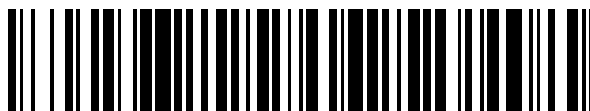


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 464**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2007** **PCT/US2007/086397**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008** **WO08076632**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2007** **E 07868982 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 2099832**

54 Título: **Activadores de catalizadores, procesos para fabricarlos, y uso de los mismos en catalizadores y polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

14.12.2006 US 869931 P

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

16.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LUO, LUBIN;
WU, XIAO y
DIEFENBACH, STEVEN P.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 727 464 T3

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

DESCRIPCIÓN

Activadores de catalizadores, procesos para fabricarlos, y uso de los mismos en catalizadores y polimerización de olefinas

5

Antecedentes

- Los compuestos de alquil aluminio parcialmente hidrolizados conocidos como aluminóxanos (AO) se utilizan para activar los metales de transición para la actividad de polimerización de olefinas. Uno de estos compuestos, el metilaluminóxano (MAO), es un co-catalizador/activador de aluminio elegido con frecuencia en la industria. Se ha dedicado un considerable esfuerzo a mejorar la efectividad de los sistemas catalíticos basados en el uso de aluminóxanos, hidroxialuminóxanos o aluminóxanos modificados para la polimerización de olefinas. Las patentes y publicaciones representativas en el campo del uso de aluminóxano incluyen lo siguiente: la Patente de Estados Unidos n.º 5.324.800 de Welborn et al.; la Patente de Estados Unidos n.º 4.752.597 de Turner; las patentes de EE.UU. 4.960.878 y 5.041.584 de Crapo et al.; el documento WO 96102580 de Dall'occo, et al.; las patentes EP 0 277 003 y EP 0 277 004 de Turner; Hlatky, Turner y Eckman, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 2728-2729; Hlatky y Upton, Macromolecules, 1996, 29, 8019-8020. La Patente de Estados Unidos n.º 5.153.157 de Hlatky y Turner; la Patente de Estados Unidos n.º 5.198.401 de Turner, Hlatky y Eckman; Brintzinger, et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 1143-1170; y similares. Las composiciones de hidroxialuminóxano se describen en las patentes de EE.UU. 6.562.991, 6.555.494, 6.492.292, 6.462.212 y 6.160.145. A pesar de los avances tecnológicos, muchos activadores catalíticos de polimerización basados en aluminóxano aún carecen de la actividad y/o estabilidad térmica necesarias para la aplicación comercial, requieren una carga de aluminio inaceptablemente alta a nivel comercial, son costosos (especialmente el MAO) y tienen otros impedimentos para su implementación comercial.
- La Patente de Estados Unidos n.º 5.384.299 describe sistemas catalíticos bipolares preparados por protólisis a partir de dialquil-metalocenos y aniones borato. El documento WO 91/09882 describe catalizadores de metaloceno catiónicos soportados basados en el anión borato mencionado anteriormente, en el que el sistema catalítico se forma mediante la aplicación de un dialquilmetaloceno y un compuesto de amonio cuaternario de ácido de Brønsted que tiene un anión no coordinante, tetraquispentafluoroborato, a un soporte inorgánico. El soporte se modifica de antemano mediante un compuesto de trialquilaluminio. Una desventaja de este método de aplicación a un soporte es que solo una pequeña parte del metaloceno utilizado está inmovilizado por fisiorción en el material de soporte; y, por lo tanto, el metaloceno es propenso a desprenderse de la superficie de soporte, lo que en última instancia puede dar lugar al ensuciamiento del reactor.
- El documento WO 96/04319 describe un sistema catalítico en el que el anión activador de borato se une covalentemente al material de soporte directamente a través de un átomo de oxígeno del soporte de óxido metálico. Sin embargo, dicho sistema catalítico tiene una baja actividad de polimerización para los estándares comerciales. Otra desventaja de dicho sistema catalítico es descrita por Basset et al. (J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 9361). Basset et al. describen las vías de desactivación del catalizador para dichos aniones activadores de borato unidos por enlace covalente (a través de un átomo de oxígeno del óxido metálico, sílice, soporte), así como una vía de desactivación que involucra la reacción de los anillos de siloxano de cuatro miembros del soporte de sílice (formados por la calcinación de la sílice hasta y por encima de 600 °C). Las vías de desactivación descritas en las publicaciones muestran las limitaciones de los aniones activadores de borato unidos covalentemente a un átomo de oxígeno del portador de óxido metálico y, adicionalmente, la importancia de controlar las estructuras dentro del portador de óxido metálico como resultado de la calcinación. Además, el documento WO 01/90112 A describe un sistema de co-catalizador consistente en al menos compuestos de aluminio o magnesio poliméricos modificados por compuestos de halohidrocarbilo divalentes. Hay un componente de soporte opcional, como sílice, que solo sirve como contenedor para contener el co-catalizador.
- Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones activadoras que sean estables a las vías de desactivación y que exhiban una alta actividad sostenible para polimerizaciones de olefinas comerciales.

La invención

- Esta invención satisface las necesidades descritas anteriormente al proporcionar un método para preparar una composición comprendiendo combinar al menos:

a) una composición preparada combinando

- (i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,
(ii) un compuesto de organoaluminio, y
(iii) una base de Lewis,

- en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y

b) un ácido de Brönsted,

en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a aproximadamente 2:1; y

5 en el que el compuesto de organoaluminio es



en la que Al es aluminio;

10 cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R;

y

n es 3.

15 Esta invención también proporciona un método para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas, comprendiendo combinar un componente de metal de transición alquilado con una composición preparada combinando

20 a) una composición preparada combinando

(i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,

(ii) un compuesto de organoaluminio, y

(iii) una base de Lewis,

25 en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y

b) un ácido de Brönsted,

30 en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a aproximadamente 2:1; y

en el que el compuesto de organoaluminio es



35

en la que Al es aluminio;

cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R;

y

40 n es 3.

Esta invención proporciona además un método para polimerizar un monómero comprendiendo llevar a cabo dicha polimerización en presencia de una composición catalítica para la polimerización de olefinas y un componente de metal de transición alquilado, en el que la composición catalítica se prepara combinando al menos una composición preparada combinando:

45

a) una composición preparada combinando

(i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,

50

(ii) un compuesto de organoaluminio, y

(iii) una base de Lewis,

55 en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y

b) un ácido de Brönsted,

60 en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a aproximadamente 2:1; y

en el que el compuesto de organoaluminio es



65

en la que Al es aluminio;

cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R;

y

n es 3.

Además, esta invención proporciona un método para polimerizar un monómero comprendiendo combinar una composición, un componente de metal de transición alquilado y un monómero, en el que la composición se prepara combinando al menos una composición preparada combinando

a) una composición preparada combinando

(i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,

(ii) un compuesto de organoaluminio, y

(iii) una base de Lewis,

en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y

b) un ácido de Brönsted,

en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a aproximadamente 2:1; y

en el que el compuesto de organoaluminio es

AlR_n

en la que Al es aluminio;

cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R;

y

n es 3.

En dichos métodos y composiciones, la mayoría de los grupos hidroxilo en el portador pueden estar en forma unida al hidrógeno.

Como resultará familiar para los expertos en la técnica, los términos "combinados" y "combinando" tal como se usan en el presente documento significan que los componentes que están "combinados" o el que se está "combinando" se ponen en un recipiente juntos. Del mismo modo, una "combinación" de componentes significa que los componentes se han juntado en un contenedor. El término "par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno", como se usa en este documento, significa al menos dos grupos hidroxilo en el portador que están lo suficientemente cerca para interactuar entre sí a través de enlaces de hidrógeno-oxígeno. Además, como se usa en este documento, el término "mayoría" significa más del setenta por ciento.

Figuras

La Figura 1 muestra las regiones OH de tres espectros IR: (i) espectro de sílice tratada a 150 °C, (ii) espectro de sílice tratada a 200 °C y (iii) espectro de sílice tratada a 600 °C.

La Figura 2 muestra las regiones OH y NH de un espectro IR de una composición activadora derivada de acuerdo con esta invención.

La Figura 3 muestra las regiones OH y NH de un espectro IR de un catalizador soportado basado en una composición activadora derivada de acuerdo con esta invención.

Portadores/Soportes

Los portadores que tienen al menos dos grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, por ejemplo, al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, útiles en composiciones de acuerdo con esta invención, comprenden portadores inorgánicos o portadores orgánicos. Dichos portadores son no calcinados o calcinados a baja temperatura. Como se usa en este documento, un portador "no calcinado" es un portador que no ha sido sometido deliberadamente a un tratamiento de calcinación, y un portador "calcinado a baja temperatura" es un portador que se ha calcinado a una temperatura de hasta 400 °C, o 100 °C a 400 °C, o a 200 °C. El tiempo de calcinación puede ser

de 1 a 24 horas. Además, la calcinación se puede realizar en cualquier atmósfera, por ejemplo, en una atmósfera de aire o en un gas inerte, como nitrógeno, o bajo vacío. Hemos observado que dichos portadores calcinados a baja temperatura o no calcinados, por ejemplo, sílices, tienen una mayor concentración de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno y una cantidad insignificante de anillos de siloxano filtrados. Véase también M. E. Bartram et al., J. Phys. Chem., 1991, Vol. 95, pp. 4453-4463.

Se puede usar una pluralidad de portadores como una mezcla. Un portador de esta invención puede ser poroso y tener un volumen de microporos no inferior a 0,1 ml/g de sílice, o no inferior a 0,3 ml/g. Un portador de esta invención puede tener un volumen de microporos de 1,6 ml/g de sílice. El diámetro promedio de partícula del portador puede ser de 5 micrómetros a 1000 micrómetros, o de 10 micrómetros a 500 micrómetros.

Una sílice útil en esta invención es porosa y tiene un área superficial en el intervalo de 10 m²/g de sílice a 1000 m²/g de sílice, incluyendo el intervalo de 10 m²/g de sílice a 700 m²/g de sílice, un volumen de poro total en el intervalo de 0,1 cc/g de sílice a 4,0 cc/g de sílice, y un diámetro promedio de partículas en el intervalo de 10 micrómetros a 500 micrómetros. Una sílice útil en esta invención puede tener un área superficial en el intervalo de 50 m²/g o 500 m²/g, un volumen de poros en el intervalo de 0,5 cc/g a 3,5 cc/g, y un diámetro promedio de partícula en el intervalo de 15 micrómetros a 150 micrómetros. Una sílice útil puede tener un área superficial en el intervalo de 200 m²/g a 350 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de 1,0 cc/g a 2,0 cc/g, y un diámetro promedio de partícula en el intervalo de 10 micrómetros a 110 micrómetros.

Un diámetro de poro promedio de un portador de dióxido de silicio poroso típico útil en esta invención está en el intervalo de 1 nm (10 angstroms) a 100 nm (1000 angstroms), o de 5 nm (50 angstroms) a 50 nm (500 angstroms), o de 17,5 nm (175 angstroms) a 35 nm (350 angstroms). Un contenido típico de grupos hidroxilo en los portadores de esta invención es de 2,5 mmol de OH/g de sílice a 4,0 mmol de OH/g de sílice, según se determina mediante valoración con trietilaluminio. La mayoría de estos grupos OH activos reaccionan fácilmente con trietilaluminio para producir etano, y esta reacción se puede usar para cuantificar la concentración de grupos OH activos en una sílice particular. Un contenido típico de grupos hidroxilo es de 0,10 mmol de OH/g de sílice a 10 mmol de OH/g de sílice, o 1,0 mmol de OH/g de sílice a 5,0 mmol de OH/g de sílice, o de 2,5 mmol de OH/g de sílice a 4,0 mmol de OH/g de sílice.

Ejemplos de portadores inorgánicos que pueden ser útiles en esta invención incluyen óxidos inorgánicos, compuestos de magnesio y minerales de arcilla. Los óxidos inorgánicos pueden comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de circonio y arcillas. Los ejemplos de óxidos inorgánicos útiles en esta invención incluyen SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂ y sus óxidos dobles, por ejemplo, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂-SiO₂, SiO₂-TiO₂-MgO. Los compuestos de magnesio ejemplares útiles en esta invención incluyen MgCl₂, y MgCl(OEt). Los ejemplos de minerales de arcilla útiles en esta invención incluyen caolín, bentonita, arcilla de kibushi, arcilla geyloam, alofano, hisingerita, pirofilita, talco, micas, montmorillonitas, vermiculita, cloritas, paligeneskita, caolinita, nacrita, dickita y halloisita.

Ejemplos de portadores orgánicos que pueden ser útiles en esta invención incluyen polímero acrílico, polímero de estireno, polímero de etileno y polímero de propileno. Ejemplos de polímeros acrílicos que pueden ser útiles en esta invención incluyen polímeros de monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y metacrilonitrilo y copolímeros de los monómeros y compuestos polimerizables de reticulación que tienen al menos dos enlaces insaturados. Ejemplos de polímeros de estireno que pueden ser útiles en esta invención incluyen polímeros de monómeros de estireno tales como estireno, viniltolueno y etilvinilbenceno, y copolímeros de los monómeros y compuestos polimerizables de reticulación que tienen al menos dos enlaces insaturados. Ejemplos de un compuesto polimerizable de reticulación que tiene al menos dos enlaces insaturados incluyen divinilbenceno, trivinilbenceno, diviniltolueno, divinilcetona, ftalato de dialilo, maleato de dialilo, N,N'-metilenobisacrilamida, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol.

El portador orgánico útil en esta invención tiene al menos un grupo funcional polar. Los ejemplos de grupos funcionales polares adecuados incluyen un grupo amino primario, grupo amino secundario, grupo imino, grupo amida, grupo imida, grupo hidrazida, grupo amidino, grupo hidroxilo, grupo hidroperoxi, grupo carboxilo, grupo formilo, grupo metiloxycarbonilo, grupo carbamoilo, grupo sulfo, grupo sulfino, grupo sulfeno, grupo tiol, grupo tiocarboxilo, grupo tioformilo, grupo pirrolilo, grupo imidazolilo, grupo piperidilo, grupo indazolilo y grupo carbazolilo. Cuando el portador orgánico originalmente tiene al menos un grupo funcional polar, el portador orgánico se puede usar tal como está. También se pueden introducir uno o más tipos de grupos funcionales polares sometiendo el portador orgánico en forma de matriz a un tratamiento químico adecuado. El tratamiento químico puede ser cualquier método capaz de introducir uno o más grupos funcionales polares en el portador orgánico. Por ejemplo, puede ser una reacción entre el polímero acrílico y la polialquilenpoliamina, como la etilendiamina, la propanodiamina, la dietilentriamina, la tetraetilenpentamina o la dipropilenetriamina. Como método específico de dicha reacción, por ejemplo, hay un método para tratar un polímero acrílico (por ejemplo, poli(acrilonitrilo)) en estado de suspensión en una solución mixta de etilendiamina y agua a 100 °C o más, por ejemplo, de 120 °C a 150 °C. La cantidad de grupo funcional polar por gramo unitario en el soporte orgánico que tiene un grupo funcional polar puede ser de 0,01 a 50 mmol/g, o de 0,1 a 20 mmol/g.

Compuestos de organoaluminio

Los compuestos de organoaluminio útiles en esta invención pueden comprender

AlR_n , en la que Al es aluminio; cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R; y n es 3.

Los ejemplos de AlR_n útiles en esta invención incluyen trietilaluminio, triisobutilaluminio, trimetilaluminio, triocetilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio e hidruro de dimetilaluminio.

Los compuestos de organoaluminio de esta invención se pueden preparar mediante cualquier método adecuado, incluidos los métodos actualmente conocidos, como será familiar para los expertos en la técnica, o métodos que pueden llegar a conocerse.

Bases de Lewis

La base de Lewis puede comprender al menos un donador de oxígeno o nitrógeno, o cualquier mezcla de los mismos. La base de Lewis con el donador de oxígeno incluye los éteres R^2_2O y los alcoholes R^3OH o cualquiera de sus mezclas, en la que R^2 en cada caso es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada R^2 puede ser igual o diferente de cualquier otro R^2 , y en la que R^3 en cada caso es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada R^3 puede ser igual o diferente a cualquier otro R^3 . R^2 y R^3 pueden comprender uno o más grupos sustractores de electrones, tales como F o Cl. Por ejemplo, la base de Lewis con donador de oxígeno puede comprender una variedad de éteres y alcoholes, que incluyen t-butiletileter, di-t-butileté, tetrahidrofuran, 2,6-difluorofenol, 4-fluorofenol, pentafluorofenol. La base de Lewis con donador de nitrógeno incluye la amina primaria NH_2R^4 , la amina secundaria NHR^4_2 o la amina terciaria NR^4_3 , o cualquiera de sus mezclas, en la que R^4 en cada caso es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, y cada R^4 puede ser igual o diferente a cualquier otro R^4 . Por ejemplo, la base de Lewis con donador de nitrógeno puede comprender una variedad de aminas, incluyendo NMe_3 , NEt_3 , NMe_2Ph , $\text{NMe}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$, NEt_2Ph , $\text{NEt}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$ o la base de Lewis puede comprender una o más aminas de cadena larga como $\text{NMe}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})$, $\text{NMe}_2(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})$, $\text{NEt}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})$, o $\text{NEt}_2(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})$, en las que p y m se seleccionan independientemente de un número entero de 3 a 20. Los ejemplos de aminas de cadena larga de la fórmula $\text{NMe}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})$ incluyen compuestos tales como $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$, $\text{NMe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$, $\text{NMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{C}_{17}\text{H}_{35})$, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ y $\text{NMe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$. Por ejemplo, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$ normalmente es la especie principal en una composición de amina de cadena larga comercial que generalmente comprende una mezcla de varias aminas. La base de Lewis puede comprender NMe_2Ph , $\text{NMe}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$, NEt_2Ph , $\text{NEt}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$, $\text{NMe}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2$. R^4 puede comprender uno o más grupos sustractores de electrones, tales como F o Cl, por ejemplo, N-isopropil-4-fluoroanilina.

Ácidos de Brönsted

El ácido de Brönsted, es decir, un compuesto capaz de donar un protón, útil en esta invención puede comprender R^5OH , en la que R^5 es un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo sustractor de electrones. El ácido de Brönsted puede ser 2,6-difluorofenol, pentafluorofenol, 4-fluorofenol o cualquier fenol que sea lo suficientemente ácido para reaccionar con cualquier grupo de alquilaluminio en el compuesto de organoaluminio.

Preparación de las composiciones de esta invención

Las composiciones activadoras descritas se pueden derivar de al menos (a) la composición preparada combinando al menos (i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, (ii) un compuesto de organoaluminio y (iii) una base de Lewis, y (b) un ácido de Brönsted. El portador se puede combinar con el compuesto de organoaluminio para formar el primer producto; al menos una porción del primer producto se puede combinar con la base de Lewis para formar un segundo producto; y al menos una porción del segundo producto se puede combinar con el ácido de Brönsted en cantidades suficientes y en condiciones suficientes para formar un activador ácido de Brönsted. Cuando la composición se prepara combinando el portador, el compuesto de organoaluminio y la base de Lewis, el compuesto de organoaluminio se puede añadir en un exceso estequiométrico, por ejemplo, por encima de una relación 1:2 de Al a grupos OH activos en el portador, para formar una estructura de aluminio quelante. La base de Lewis puede eliminar la mayor parte del exceso estequiométrico de organoaluminio de la superficie del portador. La base de Lewis y el organoaluminio pueden permanecer en los medios de reacción, y pueden eliminarse por filtración y lavado. El material resultante tiene así un contenido de aluminio quelante casi máximo.

El compuesto de organoaluminio se puede combinar con la base de Lewis para formar el primer producto, al menos una porción del primer producto se puede combinar con el portador para formar el segundo producto, y al menos una porción del segundo producto se puede combinar con el ácido de Brönsted en cantidades suficientes y en condiciones suficientes para formar el activador ácido de Brönsted.

Esta invención proporciona que el portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, el compuesto de organoaluminio y la base de Lewis se puedan combinar de manera que el producto resultante tenga una relación de (mmol de SiO en el portador)/(g de portador) a (mmol de aluminio)/(g de soporte) de 1,80:1 a 2,20:1,

o de 1,85:1 a 2,05:1, o de 2:1. Los SiO se derivan de grupos SiOH que se encuentran en el portador antes de la combinación.

La combinación puede realizarse en una atmósfera de gas inerte; a una temperatura de -80 °C a 200 °C, o de 0 °C a 120 °C; el tiempo de combinación puede ser de 1 minuto a 36 horas, o de 10 minutos a 24 horas. El disolvente utilizado para preparar la composición activadora puede comprender un disolvente alifático o un disolvente aromático, cualquiera de los cuales es inerte para el portador, el compuesto de organoaluminio, la base de Lewis y el ácido de Brønsted. Los tratamientos de ejemplo después de completar la operación de combinación incluyen la filtración del sobrenadante, seguido del lavado con un disolvente inerte y la evaporación del disolvente a presión reducida o en un flujo de gas inerte, pero estos tratamientos no son necesarios. La composición activadora resultante se puede usar para la polimerización en cualquier estado adecuado, incluyendo polvo fluido, seco o semiseco, y se puede usar para la polimerización en estado en suspensión en un disolvente inerte. La combinación del portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno con un compuesto de organoaluminio y una base de Lewis se puede realizar a temperatura ambiente y en un tiempo de combinación de 15 minutos a 48 horas, o de 15 minutos a 6 horas; la combinación resultante se puede utilizar como está o posteriormente se calienta a una temperatura de 40 °C a 120 °C. Alternativamente, la combinación del portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno con un compuesto de organoaluminio y una base de Lewis se puede realizar a una temperatura de 40 °C a 120 °C en un tiempo de combinación de 15 minutos a 6 horas. Al menos una porción del producto resultante se combina con ácido de Brønsted.

La cantidad de átomos de aluminio en el producto, por ejemplo, componente sólido, obtenida al combinar el portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, el compuesto de organoaluminio y la base de Lewis no puede ser inferior a 0,1 mmol de átomos de aluminio, o no inferior a 1 mmol de átomos de aluminio, en 1 g del componente sólido en estado seco. La cantidad de átomos de aluminio en el producto se determina por el contenido de grupos hidroxilo en el portador que son capaces de reaccionar con el compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, los grupos hidroxilo bajo la superficie o en poros relativamente pequeños del portador pueden no ser capaces de reaccionar con el compuesto de organoaluminio; además, el volumen del compuesto de organoaluminio puede interferir con la capacidad de ciertos grupos hidroxilo para reaccionar con el compuesto de organoaluminio. Véase, por ejemplo, Ejemplo 2-1-3.

Catalizadores para la polimerización de olefinas

Las composiciones activadoras preparadas de acuerdo con esta invención son útiles en catalizadores para la polimerización de olefinas. La composición activadora preparada de acuerdo con esta invención y el componente de metal de transición pueden añadirse cada uno independientemente, aunque sustancialmente de manera simultánea, al monómero para catalizar la polimerización. La composición activadora y el componente de metal de transición se pueden combinar para formar un producto y al menos una porción de producto se puede añadir al monómero para catalizar la polimerización. La relación de protones activos de la composición activadora al átomo de metal de transición del componente de metal de transición puede ser de 0,1 a 4, o de 0,5 a 2, o casi 1.

La composición activadora es adecuada para activar el componente de metal de transición por la acidez de Brønsted, es decir, por protonar el componente de metal de transición alquilado. La composición activadora también es adecuada para activar el componente de metal de transición por la acidez de Lewis, es decir, aceptando al menos un par de electrones del componente de metal de transición. La cantidad de composición activadora combinada con el componente de metal de transición puede ser suficiente para permitir la activación del componente de metal de transición predominantemente por la acidez de Brønsted; por ejemplo, el 30 % o más, el 70 % o más, o el 90 % o más de la activación pueden ocurrir debido a la acidez de Brønsted. La cantidad de composición activadora combinada con el componente de metal de transición puede ser suficiente para permitir la activación del componente de metal de transición sustancialmente por la acidez de Brønsted, por ejemplo, el 95 % o más, o el 98 % o más de la activación puede ocurrir debido a la acidez de Brønsted. La composición del activador se puede combinar con el componente de metal de transición antes de combinar con el monómero o al mismo tiempo que se combina con el monómero. Dada una composición activadora conocida y un componente metálico de transición conocido, un experto en la técnica puede determinar la cantidad de la composición activadora que se combina con el componente metálico de transición para permitir la activación predominante o sustancialmente por acidez de Brønsted.

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

El componente de metal de transición puede comprender cualquier componente de metal de transición alquilado que tenga potencial de polimerización de olefinas. Por ejemplo, el componente de metal de transición puede comprender uno o más componentes de metal de transición de metaloceno.

El componente de metal de transición puede comprender un precursor de catalizador alquilado ML_aR_{q-a} (en la que M representa un átomo de metal de transición del cuarto grupo o la serie de los lantánidos de la tabla periódica de elementos (1993, IUPAC), y sus ejemplos incluyen metales de transición del cuarto grupo de la tabla periódica, como el átomo de titanio, el átomo de circonio y el átomo de hafnio y metales de transición de la serie de los

lantánidos, como el samario; L representa un grupo que tiene esqueleto de ciclopentadienilo o un grupo que tiene al menos un heteroátomo, siendo al menos un L un grupo que tiene esqueleto de ciclopentadienilo, y una pluralidad de L puede ser igual o diferente y pueden estar reticulados entre sí; R representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; "a" representa un número que satisface la expresión $0 < a \leq q$; y q representa la valencia del átomo del metal de transición M).

En L en el componente de metal de transición, el grupo que tiene el esqueleto de ciclopentadienilo puede comprender, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclopentadienilo sustituido o un grupo policíclico que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo. Los ejemplos de grupos ciclopentadienilo sustituidos incluyen un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo sililo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. El grupo sililo de acuerdo con esta invención puede incluir SiMe₃. Los ejemplos de grupos policíclicos que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo incluyen un grupo indenilo y un grupo fluorenilo. Los ejemplos de heteroátomo del grupo que tiene al menos un heteroátomo incluyen un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de fósforo y un átomo de azufre.

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

Ejemplos de grupos policíclicos que tienen un grupo ciclopentadienilo incluyen un grupo indenilo, un grupo 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y un grupo fluorenilo.

Los grupos de ejemplo que tienen al menos un heteroátomo incluyen un grupo metilamino, un grupo terc-butilamino, un grupo bencilamino, un grupo metoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo fenoxi, un grupo pirrolilo y un grupo tiometoxi.

Uno o más grupos que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo, o uno o más grupos que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo y uno o más grupos que tienen al menos un heteroátomo, pueden estar reticulados con (i) un grupo alquileo tal como etileno y propileno; (ii) un grupo alquileo sustituido tal como isopropilideno y difenilmetileno; o (iii) un grupo silileno o un grupo silileno sustituido, tal como un grupo dimetilsilileno, un grupo difenilsilileno y un grupo metilsililsilileno.

R en el componente de metal de transición comprende hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de R incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo y un grupo bencilo.

Ejemplos de componentes de metales de transición ML_aR_{q-a}, en la que M comprende circonio, incluye bis(ciclopentadienil) circonio dimetilo, bis(metilciclopentadienil) circonio dimetilo, bis(pentametilciclopentadienil) circonio dimetilo, bis(indenil) circonio dimetilo, bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil) circonio dimetilo, bis(fluorenil) circonio dimetilo, etilenbis(indenil) circonio dimetilo, dimetilsililen(ciclopentadienilfluorenil) circonio dimetilo, difenilsililenbis(indenil) circonio dimetilo, ciclopentadienildimetilaminocirconio dimetilo, ciclopentadienilfenoxicirconio dimetilo, dimetil(terc-butilamino)(tetrametilciclopentadienil) silano circonio dimetilo, isopropiliden(ciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi) circonio dimetilo, y dimetilsililen(tetrametilciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi) circonio dimetilo.

Los componentes adicionales de metal de transición ML_aR_{q-a} incluyen componentes en los que el circonio se reemplaza con titanio o hafnio en los componentes de circonio anteriores.

Otros precursores de catalizadores alquilados útiles en esta invención son: *rac*-dimetilsililbis (2-metil-4-fenil-indenil) circonio dimetilo; *rac*-dimetilsililbis-(2-metil-1-indenil) circonio dimetilo; *rac*-dimetilsililbis (2-metil-4,5-benzoindenil) circonio dimetilo; *rac*-etilenbis (tetrahidroindenil) circonio dimetilo, y *rac*-etilenebis (indenil) circonio dimetilo. El precursor de catalizador alquilado se puede generar *in situ* a través de la reacción del agente de alquilación con la versión halogenada del precursor de catalizador. Por ejemplo, el dicloruro de bis (ciclopentadienil) circonio puede tratarse con triisobutilaluminio (TIBA) y a continuación combinarse con una composición activadora.

Polimerización usando composiciones activadoras de esta invención

Cuando se usan composiciones activadoras de la presente invención en la polimerización, puede usarse cualquier olefina o diolefina que tenga de 2 a 20 átomos de carbono como monómero para la polimerización. Sus ejemplos específicos incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, hexadeceno-1, eicoceno-1, 4-metilpenteno-1, 5-metil-2-penteno-1, vinilciclohexano, estireno, dicitopentadieno, norborneno y 5-etiliden-2-norborneno. En la presente invención, la copolimerización se puede llevar a cabo utilizando dos o más monómeros, simultáneamente. Los ejemplos específicos de los monómeros que constituyen el copolímero incluyen etileno/una α -olefina como etileno/propileno, etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1, etileno/propileno/buteno-1 y etileno/propileno/5-etiliden-2-norborneno, y propileno/buteno-1.

El método de polimerización no está limitado, y se pueden usar tanto el método de polimerización en fase líquida como el método de polimerización en fase gaseosa. Los ejemplos de disolventes utilizados para la polimerización en fase líquida incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, heptano y octano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; y haluros de hidrocarburos tales como cloruro de metileno. También es posible usar al menos una porción de la olefina para polimerizar como disolvente. La polimerización se puede llevar a cabo de manera discontinua, semi-discontinua o continua, y la polimerización se puede realizar en dos o más etapas que difieren en las condiciones de reacción. La temperatura de polimerización puede ser de -50 °C a 200 °C, o de 0 °C a 100 °C. La presión de polimerización puede ser desde la presión atmosférica hasta 9807 kPa (100 kg/cm²), o desde la presión atmosférica hasta 4903 kPa (50 kg/cm²). El tiempo de polimerización apropiado puede determinarse por medios conocidos por los expertos en la técnica de acuerdo con el polímero de olefina deseado y el aparato de reacción, y normalmente está dentro del intervalo de 1 minuto a 20 horas. En la presente invención, se puede añadir un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno para ajustar el peso molecular del polímero de olefina a obtener en la polimerización.

El compuesto de organoaluminio se puede añadir durante la polimerización para eliminar las impurezas, como el agua. El compuesto de organoaluminio útil en la presente invención puede comprender una variedad de compuestos de organoaluminio, que incluyen al menos un compuesto de organoaluminio actualmente conocido, por ejemplo, el compuesto de organoaluminio AlR_n, en la que Al es aluminio; cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R; y n es 3. Los ejemplos específicos de R⁶ incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo n-hexilo. Los ejemplos específicos incluyen triálquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, trisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio.

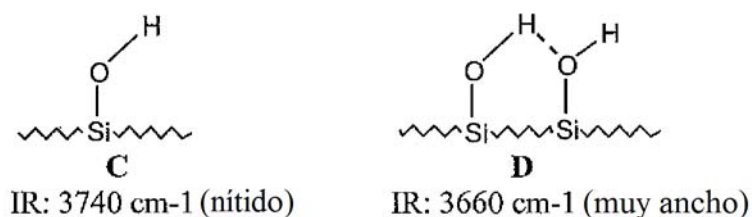
Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los principios de esta invención. Se entiende que esta invención no se limita a ninguna realización específica ejemplificada en este documento, ya sea en los ejemplos o en el resto de esta solicitud de patente.

Ejemplo 1 – Estructuras de grupos hidroxilo sobre sílice

Este ejemplo compara las diferencias de sílice calcinada a temperaturas bajas (<400 °C) y altas (> 400 °C). Tres muestras de sílice sin procesar (Grace 952), cada una con aproximadamente 800 g en un vaso de precipitados de acero, se calentaron en un horno durante 4 horas a 150 °C, 200 °C y 600 °C, respectivamente. Posteriormente, cada muestra se dejó enfriar y se mantuvo a 100 °C antes de transferirla a una caja seca bajo protección con nitrógeno. Cada una de las tres muestras se analizó mediante espectroscopía FT-IR. Sus regiones de frecuencia de estiramiento de protones se muestran en la Figura 1.

Las especies de Si-OH en la superficie de sílice están principalmente en formas aisladas (**C**) y unidas a hidrógeno (**D**), que se pueden identificar mediante espectroscopía infrarroja (IR).



(Asignación de la frecuencia IR por Lenza y Vasconcelos, *Materials Research*, 4 (2001) 189)

La Figura 1 muestra los espectros IR de sílice (Grace 952) pretratados a 150 °C, 200 °C y 600 °C, respectivamente, en la región de frecuencia de estiramiento de protones. Se puede observar que las dos muestras de sílice tratadas previamente a 150 °C y 200 °C, respectivamente, contienen significativamente más pares de hidroxilo unidos a hidrógeno que la muestra de sílice tratada previamente a 600 °C. También se observó agua molecular coordinada para las dos muestras de sílice pretratadas a temperaturas más bajas, mostrando un pico amplio a 3540 cm⁻¹ (también asignado por Lenza y Vasconcelos, *Materials Research*, 4 (2001) 189). Para evitar la influencia del aluminóxano formado por la reacción del compuesto de organoaluminio con el agua coordinada, para los estudios se utilizó la muestra de sílice que contiene agua menos coordinada, es decir, la sílice pretratada a 200 °C. Schrijnemakers y sus colaboradores han cuantificado las cantidades de grupos hidroxilo aislados (**C**) e hidrogenados (**D**) en muestras de sílice calcinada a diferentes temperaturas (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 2569, en donde los grupos hidroxilo aislados y los grupos hidroxilo unidos a hidrógeno se denominan grupos hidroxilo libres y puenteados, respectivamente). Por ejemplo, una muestra de sílice pretratada a 473 °C contiene una relación **C:D** de 1,0:3,7, la misma sílice pretratada a 573 °C contiene una relación **C:D** de 2,6:1,5, y la misma sílice pretratada a

973 °C contiene una relación **C:D** de 1,05:0,05. La conclusión de los resultados experimentales es que en la sílice calcinada a <400 °C, los grupos hidroxilo unidos a hidrógeno son dominantes en la superficie de la sílice.

Ejemplo 2 – Construcción de centros de aluminio quelante utilizando grupos hidroxilo unidos a hidrógeno en el portador como el agente quelante

Se ha comprobado que el anión no quelante que contiene un centro de boro o aluminio en un par de iones catalíticos es inestable y provoca la desactivación en una fase en solución (por ejemplo, Marks et al., Organometallics, 19 (2000) 1625) o en la superficie de la sílice (por ejemplo, Basset et al., J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 9361). Este Ejemplo 2 muestra cómo maximizar la cantidad de centros de aluminio quelantes en la superficie de sílice utilizando la Base de Lewis (por ejemplo, una amina terciaria) para tratar una sílice calcinada a baja temperatura tratada con organoaluminio donde la mayoría de los grupos hidroxilo están en forma unida al hidrógeno. El producto resultante se puede utilizar como precursor de un anión de aluminato quelante en un par de iones catalizadores para construir un sistema activador ácido de Brönsted soportado con sílice mucho más estable.

2-1. Determinación del contenido de OH reactivo a TEA en sílice calcinada a 200 °C y medición de la relación Al-Et:Al en sílice tratada con TEA para cuantificar el contenido de aluminio quelante

El compuesto de organoaluminio, por ejemplo, AlEt_3 , puede reaccionar con un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno en la superficie del portador y perder dos de sus tres grupos etilo, dando como resultado la formación de una estructura de aluminio quelante que contiene solo un grupo etilo sobre el aluminio. Teóricamente, la combinación de un equivalente de compuesto de organoaluminio con dos equivalentes de grupos hidroxilo unidos por hidrógeno debería dar como resultado que todos los átomos de aluminio estén en forma quelante. Sin embargo, la sílice calcinada a 150-200 °C todavía contiene una cantidad significativa de grupos OH aislados que consumen un equivalente molar al compuesto de organoaluminio. Para garantizar que no queden grupos OH sin reaccionar en la superficie, se requiere un exceso de carga estequiométrica mayor que una relación 1:2 de Al:OH. Por lo tanto, con el tratamiento del compuesto de organoaluminio en exceso estequiométrico, en lugar de cada par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno que comparten un centro de aluminio para formar un derivado del compuesto de organoaluminio di-sustituido (o quelante), algunos pares de los grupos hidroxilo unidos a hidrógeno pueden reaccionar con dos compuestos de organoaluminio, por ejemplo, AlEt_3 , para formar dos derivados de compuesto de organoaluminio mono-sustituido, es decir, perdiendo sólo un grupo etilo para cada AlEt_3 . Por lo tanto, la relación de Al-Et:Al sobre la superficie del portador se incrementa hasta llegar a ser significativamente mayor que 1:1. La relación Al-Et:Al por lo tanto puede considerarse como un indicador para medir los átomos de aluminio en forma quelante, es decir, cuanto más cerca de 1:1 esté la relación Al-Et:Al, más átomos de aluminio habrá en forma quelante.

2-1-1. Preparación del exceso de sílice tratada con TEA

Se pesó sílice Grace 952 después de una calcinación de 200 °C (2,50 g) en un vial de 20 ml y se mezcló con tolueno seco (5 g). La suspensión se agitó. Se pesó trietilaluminio (TEA 1,003 g (8,78 mmol, en base a 3,52 mmol/g de carga de SiO_2) en un vial pequeño y se mezcló con tolueno seco (2 g). La solución de TEA se añadió lentamente a la suspensión de sílice. Durante la noche, la mezcla de reacción se filtró, se lavó dos veces con tolueno (2 g), se lavó con isohexano (4 g) y se secó a vacío hasta peso constante. El polvo seco y de flujo libre constituía 3,2688 g (**Sólido A**) y el peso combinado de los disolventes después de la filtración y los lavados constituían 14,057 g (**Solución B**).

2-1-2. Determinación de la relación Al-Et:Al en sílice tratada con TEA

2-1-2-a Contenido de aluminio

El contenido de Al determinado para el **Sólido A** por ICP fue del 4,22 %, correspondiente a 3,2688 g (**Sólido A**) (4,22 %)/(27 g/mol) (2,50 g) = 2,04 mmol de Al/(g de sílice). El contenido de TEA en la **Solución B** determinado por análisis de RMN cuantitativo fue de 3,48 mmol. La TEA consumida por la sílice fue de 8,78-3,48 = 5,30 mmol o 5,30/2,50 = 2,12 mmol Al/(g de sílice), muy cerca del resultado de la ICP. Esta es una verificación del contenido de Al.

2-1-2-b Residuo de Et sobre el aluminio

El contenido de unidades Al-Et sobre la sílice tratada con TEA se cuantificó con valoración CF_3COOH -RMN en un sistema sellado, dando 2,19 (mmol de OH)/(g de sílice tratada con TEA), que corresponde a (2,19) (3,2688)/2,50 = 2,86 (mmol de OH)/(g de sílice). Por lo tanto, el exceso de sílice tratada con TEA tiene una relación Al-Et:Al = 2,86:2,04 = 1,40:1 (mol:mol), lo que indica que el 40 % molar de Al tiene dos grupos Et. El contenido de Al de la ICP se usó para el cálculo porque era un resultado directo del producto final. El hecho de que haya un 40 % molar de Al con dos grupos etilo sugiere que estos Al están monosustituídos y, por lo tanto, no en forma quelante.

Los detalles de los procedimientos de valoración CF_3COOH -RMN son los siguientes: Se usó un tubo de RMN especialmente diseñado que consta de una cámara superior y una tapa de TEFLON. La cámara superior está diseñado de manera que cuando la solución de CF_3COOH se carga en la cámara, no hay contacto entre la solución

de CF_3COOH y la suspensión de sílice tratada con organoaluminio en la parte inferior del tubo de RMN. A continuación, el tubo se invierte para permitir que los dos reactivos entren en contacto y reaccionen. En la caja seca, las cantidades exactas de sílice tratada con triálquilaluminio y un patrón interno como el 1,2-difeniletano (DPE) se pesan en la parte inferior del tubo de RMN. A continuación se carga un disolvente deuterado como C_6D_6 en el tubo de RMN de tal manera que se reduce el posible espacio de cabeza; esto se hace para minimizar el error causado por el escape de gas de la solución al espacio de cabeza. A continuación, se carga una cantidad en exceso de solución de CF_3COOH en el mismo disolvente deuterado en la cámara superior. A continuación se sella el tubo de RMN con la tapa de TEFLON. El tubo de RMN se gira boca abajo para permitir el contacto de los dos reactivos, seguido de agitación vigorosa durante 10 minutos y a continuación se asienta durante 60 minutos. Durante el período de 60 minutos, la RMN ^1H se verifica ocasionalmente para asegurar que no haya formación adicional de alcano (por ejemplo, para sílice tratada con TEA, etano). Con cantidades conocidas de sílice tratada con organoaluminio y la referencia interna, se puede calcular el contenido de Al-R. Este método analítico da una confianza del 95 % o mejor para el etano e isobutano liberados de la reacción de Al-Et y fragmentos de Al-Bu sobre sílice con CF_3COOH , respectivamente.

2-1-3. Determinación del contenido de OH reactivo a TEA en sílice calcinada a 200 °C

El contenido de OH depende del método de medición. Por ejemplo, mientras que el método de tratamiento físico como la PEI (Pérdida en la ignición) proporciona un mayor contenido de OH porque tanto los grupos OH debajo de la superficie como los que están en la superficie pueden perder agua por el tratamiento de calentamiento, el método de reacción química solo mide los grupos OH superficiales, y por lo tanto da un menor contenido de OH. Además, los grupos OH de superficie ubicados en diferentes tamaños de poros de sílice también son sensibles al volumen estérico del reactivo químico, es decir, un reactivo químico más grande solo puede reaccionar con grupos OH en un poro de mayor tamaño, lo que da un contenido de OH aún más bajo. Por ejemplo, el método de PEI dio 4 mmol de OH/g de sílice, la valoración TEA-RMN dio 3,26 mmol de OH/g de sílice, y las valoraciones de bencilo Grignard-RMN dieron solo 2,03 mmol de OH/g de sílice para la misma sílice calcinada a 200 °C. Debido a que se usa TEA como reactivo para construir las especies activadoras, en esta solicitud se usa el contenido de OH determinado por la valoración TEA-RMN. El contenido de OH determinado por la valoración TEA-RMN se denomina así contenido de OH reactivo a TEA.

En el Ejemplo 2-1-2, la sílice tratada con TEA contiene 2,04 mmol de Al/(g de sílice) y 2,86 mmol de Al-Et/(g de sílice). Todos los Al proceden de la TEA. Por lo tanto, el contenido de OH reactivo a TEA debe ser igual a la pérdida de los grupos Et procedentes de la TEA, y puede inferirse:

$$\text{OH reactivos a TEA} = (2,04) (3) - 2,86 = 3,26 \text{ (mmol de OH)/(g de sílice)}$$

Por lo tanto, en la superficie de la sílice Grace 952 calcinada a 200 °C, hay 3,26 mmol de OH/(g de sílice), que son reactivos a TEA.

2-2. Relación Al-Et:Al sobre sílice tratada con TEA en exceso después del tratamiento con base de Lewis

Este ejemplo muestra cómo la base de Lewis puede convertir la mayoría del 40 % de aluminio no quelante en forma quelante al eliminar el exceso de compuesto de organoaluminio.

La base de Lewis utilizada en este experimento es PhNMe_2 . Se añadió PhNMe_2 (0,482 g, 3,95 mmol) en tolueno (2 g) a la sílice tratada con TEA del **Ejemplo 2-1-1 (Sólido A)**, 1,476 g, que contiene 2,31 mmol de Al) en tolueno (5 g). A continuación, la suspensión se calentó en un baño de aceite a 70 °C durante 1 hora mientras se agitaba. Después, la suspensión se filtró, se lavó dos veces con 2 g de tolueno y una vez con 4 g de isohexano, y se secó a vacío durante 1 h, dando 1,298 g de polvo de flujo libre (**Sólido A'**). El filtrado combinado y los lavados de 6,838 g (**Solución B'**) se analizaron con RMN, dando un total de TEA de 0,39 mmol en la **Solución B'**, que corresponden a $0,39 \text{ (mmol de TEA)} / 1,476 \text{ (g de Sólido A)} = 0,264 \text{ (mmol de TEA)/(g de Sólido A)}$; $0,264 \text{ (mmol de TEA)/(g de Sólido A)} \times 3,2688 \text{ (g de Sólido A)} / 2,50 \text{ (g de SiO}_2\text{)} = 0,345 \text{ mmol/(g de SiO}_2\text{) de TEA}$ que se eliminó del exceso de sílice tratada con TEA.

Análisis similares de la ICP y la valoración de CF_3COOH en el Ejemplo 2-1 para los contenidos de Al y Al-Et para el **Sólido A'** dieron una relación de 1,08:1 (mol:mol) de Al-Et:Al. La relación final de Al-Et:Al de 1,08:1 sugiere que más del 90 % molar de Al están ahora en forma quelante y que el Si-OH (C) aislado se estima que no es superior al 8 % molar en base a los grupos OH reactivos a TEA.

Ejemplo 3 – Preparación del catalizador final soportado a partir de sílice tratada con TEA en exceso con y sin tratamiento con base de Lewis

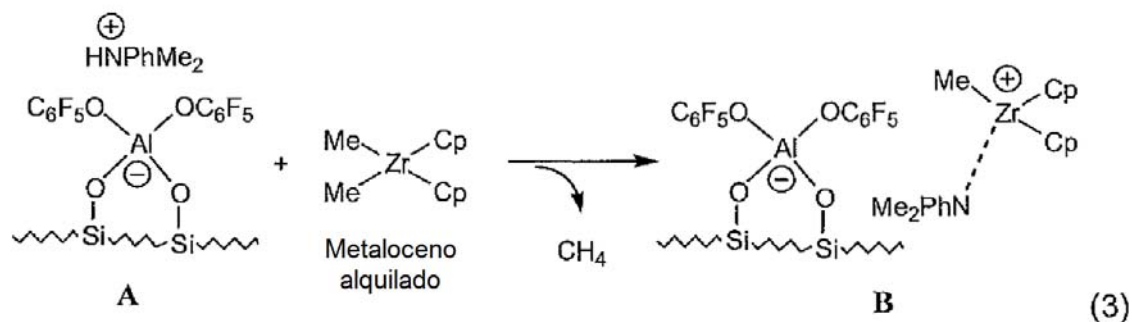
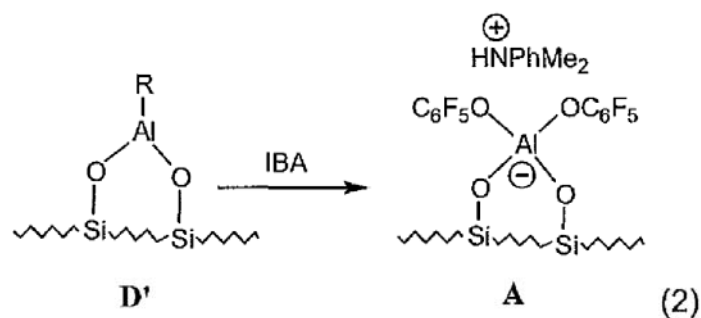
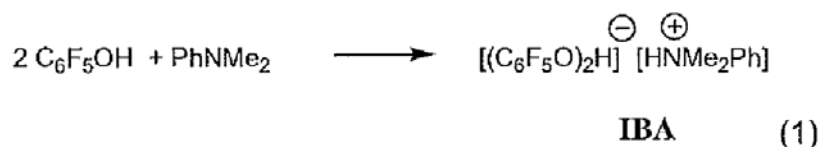
Se usó sílice Grace 948 calcinada a 200 °C durante cuatro horas para los estudios. La sílice Grace 948 también se analizó con métodos similares al Ejemplo 2. Se determinó que el contenido de OH reactivo a TEA era de 3,21 (mmol de OH)/(g de sílice).

3-1. Preparación del exceso de sílice tratada con TEA

En la caja seca, sílice Grace 948 de la calcinación a 200 °C durante cuatro horas (20,0 g, que contenía un total de 20 x 3,21 = 64,2 mmol de OH reactivo a TEA) se suspendió en tolueno (75 g) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico. La TEA (5,0 g, 43,7 mmol o 43,7 x 3 = 131,1 mmol de Al-Et) y el tolueno (15 g) se cargaron en un vaso de precipitados de 50 ml. La solución de TEA a continuación se añadió lentamente a la suspensión de sílice con agitación. Se dejó agitar la mezcla a condiciones ambientales durante 30 minutos, seguido de calentamiento a 70 °C durante 2 horas en un baño de aceite. El agitador se detuvo y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se filtró a continuación a través de una frita gruesa, se lavó 3 veces con 10 g de tolueno y una vez con 10 g de isohexano, y se secó a vacío durante la noche. Rendimiento: 22,7 g (Al: 4,1 % por ICP; Tolueno: 1,3 % por RMN; Peso neto: 22,4 g). El filtrado y los lavados combinados se analizaron mediante análisis de RMN cuantitativo y mostraron un exceso total de TEA en la solución de 1,04 g. Se obtuvo una relación Al-Et:Al de 1,4:1,0 a través de un análisis de valoración CF₃COOH-RMN. Tanto la relación de % de Al como de Al-Et:Al concuerdan con los resultados derivados de los pesos de material de partida y el peso del producto final. Los detalles son los siguientes: El peso de los fragmentos de TEA sobre la sílice tratada con TEA fue de 22,4 g de producto-22,0 g de sílice = 2,4 g. El consumo total de TEA = 5,0 g de carga-1,04 g de exceso = 3,96 g consumidos. La TEA consumida contiene (27) (3,96)/114,2 = 0,936 g de Al (peso del átomo de Al de 27 g/mol y peso molecular de la TEA de 114,2 g/mol). Por lo tanto, % de Al = 0,936/22,4 = 4,17 %. Los 3,96 g consumidos de TEA (AlEt₃) se convirtieron en 2,4 g (AlEt_x) (fragmentos de TEA) sobre la sílice debido a la pérdida de grupos Et. La x del fragmento AlEt_x se calculó como 1,43 (la porción de Et es de 2,4 g de AlEt_x-0,936 g de Al = 1,464 g, o 1,464/29 = 0,050 mol (el grupo Et es 29 g/mol). Al = 0,936/27 = 0,035 mol. Por lo tanto, Al:Et = 0,035:0,050 = 1:1,43).

3-2. Preparación del catalizador soportado de un exceso de sílice tratada con TEA sin tratamiento con base de Lewis (ejemplo comparativo)

La preparación final del catalizador consta de tres etapas: 1) la preparación de un ácido iónico de Brönsted (IBA) (según la **Reacción 1**); 2) la construcción de un activador ácido de Brönsted **A** soportado (según la **Reacción 2**); y 3) la activación de un metalloceno alquilado con el activador **A** soportado para formar el catalizador **B** final (según la **Reacción 3**).



3-2-1. Preparación del activador ácido de Brönsted soportado

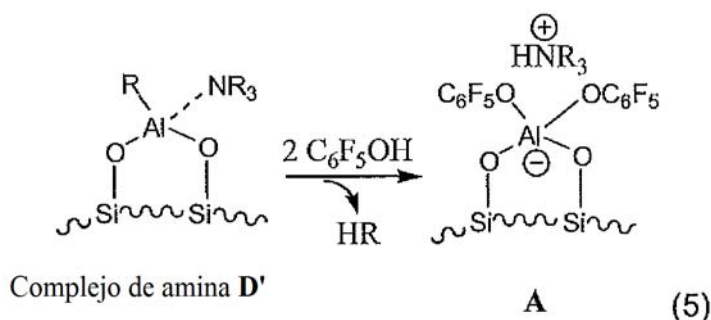
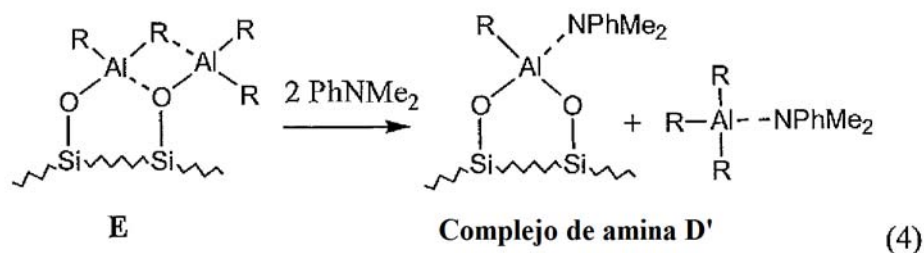
En la caja seca, la sílice tratada con TEA (1,05 g, que contenía 1,59 mmol de Al/g) del **Ejemplo 3-1** se mezcló con 3,0 g de tolueno en un vial de 20 ml. Se cargaron $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (0,250 g, 1,36 mmol) y PhNMe_2 (0,083 g, 0,68 mmol) en un vial de 4 ml con tolueno (1 g) para formar ácido de Brönsted iónico (IBA) (véase la **Reacción 1**). La solución de IBA se añadió lentamente a continuación a la suspensión de sílice tratada con TEA, seguido de agitación en un agitador durante 1 hora. La mezcla resultante se filtró y se lavó con tolueno (3 g) y se secó al vacío durante 30 segundos.

3-2-2. Preparación del catalizador soportado

El sólido húmedo del **Ejemplo 3-2-1** se suspendió en tolueno (3 g). A continuación se añadió de una vez a la suspensión una solución de bis (ciclopentadienil dialquil sustituido) circonio dimetilo (0,133 g, 19,6 % en tolueno, 66,6 μmol de Zr) disponible en el mercado, seguido de agitación en un agitador durante 1 hora. La mezcla naranja se filtró, se lavó dos veces con 3 g de tolueno y una vez con 5 g de isohexano, y se secó al vacío durante 30 min. Rendimiento: 1,10 g (Al: 3,13 % y Zr: 0,46 % de ICP). El sólido se analizó para determinar la polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el **Ejemplo 5** y los resultados se listan en la Tabla 1, Entrada 1.

3-3. Preparación del catalizador soportado de un exceso de sílice tratada con TEA con tratamiento con base de Lewis (Ejemplo de la invención)

Este ejemplo usó PhNMe_2 como la base de Lewis para tratar la sílice tratada con TEA. Después del tratamiento con PhNMe_2 , parte de este compuesto permaneció en la superficie de sílice tratada con TEA (como se muestra como **D'** en la **Reacción 4**). La construcción del activador ácido de Brönsted **A** soportado (como se muestra en la **Reacción 5**) se realizó mediante la adición de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$. No fue necesario el uso del compuesto IBA.

**Complejo de amina D'****3-3-1. Preparación del activador ácido de Brönsted soportado****3-3-1-a. Tratamiento del exceso de sílice tratada con TEA con PhNMe_2**

En una caja seca, la sílice tratada con TEA (3,04 g) del **Ejemplo 3-1** se cargó con tolueno (10 g) en un vial de 20 ml. Se añadió una vez PhNMe_2 (0,36 g, 3,0 mmol) a la suspensión de sílice tratada con TEA con agitación, seguido de calentamiento a 75 °C en un baño de aceite durante 1 h. La mezcla se filtró, se lavó 3 veces con 3 g de tolueno y una vez con 6 g de isohexano, y a continuación se secó al vacío durante 1 h. Rendimiento: 3,34 g (húmedo).

3-3-1-b. Preparación del activador ácido de Brönsted soportado

El sólido húmedo del **Ejemplo 3-3-1-a** se dividió en tres porciones iguales **P1**, **P2** y **P3** (1,11 g para cada una). **P1** y

P2 se utilizaron para la preparación del catalizador, mientras que **P3** se guardó para otro uso. **P1** y **P2**, cada uno en un vial de 20 ml, se cargaron con 4 g de tolueno, respectivamente. A continuación las soluciones de C_6F_5OH (0,19 g o 1,03 mmol en 1 g de tolueno para **P1** y 0,28 g o 1,52 mmol en 2 g de tolueno para **P2**) se añadieron lentamente a **P1** y **P2**, respectivamente. Las mezclas resultantes se agitaron en un agitador durante 1 h. A continuación, cada una de las dos muestras se filtró, se lavó con 3 g de tolueno y se secó al vacío durante 30 segundos, dando como resultado dos muestras sólidas húmedas: **Q1** de **P1**; y **Q2** de **P2**.

En esta etapa, hemos encontrado que la relación del total de C_6F_5OH y Al sobre sílice puede ser mucho menor que 2:1 (la relación teórica de la estructura **A** en la **Reacción 2**) para formar una cantidad deseada de la especie activadora **A**. En este ejemplo, incluso con una mayor carga de C_6F_5OH para **P2**, la relación es de 1,52 mmol de C_6F_5OH :1,54 mmol de Al (basada en el 4,2 % de Al procedente de la ICP que da 1,54 mmol de Al/g de sílice), que solo está cerca de 1:1. Mediante el uso del análisis de espectroscopía IR, se puede ver claramente la formación del activador ácido de Brönsted que tiene una frecuencia de estiramiento de N-H a 3252 cm^{-1} (**Figura 2**). Y con la valoración CF_3COOH -RMN, se pueden detectar y cuantificar tanto las unidades de Al-Et como de Al- OC_6F_5 . Más del 50 % del Al-Et permanece después del tratamiento con C_6F_5OH , lo que demuestra que las especies **A** y **D'** coexisten en el sistema.

3-3-1-c. Preparación del activador ácido de Brönsted soportado para análisis IR

Se utilizó una preparación similar basada en los procedimientos de los **Ejemplos 3-3-1-a** y **3-3-1-b** para preparar una muestra de IR, que se secó al vacío hasta peso constante y se analizó mediante espectroscopía FT-IR para obtener un espectro de IR mostrado como **Figura 2** en la región de estiramiento de protones. La **Figura 2** muestra claramente una frecuencia de estiramiento de N-H a 3252 cm^{-1} , lo que indica la formación del activador **A**.

3-3-2. Preparación de catalizadores soportados

3-3-2-a. Preparación de catalizadores soportados para ensayos de polimerización

Las dos muestras sólidas húmedas **Q1** y **Q2** del **Ejemplo 3-3-1b** se pusieron en suspensión con tolueno (3 g para cada una) en un vial de 20 ml, respectivamente. A cada una de las suspensiones se le añadió una solución de bis (ciclopentadienil dialquilo sustituido) circonio dimetilo (0,128 g, 19,6 %, 64 micromoles de Zr), seguido de agitación en un agitador durante 1 hora. Cada una de las dos muestras se filtró, se lavó tres veces con 3 g de tolueno y una vez con 3 g de isohexano, y a continuación se secó al vacío durante 1 h, dando un sólido **R1** que fluye libremente a partir de 1,03 g de **Q1** (Al: 2,88 % y Zr: 0,50 % de ICP) y un sólido **R2** que fluye libremente a partir de 1,08 g de **Q2** (Al: 2,80 % y Zr: 0,50 % de ICP). Las dos muestras se analizaron para determinar la polimerización de etileno según los procedimientos dados en el **Ejemplo 5**. Los resultados se listan en la Tabla 1 (**R1** en la Entrada 2 y **R2** en la Entrada 3).

3-3-2-b. Preparación del catalizador soportado para análisis IR

Se usó un sólido del **Ejemplo 3-3-1-c** para preparar un catalizador final basado en los procedimientos del **Ejemplo 3-3-2-a**, y el sólido del catalizador soportado resultante se analizó mediante espectroscopía FT-IR. La región de estiramiento de protones se muestra como **Figura 3**. Comparada con la **Figura 2**, se puede ver claramente que la frecuencia de estiramiento del N-H ha disminuido, lo que indica que se ha producido la reacción de un metaloceno alquilado y el protón activo en $PhNMe_2$ del activador **A** para generar el catalizador activo **B**. El análisis por RMN del sobrenadante de la reacción del activador **A** con un metaloceno alquilado en un sistema sellado también detectó más del 90 % molar de formación de metano basado en la carga de metaloceno, lo que confirma aún más la activación del ácido de Brönsted como la principal vía de activación para este sistema.

3-4 Preparación del catalizador soportado a partir de un exceso de sílice tratada con TEA con tratamiento con base de Lewis (Ejemplo de la invención) a mayor escala

En la caja seca, el exceso de sílice tratada con TEA del **Ejemplo 3-1** (15,4 g, que contenía un 4,1 % de Al) se mezcló con tolueno (64 g) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico. Se añadió $PhNMe_2$ (1,9 g, 15,6 mmol) de una vez a la suspensión de sílice tratada con TEA con agitación. La mezcla resultante se agitó en condiciones ambientales durante 3 minutos, y a continuación se calentó a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un baño de aceite durante 1 hora. La mezcla se filtró, se lavó con tolueno (10 g) y se secó al vacío durante 1 h. Rendimiento: 14,0 g (Al: 3,4 %). Se puede ver que la amina eliminó el exceso de TEA, por lo que la masa se redujo de 15,4 g a 14,0 g. El % de Al también se redujo en consecuencia.

El sólido tratado con amina se suspendió en 43 g de tolueno, seguido de agitación en condiciones ambientales. Se mezcló C_6F_5OH (3,1 g, 16,8 mmol, o 0,24 g/g) con tolueno (6 g) en un vial de 20 ml y se añadió lentamente al sólido tratado con amina. La mezcla se agitó durante 1,2 h a temperatura ambiente. A continuación se filtró, se lavó con tolueno (10 g) y se secó al vacío durante 3 h. El sólido se suspendió en tolueno (35 g). A continuación se añadió a la suspensión con agitación una solución de bis (ciclopentadienil dialquil sustituido) circonio dimetilo (1,34 g, 19,6 % en tolueno, que contiene 671 micromoles de Zr) disponible en el mercado. Se dejó agitar la mezcla en condiciones

ambientales durante 1 hora y a continuación se puso en condiciones ambientales durante la noche. La mezcla se filtró, se lavó con tolueno (15 g) dos veces e isohexano (15 g) dos veces, y se secó al vacío durante 2 h. Rendimiento: 16,4 g (Al: 2,9 % y Zr: 0,23 % de ICP). El ensayo de polimerización de PE se realizó en base a los procedimientos dados en el **Ejemplo 5** y los resultados se listan en la Tabla 1, Entrada 4.

Ejemplo 4 – Más ejemplos comparativos

4-1 Preparación del catalizador soportado del control estequiométrico de sílice tratada con TEA sin tratamiento con base de Lewis

En este ejemplo se usó la misma sílice Grace 952 después de una calcinación de 200 °C durante 4 horas tal como se ha utilizado en los Ejemplos 1 y 2. En la caja seca, la sílice (21,3 g, 69,4 mmol de OH reactivo a TEA) se cargó con tolueno (90,8 g) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico. Sobre la base del contenido de OH reactivo a TEA de 3,26 (mmol de OH)/(g de sílice) (véase Ejemplo 2-1-3), se mezcló TEA (4,2 g, 36,8 mmol, 53 % molar de contenido de OH reactivo a TEA) con tolueno y a continuación se añade lentamente a la suspensión de sílice con agitación. Después de agitar a temperatura ambiente durante 30 min, la temperatura de reacción se llevó a 70 °C con un baño de aceite durante 2 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, a continuación se filtró a través de una frita gruesa, se lavó tres veces con tolueno (10 g) e isohexano (20 g), y a continuación se secó al vacío durante 3 horas. Rendimiento: 23,9 g (Al: 4,15 % de ICP; Et:Al = 1,17:1,0 a partir de análisis combinados de RMN e ICP); el análisis cuantitativo de RMN para la combinación de sobrenadante y lavados dio un total de 0,051 g de TEA (1,2 % de la carga de 4,2 g).

En la caja seca, se cargó sílice tratada con TEA del Ejemplo 4-1-1 (1,0 g, con 1,53 mmol de Al) en un vial de 20 ml con tolueno (4 g). Se mezclaron C_6F_5OH (0,24 g, 1,30 mmol) y $PhNMe_2$ (0,080 g, 0,655 mmol) con tolueno (1 g) en un vial de 4 ml (formación de IBA, véase **Reacción 1**). La solución de IBA a continuación se añadió lentamente a la suspensión de sílice tratada con TEA con agitación. La mezcla se agitó en un agitador durante 1 hora. La mezcla se filtró, se lavó con tolueno (3 g) y se secó al vacío durante 30 segundos (formación del activador, véase **Reacción 2**). El sólido húmedo se suspendió a continuación en tolueno (3 g). Se añadió a la suspensión una solución de bis (ciclopentadienil dialquil sustituido) circonio dimetilo disponible en el mercado (0,144 g, 19,6 % de solución de tolueno, 72 micromol), seguido de agitación durante 40 minutos (formación final del catalizador, véase **Reacción 3**). La mezcla marrón rojiza se filtró, se lavó tres veces con tolueno (3 g) e isohexano (5 g) y se secó a vacío durante 2 h. Rendimiento: 1,20 g (Al: 3,30 % y Zr: 0,52 % de ICP). El ensayo de polimerización de PE se llevó a cabo según los procedimientos del **Ejemplo 5** y los resultados se listan en la Tabla 1, Entrada 5.

4-2 Preparación del catalizador soportado a partir de sílice tratada con exceso de TEA con C_6F_5OH como base de Lewis y ácido de Brønsted

Este ejemplo muestra que el ácido de Brønsted C_6F_5OH también puede funcionar como una base de Lewis para eliminar el exceso de Al del portador para maximizar el contenido de Al quelante.

En la caja seca, se cargó sílice Grace 948 calcinada a 200 °C usada en el Ejemplo 3 (1,0 g, con 3,21 mmol de OH) con tolueno (3 g) en un vial de 20 ml. Se añadió lentamente TEA (0,25 g, 2,2 mmol) en tolueno (1 g) preparado en un vial de 4 ml a la suspensión de sílice con agitación. La mezcla se calentó a continuación a 70 °C en un baño de aceite durante 2 h. La mezcla se filtró, se lavó con tolueno (3 g) y se secó al vacío durante 30 segundos. El sólido húmedo se suspendió en tolueno (3 g). Se mezcló C_6F_5OH (0,26 g, 1,41 mmol) con tolueno (1 g) en un vial de 4 ml. La solución de C_6F_5OH a continuación se añadió lentamente a la suspensión de sílice tratada con TEA con agitación. La mezcla se agitó en un agitador durante 1 hora. La mezcla se filtró, se lavó con tolueno (3 g) y se secó al vacío durante 30 segundos. El análisis de RMN para la combinación de filtrado y lavados muestra que se eliminó el exceso de Al del portador en forma de $H_{(x-3)}Al(OC_6F_5)_x$ ($x = 3$ o 4).

El sólido húmedo se suspendió a continuación en tolueno (3 g). Se añadió a la suspensión una solución de bis (ciclopentadienil dialquil sustituido) circonio dimetilo (0,131 g, 19,6 % de solución de tolueno, 66 micromol) disponible en el mercado, seguido de agitación durante 1 hora. La mezcla se filtró, se lavó dos veces con tolueno (4 g) e isohexano (5 g) y se secó a vacío durante 2 h. Rendimiento: 1,08 g (Al: 3,0 % y Zr: 0,27 % de ICP). El ensayo de polimerización de PE se llevó a cabo en base a los procedimientos del **Ejemplo 5** y los resultados se listan en la Tabla 1, Entrada 6.

4-3 Preparación del catalizador soportado a partir de sílice tratada con exceso de TEA con C_6F_5OH como base de Lewis y ácido de Brønsted con sílice calcinada a 600 °C

Los procedimientos y las cargas químicas fueron similares a los del Ejemplo 4-2, excepto por que la sílice (Grace 948) se calcinó a 600 °C durante 4 h. El ensayo de polimerización de PE se llevó a cabo según los procedimientos del **Ejemplo 5** y los resultados se listan en la Tabla 1, Entrada 7.

Ejemplo 5 – Ensayos de polimerización de etileno**5-1 Procedimientos y resultados**

- 5 El reactor seco de 4 l se calentó a 85 °C bajo un flujo de nitrógeno a baja presión. El reactor se presurizó con isobutano y se ventiló tres veces para eliminar el nitrógeno. Después de cargar 1000 ml de isobutano en el reactor, el agitador del reactor se ajustó a 800 rpm. Después de la estabilización de la temperatura, se cargó etileno en el reactor hasta 2241 kPa (325 psi). A continuación se cargaron 120 ml de 1-hexeno seco, seguido de 500 ml de isobutano. A continuación, se añadieron 2 ml de TIBA al 10 % como agente de captura. Normalmente, se inyectaron
- 10 100 mg de catalizador sólido en 2 ml de hexano (con o sin 0,3 g de TIBA al 10 %) en una caja de guantes y a continuación se inyectaron en el reactor, seguido de otros 500 ml de isobutano. La presión de reacción se mantuvo a 2241 kPa (325 psi) y la reacción se realizó durante 60 minutos a 85 °C. La reacción se detuvo y se ventiló el isobutano. El polímero se secó y se pesó. La productividad de la polimerización de cada catalizador se calculó y se lista en la **Tabla 1**.

15

Tabla 1. Resultados de la polimerización de etileno

Entrada	ID de ejemplo	Al (%)	Zr (%)	Carga de componente g/(g TEA/SiO ₂)		Productividad (g/g cat/h)	Ensuciamiento del reactor
				C ₆ F ₅ OH	PhNMe ₂		
1	3-2-2 (comparativo)	3,13	0,46	0,25 ¹	0,083 ¹	1700	Sí
2	3-3-2-a R1	2,88	0,50	0,19	0,12	2,430	No
3	3-3-2-a R2	2,80	0,50	0,28	0,12	3,400	No
4	3-4	2,90	0,23	0,24	0,12	3000-4000	No
5	4-1 (comparativo)	3,30	0,52	0,24 ²	0,080 ²	3,000	No
6	4-2 (comparativo)	3,00	0,27	0,25	0	1,500	No
7	4-3 ³ (comparativo)	2,38	0,13	0,25	0	300	Sí
¹ Las cantidades que se muestran son las cantidades de cada uno utilizado para preparar el compuesto IBA (véase descripción detallada); ² Las cantidades que se muestran son las cantidades de cada uno utilizado para preparar el compuesto IBA (véase descripción detallada); ³ La sílice procedía de la calcinación a 600 °C.							

5-2. Discusión sobre los datos de la Tabla 1

- 20 Comparando las Entradas 1, 2 y 3, se muestra el efecto del tratamiento de la base de Lewis. Sin el tratamiento con aminas de esta invención, el catalizador resultante no solo tenía una productividad más baja, sino que también provocó que el ensuciamiento del reactor produjera una morfología de polímero pobre (Entrada 1). Con el tratamiento con aminas de esta invención, aunque la carga de C₆F₅OH fue significativamente inferior en comparación con la Entrada 1, el catalizador resultante se comportó mejor y produce polímero con buena morfología
- 25 (Entrada 2). El aumento de la carga de C₆F₅OH en comparación con la Entrada 1 mejora aún más el rendimiento del catalizador (Entrada 3). La Entrada 4 es similar a las Entradas 2 y 3 con una carga de Zr más baja (0,23 % frente a 0,50 %). El Ejemplo de la Entrada 5 muestra los resultados cuando la TEA se controló para que se aproximase a una correspondencia 1:2 de Al:OH; el Ejemplo de la Entrada 6 muestra resultados sin amina; y el Ejemplo de la Entrada 7 muestra los resultados del uso de una sílice calcinada a 600 °C, que contiene grupos OH dominantes en
- 30 forma aislada.

- Los ejemplos anteriores muestran que la construcción de centros quelantes de Al para formar los activadores ácidos de Brønsted para los metalocenos da como resultado composiciones con un buen rendimiento catalítico. Se requieren grupos hidroxilo unidos a hidrógeno para la construcción de dichas estructuras de aluminio quelantes. Sin embargo, la cantidad de organoaluminio también se puede controlar de modo que la relación Al:OH se aproxime a 1:2 a través del tratamiento con base de Lewis o controlando la carga del compuesto de organoaluminio, lo que hace que la mayoría de las especies de Al se encuentren en forma quelante.
- 35

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición comprendiendo combinar al menos:

5 a) una composición preparada combinando

- (i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,
- (ii) un compuesto de organoaluminio, y
- (iii) una base de Lewis,

10 en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y
 15 b) un ácido de Brönsted,
 en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a 2:1; y
 en el que el compuesto de organoaluminio es



20 en la que Al es aluminio;
 cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R; y
 n es 3.

25 2. El método de la reivindicación 1, en el que el portador comprende una pluralidad de grupos hidroxilo y la mayoría de los grupos hidroxilo están en forma unida al hidrógeno.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto y el ácido de Brönsted se combinan en cantidades
 30 suficientes y en condiciones suficientes de modo que la composición es adecuada para activar el componente de metal de transición alquilado por protonación.

4. Un método para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas, comprendiendo combinar un
 componente de metal de transición alquilado con una composición preparada combinando

35 a) una composición preparada combinando

- (i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,
- (ii) un compuesto de organoaluminio, y
- (iii) una base de Lewis,

40 en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno, que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y
 b) un ácido de Brönsted,
 45 en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a 2:1; y
 en el que el compuesto de organoaluminio es



50 en la que Al es aluminio;
 cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a cualquier otro R; y
 n es 3.

55 5. Un método para polimerizar un monómero comprendiendo llevar a cabo dicha polimerización en presencia de una composición catalítica para la polimerización de olefinas y un componente de metal de transición alquilado,
 en el que la composición catalítica se prepara combinando al menos una composición preparada combinando:

a) una composición preparada combinando

60 (i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,
 (ii) un compuesto de organoaluminio, y
 (iii) una base de Lewis,

65 en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,

que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y
 b) un ácido de Brönsted,
 en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a 2:1; y
 en el que el compuesto de organoaluminio es

5



en la que Al es aluminio;
 cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a
 cualquier otro R; y
 n es 3.

10

6. Un método para polimerizar un monómero comprendiendo combinar una composición, un componente de metal
 de transición alquilado y un monómero,

15

en el que la composición se prepara combinando al menos una composición preparada combinando:

a) una composición preparada combinando

20

- (i) un portador que tiene al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,
- (ii) un compuesto de organoaluminio, y
- (iii) una base de Lewis,

en la que cada uno de la mayoría de los átomos de aluminio en el compuesto de organoaluminio está unido
 químicamente a al menos dos átomos de oxígeno de al menos un par de grupos hidroxilo unidos a hidrógeno,
 que se encuentran en el portador antes de dicha combinación, formando estructuras de aluminio quelantes; y
 b) un ácido de Brönsted,
 en el que la relación molar del ácido de Brönsted al compuesto de organoaluminio es menor o igual a 2:1; y
 en el que el compuesto de organoaluminio es

25



30

en la que Al es aluminio;
 cada R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y cada R puede ser igual o diferente a
 cualquier otro R;
 y
 n es 3.

35

Figura 1. Región de estiramiento de protones por IR de sílice calcinada a 150 °C, 200 °C y 600 °C

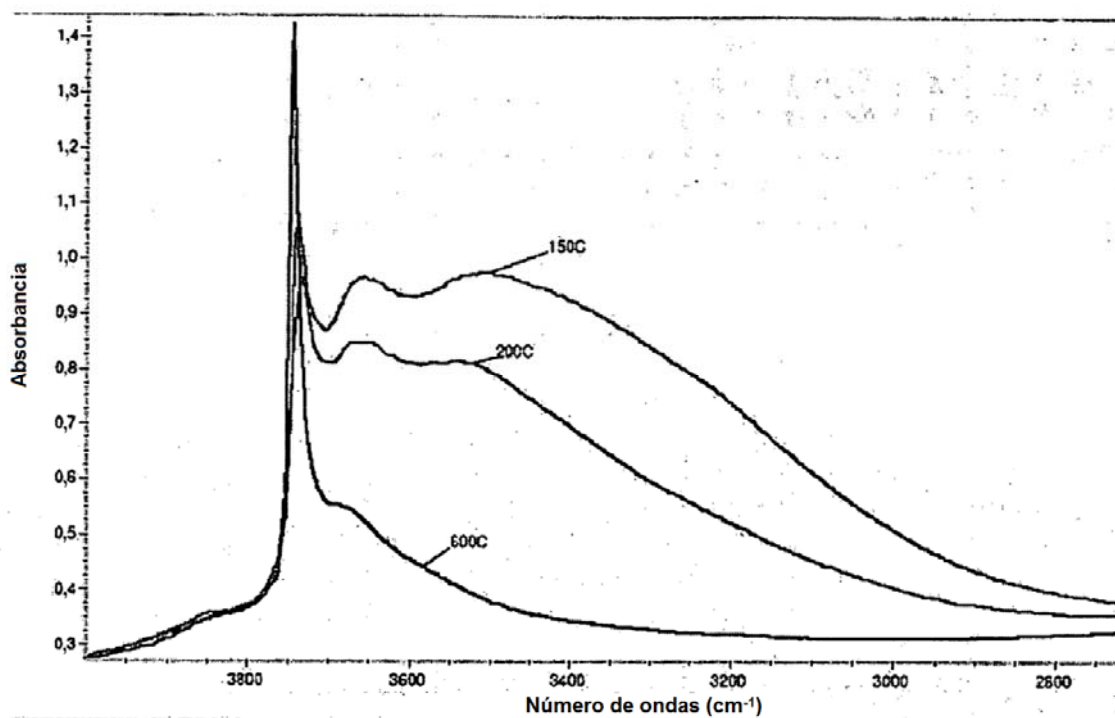


Figura 2. Región de estiramiento de protones por IR de un activador soportado de esta invención

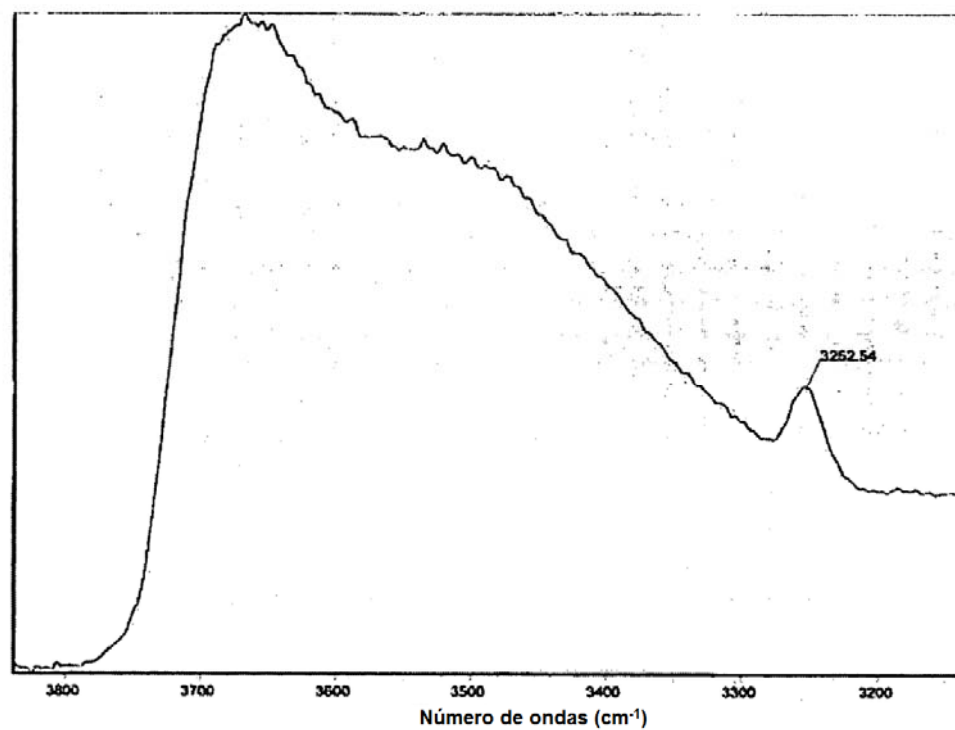


Figura 3. Región de estiramiento de protones por IR de un catalizador soportado final de esta invención

