrario, por ejemplo, una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano; y una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Adicionalmente, la referencia a una estructura o un nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereoisómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o lo requiera el contexto. Para cualquier

fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado también abarca todos los isómeros, regioisómeros y estereoisómeros conformacionales que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

- 5 Un "grupo" químico se describe según la forma en que ese grupo se obtiene formalmente a partir de un compuesto de referencia o "precursor", por ejemplo, mediante el número de átomos de hidrógeno eliminados formalmente del compuesto precursor para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinarse o unirse a átomos metálicos. A modo de ejemplo, un "grupo alquilo" se puede obtener formalmente eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un "grupo alquileo" se puede obtener formalmente eliminando dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, puede usarse un término más general para abarcar una diversidad de grupos que se obtienen formalmente eliminando cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto precursor, que en este ejemplo puede describirse como un "grupo alcano", y que abarca un "grupo alquilo", un "grupo alquileo" y materiales que tienen tres o más átomos de hidrógeno, según sea necesario para la situación, eliminados del alcano. La descripción de que un sustituyente, ligando u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que se siguen las reglas bien conocidas de estructura química y unión cuando ese grupo se emplea como se describe. Cuando se describe un grupo como "obtenido mediante", "obtenido a partir de", "formado mediante" o "formado a partir de", dichas expresiones se usan en un sentido formal y no están destinadas a reflejar ningún método o procedimiento sintético específico, a menos que se especifique de otro modo o el contexto lo requiera de otro modo.

El término "sustituido", cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo particular, está destinado a describir cualquier resto que no sea hidrógeno que reemplaza formalmente un hidrógeno en ese grupo, y está destinado a no ser limitante. En esta invención un grupo o grupos se puede(n) denominar "no sustituido(s)" o mediante términos equivalentes como "sin sustituir", que se refiere al grupo original en el que un resto que no es hidrógeno no sustituye a un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, "sustituido" está destinado a no ser limitante y puede incluir sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos, como entiende un experto en la técnica.

El término "hidrocarburo", siempre que se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que solo contiene carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene únicamente carbono e hidrógeno). Ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen etilo, fenilo, toliolo, propenilo y similares. De manera similar, un "grupo hidrocarbilenilo" se refiere a un grupo formado al eliminar dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, ya sea dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Por lo tanto, según la terminología usada en la presente memoria, un "grupo hidrocarburo" se refiere a un grupo generalizado formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo" y "grupo hidrocarburo" pueden ser alifáticos o aromáticos, acíclicos o cíclicos y/o lineales o ramificados. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo" y "grupo hidrocarburo" pueden incluir anillos, sistemas de anillos, anillos aromáticos y sistemas de anillos aromáticos, que contienen únicamente carbono e hidrógeno. "Grupos hidrocarbilo", "grupos hidrocarbilenilo" y "grupos hidrocarburo" incluyen, a modo de ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, alquilo, alquileo, alcano, cicloalquilo, cicloalquileo, cicloalcano, aralquilo, aralquileo y aralcano, respectivamente, entre otros grupos, como miembros.

Un compuesto alifático es una clase de compuestos de carbono acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados, excluyendo los compuestos aromáticos, por ejemplo, un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático. Un "grupo alifático" es un grupo generalizado formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un átomo de carbono de un compuesto alifático. Los compuestos alifáticos y, por lo tanto, los grupos alifáticos pueden contener uno o más grupos funcionales orgánicos y/o uno o más átomos distintos de carbono e hidrógeno.

El término "alcano", siempre que se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a un compuesto de hidrocarburo saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplaza un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). La expresión "grupo alquilo" se usa en esta invención según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un alcano. De manera similar, un "grupo alquileo" se refiere a un grupo formado al eliminar dos átomos de hidrógeno de un alcano (ya sea dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es una expresión general que se refiere a un grupo formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", "grupo alquileo" y "grupo alcano"

pueden ser acíclicos o cíclicos y/o lineales o ramificados a menos que se especifique lo contrario.

Un cicloalcano es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales, por ejemplo, ciclobutano. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el cicloalcano (por ejemplo, cicloalcano halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplaza un número equivalente de átomos de hidrógeno en el cicloalcano). Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen un doble o un triple enlace endocíclico se denominan cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Los que tienen más de uno de dichos enlaces múltiples son cicloalcadienos, cicloalcatrienos, y así sucesivamente. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en los cicloalquenos, cicloalcadienos, cicloalcatrienos, y así sucesivamente.

Un "grupo cicloalquilo" es un grupo univalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de un cicloalcano. Por ejemplo, un grupo 1-metilciclopropilo y un grupo 2-metilciclopropilo se ilustran como sigue.

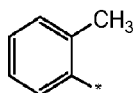


De manera similar, un "grupo cicloalquileo" se refiere a un grupo obtenido al eliminar dos átomos de hidrógeno de un cicloalcano, de los que al menos uno es un carbono del anillo. Por tanto, un "grupo cicloalquileo" incluye un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente del mismo carbono del anillo, un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente de dos carbonos del anillo diferentes, y un grupo derivado de un cicloalcano en el que un primer átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un carbono del anillo y un segundo átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono que no es un carbono del anillo. Un "grupo cicloalcano" se refiere a un grupo generalizado formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y de los que al menos uno es un carbono del anillo) de un cicloalcano.

El término "alqueno" siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a una olefina de hidrocarburo lineal o ramificada que tiene un doble enlace carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n} . Los alcadienos se refieren a una olefina de hidrocarburo lineal o ramificada que tiene dos dobles enlaces carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-2} , y los alcatrienos se refieren a olefinas de hidrocarburo lineales o ramificadas que tienen tres enlaces carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-4} . Los alquenos, alcadienos y alcatrienos se pueden identificar además por la posición de los dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un alqueno, alcadieno o alcatrieno. Por ejemplo, un haloalqueno se refiere a un alqueno que tiene uno o más átomos de hidrógeno reemplazados por un átomo de halógeno.

Un "grupo alqueno" es un grupo univalente derivado de un alqueno mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Por tanto, "grupo alqueno" incluye grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono sp^2 hibridado (olefínico) y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y a menos que se especifique lo contrario, los grupos 1-propenilo ($-CH=CHCH_3$), 2-propenilo ($-CH_2CH=CH_2$) y 3-butenilo ($-CH_2CH_2CH=CH_2$) están abarcados por la expresión "grupo alqueno". De manera similar, un "grupo alqueno" se refiere a un grupo formado al eliminar formalmente dos átomos de hidrógeno de un alqueno, ya sea dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono diferentes. Un "grupo alqueno" se refiere a un grupo generalizado formado al eliminar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alqueno. Cuando se elimina el átomo de hidrógeno de un átomo de carbono que participa en un doble enlace carbono-carbono, se pueden especificar la regioquímica del carbono del que se elimina el átomo de hidrógeno y la regioquímica del doble enlace carbono-carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares dentro de un grupo alqueno. Los grupos alquenos también se pueden identificar además por la posición del doble enlace carbono-carbono.

Un areno es un hidrocarburo aromático, con o sin cadenas laterales (por ejemplo, benceno, tolueno o xileno, entre otros). Un "grupo arilo" es un grupo obtenido de la eliminación formal de un átomo de hidrógeno de un carbono del anillo aromático de un areno. Cabe señalar que el areno puede contener un único anillo de hidrocarburo aromático (por ejemplo, benceno o tolueno), contener anillos aromáticos condensados (por ejemplo, naftaleno o antraceno) y contener uno o más anillos aromáticos aislados unidos covalentemente mediante un enlace (por ejemplo, bifenilo) o uno o más grupos de hidrocarburo no aromáticos (por ejemplo, difenilmetano). Un ejemplo de un "grupo arilo" es *orto-tolilo* (o-tolilo), cuya estructura se muestra aquí.



Un "grupo aralquilo" es un grupo alquilo sustituido con arilo que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo, un grupo bencilo, o un grupo 2-feniletílico, entre otros.

5

Un "haluro" tiene su significado habitual. Ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

10

El término "polímero" se usa en la presente memoria de forma genérica para incluir homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de olefina y similares. Un copolímero se obtiene a partir de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se obtiene a partir de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., obtenidos a partir de cualquier monómero de olefina y comonómero(s) de olefina divulgados en la presente memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. A modo de ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede proceder de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante podría clasificarse como un copolímero de etileno/1-hexeno.

15

20

De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un proceso de copolimerización podría implicar poner en contacto un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

25

El término "cocatalizador" se usa de manera general en la presente memoria para hacer referencia a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalítica, cuando se usa, por ejemplo, además de un soporte-activador. El término "cocatalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual pueda operar el compuesto.

30

35

Las expresiones "soporte de activador", "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente elevada, que puede presentar un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted, y que se ha tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Por tanto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. La expresión "soporte de activador" no implica que estos componentes de soporte de activador sean inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición de catalizador. El término "activador", como se usa en la presente memoria, se refiere en general a una sustancia que puede convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprende ya dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa indistintamente del mecanismo de activación real. Activadores ilustrativos incluyen soportes de activador u óxidos sólidos tratados químicamente.

40

45

50

La expresión "compuesto de fluoroorganoboro" se usa en la presente memoria con su significado normal para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . La expresión "compuesto de fluoroorganoborato" también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[catión]^+[BY_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se denominan en general y colectivamente "compuestos de organoboro u organoborato".

55

60

El término "metalloceno", como se usa en la presente memoria, describe compuestos que comprenden al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcdienilo, en donde los restos de η^3 a η^5 -cicloalcdienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado y sustituido, fluorenilo parcialmente saturado y sustituido, y similares. En algunos contextos, el metalloceno puede denominarse simplemente "catalizador", de la misma manera que el término "cocatalizador" puede usarse en la presente memoria para referirse, por ejemplo, a un compuesto de

organoaluminio.

Las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador" y similares, no dependen del producto o la composición real resultante del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema de catalizador reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador, el compuesto de metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla en contacto previo, o los soportes de activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador" y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto o productos que puedan resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto incluye sistemas o composiciones de catalizador tanto heterogéneos como homogéneos. Las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador" y similares, se pueden usar indistintamente en toda esta descripción.

La expresión "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden entrar en contacto mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede llevar a cabo mediante cualquier método apropiado. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no es necesario que los componentes correspondientes reaccionen entre sí. De manera similar, la expresión "poner en contacto" se usa en la presente memoria para hacer referencia a materiales que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, hacer reaccionar, tratar o poner en contacto de alguna otra manera.

La expresión mezcla "en contacto previo" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una segunda mezcla o "en contacto posterior" de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla en contacto previo puede describir una mezcla de un compuesto de metaloceno (uno o más de uno), monómero (o monómeros) de olefina y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con uno o más soportes de activador y compuesto de organoaluminio adicional opcional. Por tanto, el contacto previo describe componentes que se usan para poner en contacto entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla puesta en contacto posteriormente. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla en contacto previo y ese componente después de haberse preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio en contacto previo, una vez que se ha puesto en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto utilizado para preparar la mezcla en contacto previo. En este caso, se describe el compuesto o componente de organoaluminio en contacto previo que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla en contacto previo.

Además, la mezcla en contacto previo puede describir una mezcla de uno o más compuestos de metaloceno y uno o más compuestos de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con uno o más soportes de activador. Esta mezcla en contacto previo también puede describir una mezcla de uno o más compuestos de metaloceno, uno o más monómeros de olefina, y uno o más soportes de activador, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos cocatalizadores de organoaluminio.

De manera similar, la expresión mezcla "en contacto posterior" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente de los que es la mezcla "en contacto previo" o primera mezcla de componentes de catalizador que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, la expresión mezcla "en contacto posterior" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de uno o más compuestos de metaloceno, uno o más monómeros de olefina, uno o más compuestos de organoaluminio, y uno o más soportes de activador formados a partir del contacto de la mezcla en contacto previo de una parte de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para formar la mezcla en contacto posterior.

Aunque puede usarse cualquier método, dispositivo y material similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o el ensayo de la invención, en la presente memoria se describen los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria por referencia con el propósito de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se

describen en las publicaciones, que podrían usarse en relación con la invención descrita actualmente. Las publicaciones que se analizan en todo el texto se proporcionan únicamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria se debe interpretar como una admisión de que los autores de la invención no tengan derecho a anticipar dicha divulgación en virtud de invención anterior.

De manera similar, sigue otro ejemplo representativo para el peso molecular promedio en número (Mn) de un polímero de olefina producido en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que el Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 10000 a aproximadamente 50000 g/mol, los solicitantes pretenden indicar que el Mn puede ser igual a aproximadamente 10000, aproximadamente 15000, aproximadamente 20000, aproximadamente 25000, aproximadamente 30000, aproximadamente 35000, aproximadamente 40000, aproximadamente 45000 o aproximadamente 50000 g/mol. Adicionalmente, el Mn puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 10000 a aproximadamente 50000 (por ejemplo, de aproximadamente 10000 a aproximadamente 25000), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 10000 y aproximadamente 50000 (por ejemplo, el Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 10000 a aproximadamente 20000, o de aproximadamente 25000 a aproximadamente 45000). Asimismo, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria deben interpretarse de manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de hacer una salvedad de la condición o excluir cualquier elemento individual de dicho grupo, incluyendo cualquier subintervalo o combinación de subintervalos dentro del grupo que se pueden reivindicar según un intervalo o de cualquier forma similar, si por alguna razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida total de la descripción, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes pueden desconocer en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de eliminar o excluir cualquier sustituyente, análogo, compuesto, ligando, estructura o grupo individual de los mismos o cualquier miembro de un grupo reivindicado, si por cualquier motivo los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida total de la descripción, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes puedan desconocer en el momento de presentación de la solicitud.

30 Descripción detallada de la invención

La presente invención en general está dirigida a nuevas composiciones de catalizador, procedimientos para preparar composiciones de catalizador, procedimientos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones de catalizador y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de catalizador que contienen dos componentes de soporte de activador y a procesos de polimerización que utilizan dichas composiciones de catalizador.

40 Compuestos de metaloceno

En algunos aspectos, el sistema de catalizador puede comprender soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de metaloceno (uno o más de uno). En general, el compuesto de metaloceno puede comprender, por ejemplo, un metal de transición (uno o más de uno) de los grupos IIIB-VIIIB de la tabla periódica de los elementos. En un aspecto, el compuesto de metaloceno puede comprender un metal de transición del grupo III, IV, V o VI, o una combinación de dos o más metales de transición. El compuesto de metaloceno puede comprender cromo, titanio, circonio, hafnio, vanadio, o una combinación de los mismos, o puede comprender titanio, circonio, hafnio, o una combinación de los mismos, en determinados aspectos. Por consiguiente, el compuesto de metaloceno puede comprender titanio o circonio o hafnio, solos o en combinación.

El compuesto de metaloceno comprende un compuesto de metaloceno sin puente en un aspecto de esta invención. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno basado en circonio o hafnio sin puente y/o un compuesto de metaloceno dinuclear basado en circonio y/o hafnio sin puente. En un aspecto, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno basado en circonio o hafnio sin puente que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. En un aspecto, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno basado en circonio sin puente que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. Se describen ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno sin puente (por ejemplo, con circonio o hafnio) que se pueden emplear en los sistemas de catalizador coherentes con aspectos de la presente invención en las patentes de EE. UU. n.º 7,226,886 y 7,619,047.

En otros aspectos, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno dinuclear basado en circonio y/o hafnio sin puente. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno homodinuclear basado en circonio sin puente, o un compuesto de metaloceno homodinuclear basado en hafnio sin puente, o un compuesto de metaloceno heterodinuclear basado en

circonio y/o hafnio sin puente (es decir, un compuesto dinuclear con dos hafnios, o dos circonios, o un circonio y un hafnio). Estos y otros compuestos dinucleares (con puente y sin puente) se describen en las patentes de EE. UU. n.º 7,863,210, 7,919,639, 8,012,900 y 8,080,681.

- 5 En un aspecto, la composición de catalizador contiene solo un compuesto de metaloceno, mientras que en otro aspecto, la composición de catalizador contiene dos o más compuestos de metaloceno. Si se usan dos o más compuestos de metaloceno, las cantidades relativas de cada compuesto de metaloceno respectivo no están restringidas a ningún intervalo particular. Por ejemplo, si la composición de catalizador contiene dos compuestos de metaloceno, la relación en peso del primer componente de catalizador de metaloceno al
10 segundo componente de catalizador de metaloceno puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 100:1, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 50:1, de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Por consiguiente, intervalos adecuados para la relación en peso del primer componente de catalizador de metaloceno al segundo componente de catalizador de metaloceno puede incluir, pero no se
15 limitan a, de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1,5:1, de aproximadamente 1:1,25 a aproximadamente 1,25:1 o de aproximadamente 1:1,1 a aproximadamente 1,1:1, y similares.

20 Soportes de activador

La presente invención abarca diversas composiciones de catalizador que contienen soportes de activador, a menudo denominados óxidos sólidos tratados químicamente. En general, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez potenciada en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado
25 correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también puede funcionar como un activador de catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente puede activar un complejo de metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar cocatalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte de activador puede potenciar la actividad de la composición de catalizador en conjunto, en comparación con una
30 composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de compuestos de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

35 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende quedar limitado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Por tanto, bien el soporte de activador presenta una acidez de Lewis o Bronsted que es típicamente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o Bronsted del óxido sólido no tratado, bien el soporte de activador tiene un mayor número de
40 sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado puede ser comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

45 Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención en general se pueden formar a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Bronsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se puede tratar químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte de activador.

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,1 cc/g. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor de aproximadamente 1,0 cc/g.
50

55 En otro aspecto, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g. En otro aspecto más, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

60 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un oxígeno inorgánico sólido que comprende oxígeno uno o más elementos seleccionados del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11.^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6.^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y uno o más elementos seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.
65

Los ejemplos adecuados de materiales de óxidos sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, "óxidos mixtos" de los mismos tales como sílice-alúmina, materiales donde un óxido está revestido con otro, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar para formar el soporte de activador de la presente invención, individualmente o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia y similares. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales de óxido tales como alúmina revestida con sílice, como se describe en la patente de EE. UU. n.º 7,884,163, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Bronsted del óxido sólido tras el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirva como fuente o precursor de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato, tungstato, molibdato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, en la presente invención también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que sirvan como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. En algunos aspectos de esta invención está previsto que el anión aceptor de electrones pueda ser, o pueda comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, tungstato, molibdato y similares, o combinaciones de los mismos.

Por tanto, por ejemplo, el soporte de activador (u óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones de catalizador de la presente invención puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, alúmina revestida con cinc clorado, alúmina tratada con molibdato y similares, o combinaciones de las mismas. En un aspecto, el soporte de activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice fosfatada y similares, o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte de activador puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-circonia fluorada; alternativamente, sílice-circonia clorada; o alternativamente, alúmina revestida con sílice fluorada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, amonio, trietilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquifosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+$ y similares.

Además, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del soporte de activador al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido simultánea o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta invención puede emplear dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto independientes.

Por tanto, un proceso mediante el que se puede preparar un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se puede poner en contacto con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se puede calcinar y después poner en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se puede calcinar entonces para formar un óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y el segundo compuestos fuente de aniones aceptores de electrones pueden ser compuestos iguales o diferentes.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico pueden incluir cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, boro y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o un ion metálico pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina impregnada con cinc clorado, sílice impregnada con titanio fluorado, alúmina impregnada con cinc fluorado, sílice-alúmina impregnada con cinc clorado, sílice-alúmina impregnada con cinc fluorado, alúmina impregnada con cinc sulfatado, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice tratada con cinc y luego fluorada, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede añadirse o impregnarse en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente convertirse en el metal soportado tras la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, a menudo se puede usar cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar actividad catalítica mejorada a un bajo coste.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones. Siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla en contacto de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico puede calcinarse. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

Se pueden usar varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de aniones aceptores de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de entrar en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el producto en contacto se puede calcinar durante o después de que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. El óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. Se han informado de varios procesos para preparar soportes de activador de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las patentes de EE. UU. n.º 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274 y 6,750,302.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se puede tratar químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material de óxido sólido puede tratarse químicamente opcionalmente con un ion metálico, y luego calcinarse para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de aniones aceptores de electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

El método mediante el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro y similares. Por tanto, después de cualquier método de contacto, la mezcla en contacto del óxido sólido, anión aceptor de electrones e ion metálico opcional, se puede calcinar.

El soporte de activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse, por tanto, mediante un proceso que comprende:

- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de aniones

aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte de activador de óxido sólido.

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

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla;

10

2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y

15

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte de activador de óxido sólido.

Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede producirse o formarse poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de aniones aceptores de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones, y donde hay una ausencia sustancial de aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

20

La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se puede llevar a cabo en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C, o alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C. La calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Por tanto, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 550 °C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se puede llevar a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

25

30

35

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de aniones, opcionalmente tratados con un ion metálico, y luego calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominado "agente sulfatante"), una fuente de ion bromuro (denominado "agente bromante"), una fuente de ion cloruro (denominado "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominado "agente fluorante") o una combinación de los mismos, y calcinarse para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes de activador ácidos útiles pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla intercalada, tal como una montmorillonita intercalada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes de activador opcionalmente se puede tratar o impregnar con un ion metálico.

40

45

50

55

60

65

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no se limita a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆), ácido hexafluorotitanico de amonio ((NH₄)₂TiF₆), ácido hexafluorocircónico (H₂ZrF₆), AlF₃, NH₄AlF₄, análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También se pueden emplear ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio (NH₄HF₂) se puede usar como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad. En algunos aspectos, el óxido sólido se puede mezclar en seco con una sal de fluoruro, que luego se descompone y se

vaporiza durante la calcinación.

Si se desea, el óxido sólido se puede tratar con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante que pueda entrar en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes anteriormente descritos, se pueden usar agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación generalmente deben ser suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. El fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso o el propio flúor (F_2) también se pueden usar con el óxido sólido si se fluoran durante la calcinación. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede consistir en vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ion cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente clorante que pueda servir como una fuente de cloruro y de entrar en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como $SiCl_4$, $SiMe_2Cl_2$, $TiCl_4$, BCl_3 y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, determinados freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. También se pueden usar cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro (Cl_2) con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante puede consistir en vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido generalmente puede ser de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 50 % en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de calcinar. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 25 % en peso y, según otro aspecto de esta invención, de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 20 % en peso. Según otro aspecto más de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente un 5 a aproximadamente el 15 % en peso. Una vez impregnado con un haluro, el óxido halogenado puede secarse mediante cualquier método adecuado incluyendo, pero sin limitarse a, filtración por aspiración seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener típicamente un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor de aproximadamente 0,8 cc/g y, según otro aspecto de la presente invención, mayor de aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina generalmente puede tener un área superficial mayor de aproximadamente 100 m^2/g . Según otro aspecto de esta invención, el área superficial puede ser mayor de aproximadamente 250 m^2/g . Sin embargo, en otro aspecto, el área superficial puede ser mayor de aproximadamente 350 m^2/g .

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención puede tener típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 95 % en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 50 %, o de aproximadamente un 8 % a aproximadamente un 30 %, de alúmina en peso. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con alto contenido de alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina típicamente puede variar de aproximadamente un 60 % a aproximadamente un 90 %, o de aproximadamente un 65 % a aproximadamente un 80 %, de alúmina en peso. Según otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice y, según otro aspecto de la invención, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede tratarse adicionalmente con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada puede formarse mediante un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso puede realizarse generalmente formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en

el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, los alcoholes de uno o tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

5 Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y según otro aspecto más de esta invención, de
10 aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con un haluro, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método adecuado incluyendo, pero sin limitarse a, filtración por aspiración seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

15 El soporte de activador usado para preparar las composiciones de catalizador de la presente invención se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero sin limitarse a, zeolitas, óxidos inorgánicos y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de
20 aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía coprecipitadas, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

Según otro aspecto de la presente invención, el compuesto de metaloceno puede ponerse en contacto previamente con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de
25 tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con los soportes de activador. Una vez que la mezcla en contacto previo de complejo de metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con los soportes de activador, la composición que comprende además los soportes de activador puede denominarse mezcla "en contacto posterior". Se puede dejar que la mezcla en contacto posterior permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarla en el reactor en el
30 que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

Según otro aspecto más de la presente invención, un compuesto de metaloceno puede ponerse en contacto previamente con un monómero de olefina y uno o más de los soportes de activador durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla
35 en contacto previo de complejo de metaloceno, monómero de olefina y uno o más soportes de activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además el compuesto de organoaluminio puede denominarse mezcla "en contacto posterior". La mezcla en contacto posterior puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de introducirla en el reactor de polimerización.

40 Soporte de activador I y soporte de activador II

Según aspectos de la presente invención, las composiciones de catalizador pueden comprender soporte de activador I y soporte de activador II. El soporte de activador I puede comprender un óxido sólido halogenado,
45 mientras que el soporte de activador II puede comprender un óxido sólido sulfatado, un óxido sólido fosfatado o una combinación de los mismos. Por tanto, el soporte de activador I puede comprender un óxido sólido fluorado, un óxido sólido clorado, un óxido sólido bromado, un óxido sólido yodado o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, un óxido sólido fluorado; alternativamente, un óxido sólido clorado; alternativamente, un óxido sólido bromado; o alternativamente, un óxido sólido yodado. Asimismo, el soporte
50 de activador II puede comprender un óxido sólido sulfatado, un óxido sólido fosfatado o una combinación de los mismos; alternativamente, un óxido sólido sulfatado; o alternativamente, un óxido sólido fosfatado.

Como se analiza en la presente memoria, el óxido sólido del óxido sólido halogenado, el óxido sólido sulfatado y el óxido sólido fosfatado pueden comprender independientemente sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina
55 revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titanía, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc y similares, así como cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. En un aspecto, el óxido sólido del óxido sólido halogenado, el óxido sólido sulfatado y el óxido sólido fosfatado pueden comprender independientemente alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice o una mezcla de los mismos; alternativamente, alúmina; alternativamente, sílice-alúmina; o alternativamente, alúmina revestida
60 con sílice.

En un aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina fluorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina sulfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina fluorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina fosfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina clorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina sulfatada. En otro
65 aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina clorada y el soporte de activador II puede

comprender alúmina fosfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender sílice-alúmina fluorada y el soporte de activador II puede comprender sílice-alúmina sulfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender sílice-alúmina fluorada y el soporte de activador II puede comprender sílice-alúmina fosfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender sílice-alúmina clorada y el soporte de activador II puede comprender sílice-alúmina sulfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender sílice-alúmina clorada y el soporte de activador II puede comprender sílice-alúmina fosfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina revestida con sílice fluorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina revestida con sílice sulfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina revestida con sílice fluorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina revestida con sílice fosfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina revestida con sílice clorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina revestida con sílice sulfatada. En otro aspecto, el soporte de activador I puede comprender alúmina revestida con sílice clorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina revestida con sílice fosfatada. En otro aspecto más, el soporte de activador I puede comprender sílice-alúmina fluorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina sulfatada, mientras que en otro aspecto más, el soporte de activador I puede comprender alúmina revestida con sílice fluorada y el soporte de activador II puede comprender alúmina sulfatada.

La relación en peso del soporte de activador I al soporte de activador II en el sistema de catalizador en general no se limita a ningún intervalo particular de relaciones en peso. No obstante, en algunos aspectos, la relación en peso de soporte de activador I a soporte de activador II puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 100:1, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 50:1, de aproximadamente 1:25 a aproximadamente 25:1, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Por consiguiente, intervalos adecuados de la relación en peso de soporte de activador I a soporte de activador II pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 1:15 a aproximadamente 15:1, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 8:1, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 1:1,8 a aproximadamente 1,8:1, de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1,5:1, de aproximadamente 1:1,3 a aproximadamente 1,3:1, de aproximadamente 1:1,25 a aproximadamente 1,25:1, de aproximadamente 1:1,2 a aproximadamente 1,2:1, de aproximadamente 1:1,15 a aproximadamente 1,15:1, de aproximadamente 1:1,1 a aproximadamente 1,1:1 o de aproximadamente 1:1,05 a aproximadamente 1,05:1 y similares.

35 Cocatalizadores

En determinados aspectos dirigidos a composiciones de catalizador que contienen un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, cuyos ejemplos incluyen compuestos de hidrocarbilo metálico que no son haluros, compuestos de haluros de hidrocarbilo metálico, compuestos de alquilo metálico que no son haluros, compuestos de haluro de alquilo metálico, etc. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un metal de los grupos 1, 2, 11, 12, 13 o 14; alternativamente, un metal de los grupos 13 o 14; o alternativamente, un metal del grupo 13. Por tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo metálico que no es haluro o haluro de hidrocarbilo metálico) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, cinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio; o alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o alquilo metálico, con o sin un haluro, pueden comprender un hidrocarbilo o alquilo de litio, un hidrocarbilo o alquilo de magnesio, un hidrocarbilo o alquilo de boro, un hidrocarbilo o alquilo de cinc, o un hidrocarbilo o alquilo de aluminio.

En aspectos particulares dirigidos a composiciones de catalizador que contienen soporte de activador I y soporte de activador II, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio o un compuesto de organolitio, y esto incluye cualquier combinación de estos materiales. En un aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano; alternativamente, un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, un compuesto iónico ionizante; alternativamente, un compuesto de organocinc; alternativamente, un compuesto de organomagnesio; o alternativamente, un compuesto de organolitio.

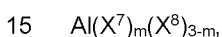
Compuesto de organoaluminio

En algunos aspectos, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde cada R^Z puede ser independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, cada R^Z puede ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde cada X^7 puede ser independientemente un hidrocarbilo; cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m puede ser de 1 a 3, ambos inclusive. Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo e incluye, por ejemplo, grupos arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo y aralquinilo.

En un aspecto, cada X^7 puede ser independientemente cualquier hidrocarbilo que tenga de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono descrito en la presente memoria. En otro aspecto de la presente invención, cada X^7 puede ser independientemente cualquier alquilo que tenga de 1 a 10 átomos de carbono descrito en la presente memoria. Por ejemplo, cada X^7 puede ser independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo y similares, en otro aspecto más de la presente invención.

Según un aspecto de la presente invención, cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, de los que cualquiera tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, cada X^8 puede seleccionarse independientemente de flúor y cloro. Sin embargo, en otro aspecto, X^8 puede ser cloro.

En la fórmula, $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$, m puede ser un número de 1 a 3, ambos inclusive, y típicamente m puede ser 3. El valor de m no está limitado a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de agrupación de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para su uso según la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes específicos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-*n*-propilaluminio (TNPA), tri-*n*-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un método para poner en contacto previamente un compuesto (o compuestos) de metalloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina opcional para formar una mezcla en contacto previo, antes de poner en contacto esta mezcla en contacto previo con un soporte de activador para formar una composición de catalizador. Cuando la composición de catalizador se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla en contacto previo y otra parte del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla en contacto posterior preparada cuando la mezcla en contacto previo se pone en contacto con los soportes de activador de óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto de organoaluminio se puede usar para preparar la composición de catalizador en la etapa de contacto previo o de contacto posterior. Alternativamente, todos los componentes de catalizador pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

Además, se puede usar más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de contacto previo o en la etapa de contacto posterior. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usado tanto en las mezclas en contacto previo como en las mezclas en contacto posterior, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen cantidades totales de compuestos de organoaluminio independientemente de si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

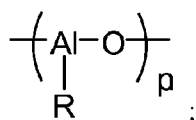
Compuestos de aluminóxano

Determinados aspectos de la presente invención proporcionan una composición de catalizador que puede

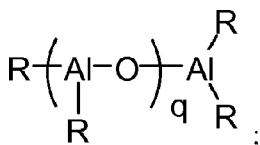
comprender un compuesto de aluminoxano. Como se usan en la presente memoria, las expresiones "aluminoxano" y "compuesto de aluminoxano" se refieren a compuestos, composiciones, mezclas o especies diferenciadas de aluminoxano, independientemente de la manera en que se preparen, formen o proporcionen de otra manera dichos aluminoxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición de catalizador que comprende un compuesto de aluminoxano en la que se proporciona aluminoxano como el poli(óxido de hidrocarbilo aluminio), o en la que se proporciona aluminoxano como la combinación de un compuesto de aluminio alquilo y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos también se pueden mencionar como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminoxanos.

Los otros componentes de catalizador típicamente pueden ponerse en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactantes, intermedios y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta manera puede recogerse mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición de catalizador puede introducirse en el reactor de polimerización sin aislarla.

El compuesto de aluminoxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras de jaula, o mezclas de las tres. La presente invención abarca compuestos de aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:



en donde cada R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p en esta fórmula puede ser un número entero de 3 a 20. El resto AIRO mostrado aquí también puede constituir la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Por tanto, la presente invención abarca aluminosiloxanos lineales que tienen la fórmula:



en donde cada R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y q en esta fórmula puede ser un número entero de 1 a 50.

Además, los aluminoxanos pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $\text{R}^{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3r}$, en donde cada R^t puede ser independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado terminal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; cada R^b puede ser independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de puente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r puede ser 3 o 4; y α puede ser igual a $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados y $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

Por tanto, los aluminoxanos que pueden emplearse en las composiciones de catalizador de la presente invención pueden representarse generalmente mediante fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$ y similares. En estas fórmulas, cada grupo R puede ser independientemente un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminosiloxano que se pueden usar según la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano y similares, o cualquier combinación de los mismos. El metilaluminoxano, el etilaluminoxano y el iso-butilaluminoxano se pueden preparar a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se mencionan como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También entra dentro del alcance de la invención el uso de un aluminoxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la patente de EE. UU. n.º 4,794,096, incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano $(\text{R-Al-O})_p$ y $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de la manera en que se prepare, almacene y use el organoaluminoxano, el valor de p y q puede variar dentro de una única muestra de aluminoxano, y dichas combinaciones de organoaluminoxanos se contemplan en la

presente memoria.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminoxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminoxano (o aluminoxanos) a los moles totales de complejo o complejos de metaloceno en la composición generalmente puede estar entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100000:1. En otro aspecto, la relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15000:1. Opcionalmente, se puede añadir aluminoxano a un sistema de reactor de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminoxanos se pueden preparar mediante diversos procedimientos. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminoxano en las patentes de EE. UU. n.º 3,242,099 y 4,808,561, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad. Por ejemplo, agua en un disolvente orgánico inerte puede hacerse reaccionar con un compuesto de aluminio alquilo, tal como $(R^2)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminoxano deseado. Aunque no se pretende quedar limitado por esta declaración, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminoxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, estando ambas abarcadas por esta invención. Alternativamente, se pueden preparar organoaluminoxanos haciendo reaccionar un compuesto de aluminio alquilo, tal como $(R^2)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Compuestos de organoboro y organoborato

Según otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. Dichos compuestos pueden incluir compuestos de boro neutro, sales de borato y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos de fluoroorganoboro y compuestos de fluoroorganoborato.

Cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede utilizarse con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio y similares, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no se pretende quedar limitado por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, pueden formar aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con un complejo de metal de transición (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. 5,919,983, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad). Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pág. 14756-14768.

Generalmente se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales de compuesto o compuestos de metaloceno en la composición de catalizador puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejo o complejos de metaloceno. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de fluoroorganoboro o compuesto de fluoroorganoborato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejo o complejos de metaloceno.

Compuestos iónicos ionizantes

En otro aspecto, las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un cocatalizador para potenciar la actividad de la composición de catalizador. Aunque no se pretende quedar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de metaloceno y convertir el complejo de metaloceno en uno o más complejos de metaloceno catiónico, o complejos de metaloceno catiónico incipientes. De nuevo, aunque no se pretende quedar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante al extraer parcial o totalmente un ligando aniónico, tal como el ligando monoaniónico (por ejemplo, cloro, etc.), del complejo de metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un cocatalizador independientemente de si ioniza el compuesto de metaloceno, sustrae un ligando de una manera tal que forme un par de iones, debilita

el enlace de metal-ligando en el metaloceno, simplemente se coordina con un ligando o activa el metaloceno mediante algún otro mecanismo.

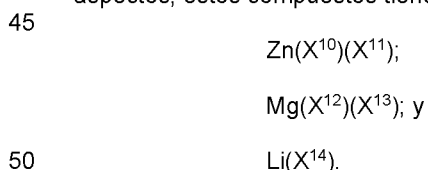
Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el compuesto de metaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad potenciada de la composición de catalizador en su conjunto, en comparación con una composición de catalizador que no contiene un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio y similares, o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a estos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las patentes de EE. UU. n.º 5 576 259 y 5 807 938, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria en su totalidad.

Compuestos de organocinc, organomagnesio y organolitio

Otros aspectos se refieren a composiciones de catalizador que pueden incluir un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o una combinación de los mismos. En algunos aspectos, estos compuestos tienen las siguientes fórmulas generales:



En estas fórmulas, X^{10} , X^{12} y X^{14} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , y X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} o hidrocarboxi de C_1 a C_{18} . Se contempla que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser iguales, o que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser diferentes.

En un aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{12} , grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 , o grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 descritos en la presente memoria. En otro aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo alquilo de C_1 a C_{18} , grupo alqueno de C_2 a C_{18} , grupo arilo de C_6 a C_{18} o grupo aralquilo de C_7 a C_{18} descritos en la presente memoria; alternativamente, cualquier grupo alquilo de C_1 a C_{12} , grupo alqueno de C_2 a C_{12} , grupo arilo de C_6 a C_{12} o grupo aralquilo de C_7 a C_{12} descritos en la presente memoria; o alternativamente, cualquier grupo alquilo de C_1 a C_5 , grupo alqueno de C_2 a C_5 , grupo arilo de C_6 a C_8 o grupo aralquilo de C_7 a C_8 descritos en la presente memoria. Por tanto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo

5 octadecilo, un etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, un grupo octadecenilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo o un grupo toliilo, y similares. En otro aspecto más, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo (por ejemplo, neopentilo), o tanto X^{10} como X^{11} (o tanto X^{12} como X^{13}) pueden ser metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o pentilo (por ejemplo, neopentilo).

10 X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} o hidrocarboxi de C_1 a C_{18} (por ejemplo, cualquier grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} , de C_1 a C_{12} , de C_1 a C_{10} o de C_1 a C_8 descrito en la presente memoria). En algunos aspectos, X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro (por ejemplo, Cl) o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} o hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternativamente, H, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 o hidrocarboxi de C_1 a C_8 ; o alternativamente, H, Br, Cl, F, I, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo (por ejemplo, neopentilo), hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, toliilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, fenoxi, toloxi, xiloxi o benzoxi.

20 En otros aspectos, el compuesto de organocinc y/o de organomagnesio puede tener uno o dos restos de hidrocarbilsililo. Cada hidrocarbilo del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo de C_1 a C_{18} , un grupo alquenilo de C_2 a C_{18} , un grupo arilo de C_6 a C_{18} , un grupo aralquilo de C_7 a C_{18} , etc.). Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilsililo pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo, trimetilsililmetilo y similares.

25 Los compuestos de organocinc ejemplares que se pueden usar como cocatalizadores pueden incluir, pero no se limitan a, dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsilil)cinc, di(trietilsilil)cinc, di(triisopropilsilil)cinc, di(trifenilsilil)cinc, di(alildimetilsilil)cinc, di(trimetilsililmetil)cinc y similares, o combinaciones de los mismos.

30 De manera similar, los compuestos de organomagnesio ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, dineopentilmagnesio, di(trimetilsililmetil)magnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de neopentilmagnesio, cloruro de trimetilsililmetilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de neopentilmagnesio, bromuro de trimetilsililmetilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de propilmagnesio, yoduro de butilmagnesio, yoduro de neopentilmagnesio, yoduro de trimetilsililmetilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de propilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de neopentilmagnesio, etóxido de trimetilsililmetilmagnesio, propóxido de metilmagnesio, propóxido de etilmagnesio, propóxido de propilmagnesio, propóxido de butilmagnesio, propóxido de neopentilmagnesio, propóxido de trimetilsililmetilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de propilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de neopentilmagnesio, fenóxido de trimetilsililmetilmagnesio y similares, o cualquier combinación de los mismos.

45 Asimismo, los compuestos de organolitio ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio (por ejemplo, t-butil-litio), neopentil-litio, trimetilsililmetil-litio, fenil-litio, toliil-litio, xilil-litio, bencil-litio, (dimetilfenil)metil-litio, alil-litio y similares, o combinaciones de los mismos.

Monómeros de olefina

50 Los reactantes insaturados que se pueden emplear con composiciones de catalizador y los procesos de polimerización de esta invención típicamente pueden incluir compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procesos de homopolimerización que usan una sola olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc. que usan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Como ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes en general pueden contener una cantidad importante de etileno (porcentaje molar >50) y una cantidad menor de comonómero (porcentaje molar <50), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno a menudo pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

60 En esta invención se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados habituales que se pueden polimerizar con las composiciones de catalizador de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos

normales, los cinco decenos normales y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno y similares, también se pueden polimerizar como se describe en la presente memoria. El estireno también se puede emplear como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina puede ser una olefina C₂-C₂₀; alternativamente, una α-olefina C₂-C₂₀; alternativamente, una olefina C₂-C₁₂; alternativamente, una α-olefina C₂-C₁₀; alternativamente, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, etileno o propileno; alternativamente, etileno; o alternativamente, propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero (por ejemplo, una α-olefina C₂-C₂₀, una α-olefina C₃-C₂₀, etc.). Según un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el proceso de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y similares, o combinaciones de los mismos. Según un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender una α-olefina (por ejemplo, una α-olefina C₃-C₁₀), mientras que en otra realización, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquier combinación de los mismos.

En general, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización para producir un copolímero puede ser de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 50 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 35 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. Asimismo, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 20 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero.

Aunque no se pretende quedar limitado por esta teoría, cuando se usan como reactantes olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o retardar la reacción de polimerización. Por tanto, no se esperaría que la parte o partes cíclicas y/o ramificadas de la olefina algo eliminadas del doble enlace carbono-carbono impidiera la reacción de la forma en que lo harían los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono.

Según un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactante puede ser etileno, de modo que la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que implique solo etileno, o una copolimerización con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones de catalizador de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Composiciones de catalizador

En algunos aspectos, la presente invención puede emplear composiciones de catalizador que contienen soporte de activador I y soporte de activador II, mientras que en otros aspectos, la presente invención puede emplear composiciones de catalizador que contienen un compuesto de metaloceno (uno o más de uno), soporte de activador I y soporte de activador II. Estas composiciones de catalizador se pueden utilizar para producir homopolímeros, copolímeros y similares de poliolefinas, para una variedad de aplicaciones de uso final. El soporte del activador I y el soporte del activador II se analizan anteriormente en la presente memoria. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición de catalizador puede contener más de un componente de soporte de activador I y/o más de un componente de soporte de activador II. Además, en las composiciones de catalizador y/o los procesos de polimerización se pueden emplear compuestos catalíticos adicionales, distintos de los especificados como soporte de activador I, soporte de activador II y el compuesto de metaloceno, siempre que el compuesto o compuestos catalíticos adicionales no resten valor a las ventajas descritas en la presente memoria.

Los óxidos sólidos tratados químicamente del soporte de activador I se analizan anteriormente. Por ejemplo, el soporte de activador I puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un (óxido sólido halogenado), un óxido sólido fluorado, un óxido sólido clorado, un óxido sólido bromado, un óxido sólido yodado o cualquier combinación de los mismos. Los óxidos sólidos tratados químicamente del soporte de activador II también se analizan anteriormente. Por ejemplo, el soporte de activador II puede comprender un óxido sólido sulfatado, un óxido sólido fosfatado o una combinación de los mismos.

En general, las composiciones de catalizador de la presente invención comprenden un compuesto de metaloceno, soporte de activador I y soporte de activador II. Anteriormente en la presente memoria se describen diversos compuestos de metaloceno sin puente útiles en la presente invención. Opcionalmente, dichas composiciones de catalizador pueden comprender además uno o más de un compuesto de cocatalizador (también se han analizado anteriormente en la presente memoria cocatalizadores adecuados, tales como compuestos de organoaluminio). Por tanto, una composición de catalizador de esta invención puede comprender un compuesto de metaloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte de activador I puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice clorada o combinaciones de las mismas. Asimismo, el soporte de activador II puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina sulfatada, alúmina fosfatada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-alúmina fosfatada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada o combinaciones de las mismas. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos. Por consiguiente, una composición de catalizador coherente con aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno basado en circonio o hafnio sin puente; y un óxido sólido fluorado (u óxido sólido clorado); y un óxido sólido sulfatado (o un óxido sólido fosfatado); y un cocatalizador (o un compuesto de organoaluminio, tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno, soporte de activador I y soporte de activador II (con o sin un cocatalizador), en donde esta composición de catalizador está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición de catalizador tiene actividad catalítica, analizada a continuación en la presente memoria, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede consistir esencialmente en un compuesto de metaloceno, soporte de activador I y soporte de activador II (o un compuesto de metaloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organoaluminio), en donde no hay otros materiales presentes en la composición del catalizador que aumenten/disminuyan la actividad de la composición de catalizador en más de aproximadamente un 10 % de la actividad catalítica de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, se pueden emplear estos cocatalizadores. Por ejemplo, una composición de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno, soporte de activador I y soporte de activador II puede comprender además un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio y similares, o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. Puede haber más de un cocatalizador presente en la composición de catalizador.

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición de catalizador es una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno sin puente (uno o más de uno), solamente un componente de soporte de activador I y solamente un componente de soporte de activador II. En estos y otros aspectos, la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno; alúmina fluorada, alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, alúmina revestida con sílice fluorada o alúmina revestida con sílice clorada; y alúmina sulfatada, alúmina fosfatada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-alúmina fosfatada, alúmina revestida con sílice sulfatada o alúmina revestida con sílice fosfatada.

Esta invención abarca además métodos para producir estas composiciones de catalizador, tales como, por ejemplo, poner en contacto los componentes de catalizador respectivos en cualquier orden o secuencia. Por tanto, en un aspecto, la composición de catalizador se puede producir mediante un proceso que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el compuesto de metaloceno, el soporte de activador I y el soporte de activador II. En otro aspecto, la composición de catalizador se puede producir mediante un proceso que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el compuesto de metaloceno, el soporte de activador I, el soporte de activador II y el cocatalizador (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio).

El compuesto de metaloceno puede ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla en contacto previo con los soportes de activador.

El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de contacto previo, entre el compuesto de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio típicamente varía de un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se pueden emplear tiempos de contacto previo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el proceso de contacto previo se puede llevar a cabo en múltiples etapas, en lugar de una sola etapa, en las que se pueden preparar múltiples mezclas, cada una comprendiendo un conjunto diferente de componentes de catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes de catalizador se pueden poner en contacto formando una primera mezcla, seguido del contacto de la primera mezcla con al menos otro componente de catalizador formando una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Se pueden llevar a cabo múltiples etapas de contacto previo en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además se pueden llevar a cabo múltiples etapas de contacto previo en serie (secuencialmente), en paralelo o una combinación de las mismas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes de catalizador se puede formar en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente de catalizador adicional se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que está situado típicamente después del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes de catalizador se pueden dividir y usar en diferentes tratamientos de contacto previo. Por ejemplo, parte de un componente de catalizador puede introducirse en un primer recipiente de contacto previo para ponerlo en contacto previo con al menos otro componente de catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente de catalizador puede introducirse en un segundo recipiente de contacto previo para ponerlo en contacto previo con al menos otro componente de catalizador, o puede introducirse directamente en el reactor, o una combinación de los mismos. El contacto previo puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitada, varios dispositivos de mezcla estática, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes de catalizador (por ejemplo, un compuesto de metaloceno, soporte de activador I y soporte de activador II, un cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras procede la reacción de polimerización. Alternativamente, dos cualesquiera o más de estos componentes de catalizador se pueden poner en contacto previo en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de contacto previo puede ser continua, en la que el producto en contacto previo puede suministrarse continuamente al reactor, o puede ser un proceso por etapas o en lotes en el que un lote de producto en contacto previo puede añadirse para generar una composición de catalizador. Esta etapa de contacto previo se puede llevar a cabo durante un periodo de tiempo que puede variar desde unos pocos segundos hasta tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de contacto previo continuo puede durar generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de contacto previo continua puede durar de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla en contacto previo de compuesto de metaloceno, el monómero de olefina y el cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con los soportes de activador, esta composición (con la adición de los soportes de activador) puede denominarse "mezcla en contacto posterior". Opcionalmente, la mezcla en contacto posterior puede permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos contacto posterior entre la mezcla en contacto previo y el soporte de activador generalmente varían de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En otro aspecto, el tiempo de contacto posterior puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. La etapa de contacto previo, la etapa de contacto posterior, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición de catalizador que se prepara sin contacto previo o contacto posterior. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de contacto previo ni una etapa de contacto posterior.

La mezcla en contacto posterior puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla en contacto previo y los soportes de activador, de manera que una parte de los componentes de la mezcla en contacto previo pueda inmovilizarse, adsorberse o depositarse sobre los mismos. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla en contacto posterior generalmente se puede calentar hasta una temperatura de aproximadamente $-17,8^{\circ}\text{C}$ (0°F) a aproximadamente $65,6^{\circ}\text{C}$ (150°F), o de aproximadamente $4,4^{\circ}\text{C}$ (40°F) a aproximadamente 35°C (95°F).

Cuando se usa una etapa de contacto previo, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina a moles totales de metaloceno o metalocenos en la mezcla en contacto previo típicamente puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para tener en cuenta aspectos de esta invención donde se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metaloceno en una etapa de contacto previo. Además, en otro aspecto de la invención, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente

1000:1.

En general, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a soportes de activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio a los soportes de activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuesto de metaloceno a soporte de activador (total de soporte de activador I y soporte de activador II) puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1000000. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:1000000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10000. Sin embargo, en otro aspecto, la relación en peso del compuesto de metaloceno a los soportes de activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Las composiciones de catalizador de la presente invención tienen generalmente una actividad catalítica mayor de aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según requiera el contexto) por gramo de soportes de activador por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor de aproximadamente 150, mayor de aproximadamente 250 o mayor de aproximadamente 500 g/g/h. En aún otro aspecto, las composiciones de catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad catalítica mayor de aproximadamente 550, mayor de aproximadamente 650 o mayor de aproximadamente 750 g/g/h. Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor de aproximadamente 1000 g/g/h o mayor de aproximadamente 1500 g/g/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 80 °C y una presión de reactor de aproximadamente 2,1 MPa (310 psig). Además, dichas actividades catalíticas se pueden lograr cuando la composición de catalizador contiene un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, etc.). Adicionalmente, en algunos aspectos, el soporte de activador I puede comprender alúmina fluorada, sílice-alúmina fluorada o alúmina revestida con sílice fluorada, y el soporte de activador II puede comprender alúmina sulfatada, alúmina fosfatada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-alúmina fosfatada, alúmina revestida con sílice sulfatada o alúmina revestida con sílice fosfatada.

Como se analiza anteriormente en la presente memoria, cualquier combinación del compuesto de metaloceno sin puente, soporte de activador I, soporte de activador II, el compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina, puede ponerse en contacto previo en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier contacto previo con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de contacto previo sea igual que la olefina a polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de contacto previo entre cualquier combinación de los componentes de catalizador durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla en contacto previo se puede usar en una etapa subsiguiente de contacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, uno o más compuestos de metaloceno, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno se pueden usar en una etapa de contacto previo durante un primer periodo de tiempo, y esta mezcla en contacto previo se puede poner en contacto entonces con los soportes de activador para formar una mezcla en contacto posterior que se puede poner en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de contacto previo, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno, el monómero olefínico, los soportes de activador y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Opcionalmente, se puede dejar que la mezcla en contacto posterior permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de iniciar el proceso de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de contacto posterior entre la mezcla en contacto previo y cualquier componente de catalizador restante pueden ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

55 Procesos de polimerización

Las composiciones de catalizador de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Uno de dichos procesos para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero (uno o más) de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente, soporte de activador I, soporte de activador II y un cocatalizador opcional. Los soportes de activador I y II, y los compuestos de metaloceno con puente, sin puente y/o dinucleares adecuados se analizan anteriormente en la presente memoria. Opcionalmente, la composición de catalizador puede comprender además uno o más un compuesto o compuestos de organoaluminio (u otro cocatalizador adecuado). Por tanto,

un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador puede emplear una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno (uno o más), soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organoaluminio.

5 En algunos aspectos, el soporte de activador I puede comprender (o consistir esencialmente en o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, alúmina revestida con sílice
10 revestida con sílice fosfatada o cualquier combinación de las mismas. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

15 Según otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un cocatalizador opcional, en donde el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un
20 compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio o un compuesto de organolitio o cualquier combinación de los mismos. Por tanto, aspectos de esta invención se refieren a un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador, comprendiendo los procesos poner en contacto una
25 composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero (uno o más) de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, y la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metalloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de aluminóxano; alternativamente, un compuesto de metalloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, un compuesto de metalloceno, soporte de
30 activador I, soporte de activador II y un compuesto iónico ionizante; alternativamente, compuesto de metalloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organoaluminio; alternativamente, un compuesto de metalloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organocinc; alternativamente, un compuesto de metalloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organomagnesio; o alternativamente, un compuesto de metalloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un compuesto de organolitio. Además, se puede emplear más de un cocatalizador, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de
35 organoaluminio y un compuesto iónico ionizante, etc.

Según otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno, solamente un componente de soporte de activador I, solamente un componente de soporte de activador II y un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio.

40 Las composiciones de catalizador de la presente invención están destinadas a cualquier método de polimerización de olefina usando diversos tipos de sistemas de reactor y reactores de polimerización. El sistema de reactor de polimerización puede incluir cualquier reactor de polimerización que pueda polimerizar monómeros y comonómeros (un comonómero o más de uno) de olefina para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden mencionarse como reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos. Para los diversos tipos de reactores se usan las condiciones de polimerización adecuadas. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. En los procesos continuos se podría usar descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total del monómero sin reaccionar, el comonómero sin reaccionar y/o el diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o de tipos diferentes (por ejemplo, un solo reactor, reactor doble, más de dos reactores). La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados mediante un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento del otro o de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores subsiguientes para la polimerización continua. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluya, pero sin limitarse a, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de fase

gaseosa, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o fase gaseosa. Los múltiples reactores se pueden hacer funcionar en serie, en paralelo o de ambas formas.

5 Según un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y el comonómero se pueden suministrar de manera continua a un reactor de bucle, donde tiene lugar la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un sistema de catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada
10 continua desde este reactor de una suspensión, que comprende partículas poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor se puede evaporar de forma instantánea para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, la evaporación instantánea, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica en un ciclón o
15 hidrociclón, o separación por centrifugación.

Por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415 se describe un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso en forma de partículas).

20 Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden producirse en condiciones volumétricas donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE. UU. n.º 5,455,314.

Según otro aspecto más de esta invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. En dichos sistemas se puede emplear una corriente de reciclaje continua que contenga uno o más monómeros reciclados de manera continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador, en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje se puede retirar del lecho fluidizado y volver a reciclar en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o recién preparado para sustituir el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en varias
30 etapas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientemente mientras se suministra un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. En las patentes de EE. UU. n.º 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304 se describe un tipo de reactor de fase gaseosa.

40 Según otro aspecto más de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener diversas zonas donde se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores nuevos. El monómero se puede arrastrar en una corriente gaseosa inerte y se puede introducir en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos se pueden arrastrar en una corriente gaseosa y se pueden introducir en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear de
45 manera apropiada para obtener las condiciones óptimas de reacción de polimerización.

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

Los sistemas de reactor de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes de catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de la materia prima, el almacenamiento y la preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del proceso.

65 Las condiciones de polimerización que se controlan para conseguir eficiencia y para proporcionar las

propiedades de polímero deseadas pueden incluir la temperatura, la presión y las concentraciones de diversos reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de despolimerización, según la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, dependiendo del tipo de reactor o reactores de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización en general puede encontrarse dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C. Diversas condiciones de polimerización pueden mantenerse sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular de polímero de olefina.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa suele ser de aproximadamente 1,4 MPa a 3,4 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo en general a aproximadamente de 138 a 517 MPa (20000 a 75000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que se produce en general a temperaturas y presiones más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Aspectos de esta invención se refieren a procesos de polimerización de olefina que comprenden poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina (por ejemplo, un copolímero de etileno) producido por el proceso puede tener cualquiera de las propiedades de polímero descritas en la presente memoria, por ejemplo, un índice de fusión inferior o igual a aproximadamente 25 g/10 min, una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,89 g/cm³ a aproximadamente 0,96 g/cm³, un Mw en un intervalo de aproximadamente 75000 a aproximadamente 500000 g/mol y/o un Mn en un intervalo de aproximadamente 5000 a aproximadamente 150000 g/mol.

Aspectos de esta invención también se refieren a procesos de polimerización de olefina llevados a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Un proceso de polimerización de olefina de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un cocatalizador opcional, en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido (no se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización). Como reconocería un experto en la técnica, el hidrógeno puede generarse in situ mediante composiciones de catalizador de metaloceno en diversos procesos de polimerización de olefina, y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición de catalizador y el compuesto o compuestos de metaloceno específicos empleados, el tipo de proceso de polimerización usado, las condiciones de reacción de polimerización utilizadas, etc.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el proceso de polimerización en presencia de una determinada cantidad de hidrógeno añadido. Por consiguiente, un proceso de polimerización de olefina de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de metaloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un cocatalizador opcional, en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido (se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización). Por ejemplo, la relación de hidrógeno al monómero de olefina en el proceso de polimerización se puede controlar, a menudo mediante la relación de alimentación de hidrógeno al monómero de olefina que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido al monómero de olefina en el proceso se puede controlar, por ejemplo, a una relación en peso que se encuentra dentro de un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o reactante de hidrógeno al monómero de olefina se puede mantener sustancialmente constante durante el ciclo de polimerización para un grado de polímero particular. Esto es, la relación de hidrógeno:monómero de olefina se puede seleccionar en una relación particular dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1000 ppm más o menos, y mantenerse en la relación dentro de aproximadamente un +/- 25 % durante el ciclo de polimerización. Por ejemplo, si la relación objetivo es de 100 ppm, entonces mantener la relación de hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante implicaría mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, y en general es, sustancialmente constante a lo largo del ciclo de polimerización para un grado de polímero

particular.

5 Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que el monómero, el comonómero (o los comonómeros) y/o el hidrógeno se puedan impulsar periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la patente de EE. UU. n.º 5,739,220 y la publicación de patente de EE. UU. n.º 2004/0059070, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

10 Los procesos de la presente invención que utilizan una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un cocatalizador opcional, inesperadamente, pueden producir un polímero de olefina que tiene un mayor parámetro de peso molecular (por ejemplo, M_w , etc.) que el de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador I en la composición de catalizador, y que el de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador II en la composición de catalizador. Aunque sin el deseo de quedar limitados por ninguna teoría, los solicitantes creen que un sistema de catalizador que tiene tanto un óxido sólido halogenado como un óxido sólido sulfatado o un óxido sólido fosfatado (o ambos) puede producir pesos moleculares más altos en las mismas condiciones que los sistemas de catalizador que contienen solamente uno de los óxidos sólidos tratados químicamente en solitario. Como se describe en la presente memoria, "mismas condiciones de polimerización" significa que incluyen condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura, presión, productividad del catalizador o actividad catalítica, etc.) y materiales idénticos (por ejemplo, compuesto de metaloceno, cocatalizador, peso total del soporte o soportes de activador, etc.), con la excepción de la selección de los soportes de activador. Como ejemplo, un sistema de catalizador según la presente invención puede contener 100 mg de alúmina fluorada como soporte de activador I y 100 mg de alúmina sulfatada como soporte de activador II. Un parámetro de peso molecular (por ejemplo, M_w) del polímero de olefina (por ejemplo, un copolímero de etileno) producido mediante el proceso de polimerización usando un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno, 100 mg de alúmina fluorada y 100 mg de alúmina sulfatada, puede ser mayor que el mismo parámetro de peso molecular de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización con 200 mg de alúmina fluorada o 200 mg de alúmina sulfatada en el sistema de catalizador.

30 Los procesos descritos en la presente memoria, que utilizan los sistemas de catalizador de doble soporte de activador descritos anteriormente, pueden producir un polímero de olefina que tiene un parámetro de peso molecular aumentado, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso (M_w) aumentado. En algunos aspectos, el M_w del polímero de olefina producido mediante el proceso (usando un sistema de catalizador de doble soporte de activador) puede ser al menos un 1 % mayor, al menos un 2 % mayor, al menos un 3 % mayor, al menos un 4 % mayor o al menos un 5 % mayor que el M_w de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador I o sin soporte de activador II (es decir, un sistema de catalizador de un solo soporte de activador). Por ejemplo, el M_w del polímero de olefina producido mediante el proceso puede ser de un 1 % a aproximadamente un 25 % mayor, de un 1 % a aproximadamente un 20 % mayor, de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 20 % mayor o de aproximadamente un 3 % a aproximadamente un 20 % mayor que el M_w del polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador I o sin soporte de activador II.

45 Los procesos descritos en la presente memoria, que utilizan los sistemas de catalizador de doble soporte de activador descritos anteriormente, pueden producir un polímero de olefina que tiene un parámetro de peso molecular aumentado, por ejemplo, un peso molecular promedio en número (M_n) aumentado. En algunos aspectos, el M_n del polímero de olefina producido mediante el proceso (usando un sistema de catalizador de doble soporte de activador) puede ser al menos un 1 % mayor, al menos un 2 % mayor, al menos un 3 % mayor, al menos un 4 % mayor o al menos un 5 % mayor que el M_n de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador I o sin soporte de activador II (es decir, un sistema de catalizador de un solo soporte de activador). Por ejemplo, el M_n del polímero de olefina producido mediante el proceso puede ser de un 1 % a aproximadamente un 25 % mayor, de un 1 % a aproximadamente un 20 % mayor, de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 20 % mayor o de aproximadamente un 3 % a aproximadamente un 20 % mayor que el M_n del polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador I o sin soporte de activador II.

55 La concentración de los reactantes que entran en el sistema de reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina de polímero y el método de formación de ese producto, en última instancia, pueden determinar las propiedades y atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, de flexión, de impacto, de fluencia, de relajación de la tensión y de dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena corta y mediciones reológicas.

65 Esta invención también se refiere a, y abarca, los polímeros producidos por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos de fabricación se pueden formar a partir de, y/o

pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

Polímeros y artículos

5 Los polímeros de olefina abarcados en la presente memoria pueden incluir cualquier polímero producido a partir de cualquier monómero de olefina y uno o más comonómeros opcionales descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polímero de olefina puede comprender un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno (por ejemplo, etileno/ α -olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), un copolímero de propileno, un terpolímero de etileno, un terpolímero de propileno y similares, incluyendo combinaciones de los mismos. En un aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno, mientras que, en otro aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

10 Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un polímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse mediante diversas técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

15 Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos según algunos aspectos de esta invención pueden tener en general un índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés, g/10 min, ASTM D1238, 190 °C and 2160 gramos de peso) de 0 a aproximadamente 25 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a aproximadamente 10 g/10 min, de 0 a aproximadamente 5 g/10 min, de 0 a aproximadamente 2 g/10 min o de 0 a aproximadamente 1 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 g/10 min.

20 Las densidades de los polímeros basados en etileno producidos usando los sistemas de catalizador y los procesos descritos en la presente memoria son a menudo mayores o iguales a aproximadamente 0,89 g/cm³ (ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C). En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero de etileno puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,89 a aproximadamente 0,96 g/cm³. Sin embargo, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,95 g/cm³, de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,94 g/cm³ o de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,93 g/cm³.

25 Los polímeros de etileno, tales como copolímeros, terpolímeros, etc., coherentes con diversos aspectos de la presente invención en general pueden tener pesos moleculares promedio en peso (Mw), por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 50000 a aproximadamente 700000 g/mol, de aproximadamente 75000 a aproximadamente 500000 g/mol, de aproximadamente 100000 a aproximadamente 500000 g/mol, de aproximadamente 100000 a aproximadamente 400000 g/mol o de aproximadamente 150000 a aproximadamente 600000 g/mol. Asimismo, los intervalos no limitantes adecuados del peso molecular promedio en número (Mn) pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 5000 a aproximadamente 150000 g/mol, de aproximadamente 5000 a aproximadamente 50000 g/mol, de aproximadamente 10000 a aproximadamente 150000 g/mol, de aproximadamente 10000 a aproximadamente 50000 g/mol o de aproximadamente 50000 a aproximadamente 150000 g/mol.

30 La relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersidad, para los polímeros de esta invención no se limitan a ningún intervalo particular. En algunos aspectos, sin embargo, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 35, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 30, de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 30, de aproximadamente 2 a aproximadamente 25, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 10, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 3, de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,5 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 40.

35 Los polímeros de olefina, ya sean homopolímeros, copolímeros, etc. pueden formarse en diversos artículos de fabricación. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente para el envasado de alimentos, un artículo para servicio de alimentos, un depósito de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete y similares. Se pueden emplear diversos procesos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por rotación, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfiles,

5 termoconformación y similares. Adicionalmente, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar atributos favorables para el procesado de polímeros o el producto de uso final. Dichos procesos y materiales se describen en Modern Plastics Encyclopedia, edición de mediados de noviembre de 1995, Vol. 72, n.º 12; y Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992.

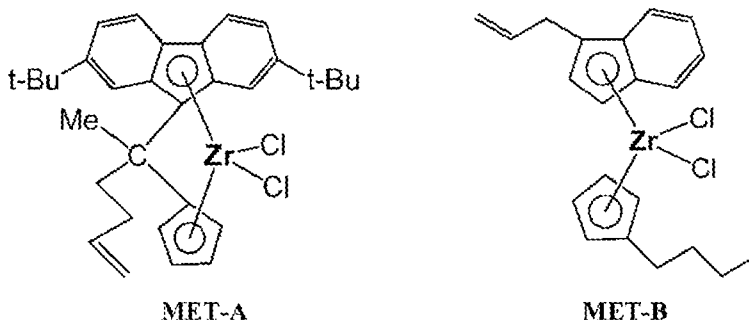
10 Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido mediante cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en un sistema de reacción de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de metalloceno, soporte de activador I (por ejemplo, un óxido sólido fluorado), soporte de activador II (por ejemplo, un óxido sólido sulfatado) y un cocatalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de formación puede comprender combinación, procesamiento en estado fundido, extrusión, molde o termoformado, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

Ejemplos

20 La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de la presente invención.

Los siguientes compuestos de metalloceno con y sin puente representativos se usaron en los ejemplos que siguen (Me = metilo; t-Bu = terc-butilo):

25



30 Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, empresa Agilent) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas GPC Styragel HMW-6E (Waters, MA) funcionando a 145 °C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se ajustó en 1 ml/min, y las concentraciones de solución polimérica estaban dentro del intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de las muestras se realizó a 150 °C durante teóricamente 4 horas, con agitación ocasional y suave, antes de transferir las soluciones a viales de muestra para inyección. Se usó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular usando una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como patrón. La tabla integral del patrón se predeterminó en un experimento independiente con SEC-MALS. Para minimizar la variación, los ejemplos 1-5 se analizaron al mismo tiempo y los ejemplos 6-10 se analizaron al mismo tiempo.

40 Se obtuvo una alúmina de W.R. Grace con la denominación "alúmina A" que tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g y volumen de poro de aproximadamente 1,2 ml/g. Este material se obtuvo como un polvo que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 90 micrómetros. En primer lugar, la alúmina se calcinó a aproximadamente 600 °C durante aproximadamente 6 horas, y después se puso en contacto con ortosilicato de tetraetilo en isopropanol para alcanzar un 25 % de SiO₂. Después del secado, el óxido sólido se impregnó hasta una humedad incipiente con bifluoruro de amonio al 10 % (basado en el peso del óxido sólido) en solución en metanol. Esta mezcla entonces se puso en una bandeja plana y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar el soporte, se pusieron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 44,45 mm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras el disco daba soporte al polvo, se sopló hacia arriba a través del disco aire (se puede sustituir por nitrógeno) secado al pasar a través de una columna de tamiz molecular 13X, a una tasa lineal de aproximadamente 12,58 a 14,16 ml/s (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Luego se encendió un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y se elevó la temperatura a una tasa de aproximadamente 400 °C por hora hasta la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 600 °C. A esta temperatura, se dejó que el polvo se fluidificara durante aproximadamente tres horas al aire seco. Después de ello, la alúmina revestida con sílice fluorada se recogió y se almacenó en

55

nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera. Este soporte de activador de alúmina revestida con sílice fluorada se abrevia F-Si/Al en los ejemplos que siguen.

5 El soporte de activador de alúmina sulfatada se preparó a partir de la misma alúmina (alúmina A de W.R. Grace) usada para la alúmina revestida con sílice fluorada. Después de calcinarse en un horno de mufla durante 12 horas a 600 °C, la alúmina se dejó enfriar. Luego, el óxido sólido se impregnó con una solución de ácido sulfúrico en metanol, de manera que se añadieron 3 ml de metanol por gramo de alúmina. El metanol contenía suficiente ácido sulfúrico para igualar aproximadamente un 15 % de sulfato basado en el peso de la alúmina. Entonces se calcinó la alúmina sulfatada como se describe para la alúmina revestida con sílice fluorada. El soporte de activador de alúmina sulfatada resultante se abrevia S-Al en los ejemplos que siguen.

Ejemplos 1-5 (comparativos)

15 Los ejemplos 1-5 se produjeron usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todos los ciclos de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable con 1,8 l de isobutano. Se preparó una solución de metaloceno de MET-A a aproximadamente 1 mg/ml en tolueno. Se añadieron aproximadamente 0,4 mmol de alquilaluminio (triisobutilaluminio), 100 mg en total de uno o más soportes de activador y 2 mg de MET-A en ese orden a través de un acceso de carga mientras se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. Se cerró el acceso de carga y se añadió isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron hasta la temperatura de procesamiento deseada de aproximadamente 80 °C, y luego se introdujo en el reactor etileno. Se suministró etileno a demanda para mantener la presión objetivo de 2,14 MPa (310 psig) durante el transcurso del ciclo de polimerización, que se varió para mantener una productividad comparable del catalizador o una producción de polímero dentro de +/- 5 % de 270 gramos para los ejemplos 1-5. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el ciclo mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento automatizado.

20 La tabla I resume los soportes de activador usados en los ejemplos 1-5 y las propiedades de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 1-5 (estos homopolímeros tenían valores de índice de fusión de cero). En la tabla I, Mn es el peso molecular medio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso. Inesperadamente, los polímeros producidos usando tanto un óxido sólido fluorado como un óxido sólido sulfatado (ejemplos 3-5) generalmente tenían Mw y Mn más altos en comparación con los polímeros producidos usando el óxido sólido fluorado solo (ejemplo 1) o el óxido sólido sulfatado solo (ejemplo 2).

35 Tabla I. Soportes de activador y propiedades del polímero de los ejemplos comparativos 1-5.

Ejemplo	Soportes de activador	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
1	100 mg F-Si/Al	109200	304700
2	100 mg S-Al	119000	332800
3	75 mg F-Si/Al 25 mg S-Al	118100	324400
4	50 mg F-Si/Al 50 mg S-Al	120300	335700
5	25 mg F-Si/Al 75 mg S-Al	126500	353300

Ejemplos 6-10

40 Los ejemplos 6-10 se realizaron sustancialmente de la misma manera que los ejemplos 1-5, excepto que se usaron 2 mg de MET-B en lugar de MET-A, y la productividad del catalizador o la producción de polímero estuvo dentro de +/- 5 % de 130 gramos para los ejemplos 6-10. La tabla II resume los soportes de activador usados en los ejemplos 6-10 y las propiedades de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 6-10 (estos homopolímeros tenían valores de índice de fusión de cero a 0,5 g/10 min).

45 Como se muestra en la tabla II, los polímeros producidos usando tanto un óxido sólido fluorado como un óxido sólido sulfatado (ejemplos 8-10) inesperadamente tenían Mw y Mn más altos en comparación con los polímeros producidos usando el óxido sólido fluorado solo (ejemplo 6) o el óxido sólido sulfatado solo (ejemplo 7).

50 Tabla II. Soportes de activador y propiedades del polímero de los ejemplos 6-10.

Ejemplo	Soportes de activador	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
6	100 mg F-Si/Al	75200	188900
7	100 mg S-Al	73900	197 100

ES 2 981 176 T3

8	75 mg F-Si/Al 25 mg S-Al	78800	199800
9	50 mg F-Si/Al 50 mg S-Al	85100	218200
10	25 mg F-Si/Al 75 mg S-Al	88300	210500

La invención se ha descrito anteriormente con referencia a numerosos aspectos y realizaciones, y a ejemplos específicos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de olefina, comprendiendo el proceso poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de metaloceno, soporte de activador I, soporte de activador II y un cocatalizador opcional, en donde:
- 5 el soporte de activador I comprende un óxido sólido halogenado,
- 10 el soporte de activador II comprende un óxido sólido sulfatado y/o un óxido sólido fosfatado y en donde el compuesto de metaloceno comprende un metaloceno sin puente.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde una relación en peso entre el soporte de activador I y el soporte de activador II en la composición de catalizador está en un intervalo de 1:10 a 10:1.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de metaloceno, un óxido sólido fluorado, un óxido sólido sulfatado y un cocatalizador, en donde el cocatalizador opcionalmente comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o cualquier combinación de los mismos.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio, en donde el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos.
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el soporte de activador II comprende un óxido sólido sulfatado.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el soporte de activador II comprende un óxido sólido fosfatado.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el soporte de activador I comprende alúmina fluorada y/o alúmina clorada, y el soporte de activador II comprende alúmina sulfatada y/o alúmina fosfatada.
- 35 8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el soporte de activador I comprende sílice-alúmina fluorada y/o sílice-alúmina clorada, y el soporte de activador II comprende sílice-alúmina sulfatada y/o sílice-alúmina fosfatada.
- 40 9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el soporte de activador I comprende alúmina revestida con sílice fluorada y/o alúmina revestida con sílice clorada, y el soporte de activador II comprende alúmina revestida con sílice sulfatada y/o alúmina revestida con sílice fosfatada.
- 45 10. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor discontinuo, un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, un reactor de alta presión, un reactor tubular, un reactor de autoclave o cualquier combinación de los mismos.
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde un Mw del polímero de olefina producido mediante el proceso es mayor que un Mw de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador I en la composición de catalizador, y mayor que un Mw de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador II en la composición de catalizador.
- 50 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde un Mn del polímero de olefina producido mediante el proceso es mayor que un Mn de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador I en la composición de catalizador, y mayor que un Mn de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin soporte de activador II en la composición de catalizador.
- 55 13. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador se pone en contacto con etileno y un comonómero de olefina que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o una mezcla de los mismos, en donde, opcionalmente:
- 60 (i) el polímero de etileno tiene:
- un índice de fusión menor o igual a 25 g/10 min; (medido según ASTM D1238 190 °C y 2160 gramos)
- 65 una densidad en un intervalo de 0,89 g/cm³ a 0,96 g/cm³;

un Mw en un intervalo de 75000 a 500000 g/mol; y

un Mn en un intervalo de 5000 a 150000 g/mol;

5 (ii) la composición de catalizador comprende un compuesto de metalloceno, un óxido sólido fluorado, un óxido sólido sulfatado y un compuesto de organoaluminio;

(iii) la composición de catalizador comprende un compuesto de metalloceno, un óxido sólido fluorado, un óxido sólido fosfatado y un compuesto de organoaluminio; o

10

(iv) el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión de bucle.

14. Una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno, soporte de activador I que comprende un óxido sólido halogenado, soporte de activador II que comprende un óxido sólido sulfatado y/o un óxido sólido fosfatado, y un cocatalizador opcional, y en donde el compuesto de metalloceno comprende un metalloceno sin puente.

15

15. La composición de la reivindicación 14, en donde:

20

el soporte de activador I comprende alúmina fluorada, sílice-alúmina fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada o una combinación de las mismas; y

el soporte de activador II comprende alúmina sulfatada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida con sílice sulfatada o una combinación de las mismas.