



0003 31

Clarke, Modet & Co

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 9239

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 00058851 00000001

Folios: 28

Fecha (RAD): 2000-08-31 16:19:42

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

COD:08

REF.: SOLICITUD N° 00058851 ✓
FECHA SOLICITUD: Agosto 4, 2000
PATENTE:PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN
CATALIZADOR DE METALOCENO SOPORTADO Y PROCEDIMIENTO EN
FASE GASEOSA PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO O PARA LA
COPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO Y α -OLEFINAS QUE TIENEN DE
3 A 10 ATOMOS DE CARBONO
SOLICITANTE: BP CHEMICALS LIMITED

ASUNTO: PRESENTACIÓN PRIORIDAD

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad
solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar:

- 1. Copia certificada de la prioridad Británica reivindicada N° 9918668.6 de**
Agosto 6 de 1999.
- Traducción al Español de la mencionada prioridad**

Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 3 meses que
exige el Convenio de París, toda vez que la solicitud fué radicada el 4 de
Agosto de 2.000.

Ruego a usted continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
LCD/srr
P- 355



7. 355

00035
32

INVESTOR IN PEOPLE

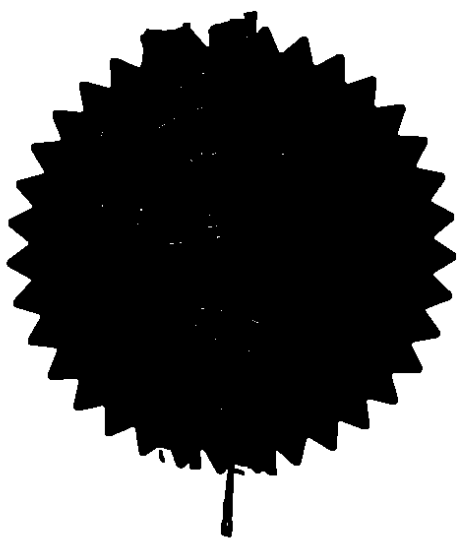
The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

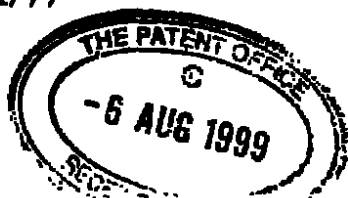
In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.



Signed *AmBauer*

Dated 5 July 2000



The
Patent
Office

09AUG99 E468086-1 C03022
P01/7700 0. - 9918668.6

Request for grant of a patent

(See the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent Office to help you fill in this form)

06 AUG 1999

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1. Your reference

9209

2. Patent application number

(The Patent Office will fill in this part)

9918668.6

3. Full name, address and postcode of the or of each applicant (underline all surnames)

BP CHEMICALS LIMITED
BRITANNIC HOUSE
1 FINSBURY CIRCUS
LONDON
EC2M 7BA

Patents ADP number (if you know it)

If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation

ENGLAND, UNITED KINGDOM

04141891002

4. Title of the invention

POLYMERISATION CATALYSTS

5. Name of your agent (if you have one)

SMITH, Julian Philip Howard
BP INTERNATIONAL LIMITED
GROUP PATENTS & AGREEMENTS
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES
MIDDLESEX
TW16 7LN

"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)

Patents ADP number (if you know it)

07058985001

6. If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or of each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number

Country

Priority application number
(if you know it)

Date of filing
(day / month / year)

7. If this application is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and the filing date of the earlier application

Number of earlier application

Date of filing
(day / month / year)

8. Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request? (Answer 'Yes' if:

YES

- a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or
 - b) there is an inventor who is not named as an applicant, or
 - c) any named applicant is a corporate body.
- See note (d))

Patents Form 1/77

9. Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form.
Do not count copies of the same document

Continuation sheets of this form

Description 14

Claim(s) -

Abstract -

Drawing(s) -



10. If you are also filing any of the following, state how many against each item.

Priority documents

Translations of priority documents

Statement of inventorship and right to grant of a patent (Patents Form 7/77)

Request for preliminary examination and search (Patents Form 9/77)

Request for substantive examination (Patents Form 10/77)

Any other documents (please specify)

11. I/We request the grant of a patent on the basis of this application.

Signature

SMITH, Julian Philip Howard

Date 06.08.1999

12. Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom 01932 764092

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the Patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been given, or any such direction has been revoked.

Notes

- If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.
- Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.
- If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- If you have answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.
- Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- For details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

Patents Form 1/77

POLYMERISATION CATALYSTS

The present invention relates to catalysts suitable for the polymerisation of olefins and in particular to supported metallocene catalysts providing advantages for operation in gas phase processes.

In recent years there have been many advances in the production of polyolefin
5 homopolymers and copolymers due to the introduction of metallocene catalysts. Metallocene catalysts offer the advantage of generally a higher activity than traditional Ziegler catalysts and are usually described as catalysts which are single site in nature. There have been developed several different families of metallocene complexes. In
earlier years catalysts based on bis (cyclopentadienyl) metal complexes were developed,
10 examples of which may be found in EP 129368 or EP 206794. More recently complexes having a single or mono cyclopentadienyl ring have been developed. Such complexes have been referred to as 'constrained geometry' complexes and examples of these complexes may be found in EP 416815 or EP 420436. In both of these complexes the metal atom eg. zirconium is in the highest oxidation state.

15 Other complexes however have been developed in which the metal atom may be in a reduced oxidation state. Examples of both the bis (cyclopentadienyl) and mono (cyclopentadienyl) complexes have been described in WO 96/04290 and WO 95/00526, respectively.

20 The above metallocene complexes are utilised for polymerisation in the presence of a cocatalyst or activator. Typically activators are aluminoxanes, in particular methyl aluminoxane or compounds based on boron compounds. Examples of the latter are borates such as trialkyl-substituted ammonium tetraphenyl borates. Catalyst systems

incorporating such borate activators are described in EP 561479, EP 418044 and EP 551277.

The above metallocene complexes may be used for the polymerisation of olefins in solution, slurry or gas phase. When used in the gas phase the metallocene complex and/or the activator are suitably supported. Typical supports include inorganic oxides eg. silica or polymeric supports may alternatively be used.

A preferred gas phase process for polymerising olefins in the presence of a metallocene catalyst is one operating in a fluidised bed. In such processes the molecular weight of the polyolefin produced by the metallocene complex is determined by the competing rates of chain propagation, chain termination and chain transfer. These rates are in turn determined by the intrinsic kinetics of the catalyst and the reaction environment. In order to produce commercially interesting polyolefins the catalysts must make a high molecular weight polymer. Furthermore at commercial reactor conditions the catalyst must make a molecular weight that exceeds that of commercially interesting polymers such that the molecular weight can be controlled at the desired value with a chain transfer agent such as hydrogen.

WO 98/27119 describes supported catalyst components comprising ionic compounds comprising a cation and an anion in which the anion contains at least one substituent comprising a moiety having an active hydrogen. In this disclosure supported metallocene catalysts are exemplified in which the catalyst is prepared by treating the aforementioned ionic compound with a trialkylaluminium compound followed by subsequent treatment with the support and the metallocene. When used in the gas phase such supported catalysts are extremely active but the molecular weight of the produced polymer is lower than that required for commercial operation.

WO 98/27119 also describes a method for activating a substantially inactive catalyst precursor comprising (a) an ionic compound comprising a cation and an anion containing at least one substituent comprising a moiety having an active hydrogen, (b) a transition metal compound and optionally, (c) a support by treatment with an organometallic compound thereby forming an active catalyst.

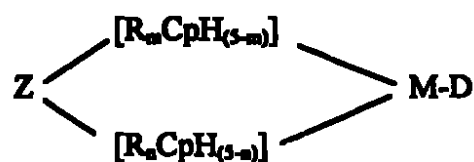
We have now surprisingly found that by careful choice of the preparative route to the supported catalyst and the nature of the metallocene complex itself, catalysts based on certain bridged bis (cyclopentadienyl) zirconium complexes and activators based on

boron compounds having at least one substituent comprising a moiety having an active hydrogen may be used in gas phase processes to control the chain transfer rate in order to produce polymers in commercial gas phase reactors with the desired molecular weight distribution. The advantage of the invention is such that a wide range of molecular weights and molecular weight distributions may be accessible in the same gas phase process by careful choice of the supported catalyst and it's preparation.

Thus according to the present invention there is provided a process for the preparation of a supported metallocene catalyst comprising the following steps:

(i) mixing together in a suitable solvent

10 (a) a metallocene of formula:



wherein Cp is a cyclopentadienyl ligand,

15 each R group represents an alkyl or an aryl substituent or two R groups may be joined together to form a ring,

Z is a bridging group comprising an alkylidene group having 1 - 20 carbon atoms or a dialkyl silyl or germanyl group,

M is zirconium in the +2 formal oxidation state

20 D is a neutral η^4 bonded diene group having up to 30 non-hydrogen atoms which forms a π -complex with M,

and n and m are the same or different and equal 0-5, and

(b) an ionic compound comprising a cation and an anion having up to 100 non-hydrogen atoms and containing at least one substituent comprising a moiety

25 having an active hydrogen, and

(c) optionally a support material,

(ii) treating the mixture obtained in (i) with an organometallic compound, and

(iii) addition of a support material if not added in step (i) , and

(iv) removing the solvent.

30 A suitable solvent for the supported catalyst preparation is toluene.

The preferred metallocene complexes are those wherein Z is CH_2CH_2 and the R groups are joined together to form a ring ie. an indenyl group.

The D ligand is most preferably chosen from the group:

s-trans- η^4 -1,4-diphenyl-1,3-butadiene; s-trans- η^4 -3-methyl-1,3-pentadiene; s-trans- η^4 -1,4-dibenzyl-1,3-butadiene; s-trans- η^4 -2,4-hexadiene; s-trans- η^4 -1,4-ditolyl-1,3-butadiene; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiene; s-cis- η^4 -1,4-diphenyl-1,3-butadiene; s-cis- η^4 -3-methyl-1,3-pentadiene; s-cis- η^4 -2,4-hexadiene; s-cis- η^4 -2,4-hexadiene; s-cis- η^4 -1,3-pentadiene; s-cis- η^4 -1,4-ditolyl-1,3-butadiene; and s-cis- η^4 -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiene, said s-cis diene group forming a π -complex as defined herein with the metal.

Particularly suitable are externally substituted dienes in particular the 1,4-diphenyl substituted butadienes.

10 The preparation of these complexes is extensively described in the aforementioned WO 96/04290 which also lists examples of representative complexes for use in the present invention.

The most preferred complex is ethylene bis(indenyl) zirconium (II) 1,4-diphenyl butadiene.

15 The cation of the ionic compound may be selected from the group consisting of acidic cations, carbonium cations, silylium cations, oxonium cations, organometallic cations and cationic oxidizing agents

Suitable cations include trihydrocarbyl substituted ammonium cations eg. triethylammonium, tripropylammonium, tri(n-butyl)ammonium and similar. Also suitable are N,N-dialkylanilinium cations such as N,N-dimethylanilinium cations.

20 Particularly suitable cations are tri-substituted ammonium salts, in particular those comprising at least one relatively long alkyl group such as decyldi(methyl)ammonium or dodecyldi(methyl)ammonium or methyl di(octadecyl)ammonium and similar.

25 The anions of the ionic compound are boron containing anions such as triphenyl(hydroxyphenyl)borate or triphenyl(2,4-dihydroxyphenyl)borate or tri(pentafluorophenyl)(hydroxyphenyl) borate and similar.

A particular preferred ionic compound is bis(hydrogenated tallow alkyl) methyl ammonium tris(pentafluorophenyl)(4-hydroxyphenyl) borate.

30 Examples of suitable ionic compounds are those disclosed in the aforementioned WO 98/27119 incorporated herein by reference.

The organometallic compound is typically chosen from those containing a metal of Groups 1- 14 of the Periodic Table but preferred organometallic compounds are those containing aluminium. Particularly preferred organometallic compounds are trialkylaluminium compounds for example trimethylamine, triethylamine or triisobutylamine.

Suitable supports include inorganic metal oxides or alternatively polymeric supports may be used.

The most preferred support material for use with the supported catalysts according to the process of the present invention is silica. Suitable silicas include Crosfield ES70 and Davison 948 silicas.

The support material may be subjected to a heat treatment and/or chemical treatment to reduce the water content or the hydroxyl content of the support material. Typically chemical dehydration agents are reactive metal hydrides, aluminium alkyls and halides. Prior to its use the support material may be subjected to treatment at 100°C to 1000°C and preferably at 200 to 850°C in an inert atmosphere under reduced pressure.

The support material may be further combined with an organometallic compound preferably an organoaluminium compound and most preferably a trialkylaluminium compound in a dilute solvent.

The support material is pretreated with the organometallic compound at a temperature of -20°C to 150°C and preferably at 20°C to 100°C.

The pretreated support is preferably recovered before use in the preparation of the supported catalysts of the present invention.

The support material pretreated with an organometallic compound may suitably be used to activate the metallocene/ionic compound of the present invention. In this alternative procedure the pretreated support is contacted with the mixture resulting from step (i) in the above procedure.

Alternative supports for the present invention are non-porous polystyrenes for example divinylbenzene crosslinked polystyrene.

In the preferred process for preparing the supported catalysts of the present invention the support material is added after the addition of the organometallic compound.

Thus according to a preferred feature of the present invention there is provided a process for the preparation of a supported metallocene catalyst comprising the following steps:

(i) mixing together in a suitable solvent

- 5 (a) a metallocene of formula hereinbefore described, and
 (b) an ionic compound comprising a cation and an anion having up to 100 non-hydrogen atoms and containing at least one substituent comprising a moiety having an active hydrogen, and

(ii) treating the mixture obtained in (i) with an organometallic compound,

10 (iii) contacting the mixture from (ii) with a support material, and

(iv) removing the solvent.

The most preferred support material is a silica pretreated with an organometallic compound and most preferably a silica pretreated with an aluminium trialkyl compound.

15 It has also been found that a particularly preferred aluminium trialkyl is triisobutylaluminium.

In the preferred preparation of the supported metallocene catalyst of the present invention, the support material is contacted with the mixture from step (ii) at room temperature. In a particularly preferred preparation the contact takes place at elevated temperature for example at 60°C.

20 The supported metallocene catalysts of the present invention are most suitable for operation in the gas phase. Gas phase processes for the polymerisation of olefins, especially for the homopolymerisation and the copolymerisation of ethylene and α -olefins for example 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene are well known in the art. Particularly preferred gas phase processes are those operating in a fluidised bed.
25 Examples of such processes are described in EP 89691 and EP 699213 the latter being a particularly preferred process for use with the supported catalysts of the present invention.

30 Particularly preferred polymerisation processes are those comprising the polymerisation of ethylene or the copolymerisation of ethylene and α -olefins having from 3 to 10 carbon atoms.

Thus according to another aspect of the present invention there is provided a gas phase process for the polymerisation of ethylene or the copolymerisation of ethylene and

α -olefins having from 3 to 10 carbon atoms, said process comprising polymerising said ethylene and said α -olefins in the presence of a supported metallocene catalyst as hereinbefore described.

The preferred gas phase process is performed in a fluidised bed.

5 By use of the supported catalysts of the present invention control of the molecular weight of the polymers may be achieved compared to processes using supported metallocene catalysts from other preparative routes.

For example the aforementioned WO 98/27119 exemplifies supported metallocene catalysts in which the ionic compound is activated by treatment with an organometallic compound before contact with the metallocene complex. Use of such supported metallocene catalysts in the gas phase results in polymers having a lower molecular weight than those obtained by use of the supported metallocene catalysts of the present invention.

15 Hence a wide range of molecular weights and molecular weight distributions may be accessible in the same gas phase process by careful choice of the supported catalyst and its preparation.

The present invention will now be further illustrated by reference to the following examples:

Experimental Details

20 Unless otherwise stated, all manipulations were carried out in an inert atmosphere, either in a nitrogen-filled glove box or under nitrogen using Schlenk techniques.

Polymerisation Procedure

A 2.5 litre agitated dry phase reactor (ADPR) was used to test for olefin polymerisation activity. Ethylene copolymers incorporating ca. 10 %wt hexene were prepared in all evaluations. In a typical experiment, dry sodium chloride, 300 to 400g, is added to the adpr under a N₂ flow and stirred at 300 rpm. Ethylene, hexene and hydrogen are admitted to establish the required gas phase composition (typically, T = 70 °C, pC₂ = 7bar, pC₆/pC₂ as required to obtain 10%wt comonomer in the polymer).
30 Hydrogen (if required) can either be added in one aliquot at the start, or be added as a constant proportion to the ethylene. An accurately weighed amount of catalyst (between 0.04 and 0.12g) is injected into the reactor. During the run, the presence of a scavenger

may be required in the salt bed and/or can be injected with the catalyst (alkyl aluminium treated silica or KH are suitable scavenger materials and might be required at levels upto ca. 1g depending upon the purity of the reactor and feed gases). The gas phase composition is maintained at initial levels (ethylene on demand to maintain pressure, whilst hexene is added to maintain C6/C2 ratio in the gas phase as monitored by mass spectrometry). Ethylene uptake is monitored with time, as are other variables such as temperature and hexene uptake. Activity is quoted as $\text{g}(\text{polymer})\text{g}(\text{catalyst})^{-1}\text{hr}^{-1}\text{bar}^{-1}$, measured over a 90 minute period. Polymer is recovered from the reactor and is washed with water or ethanol/water then dried in a vacuum oven. Melt flow measurements (MI) were determined by method ASTM1238.

Example 1

Preparation of Impregnated Polystyrene Supported Catalysts:

2% Divinylbenzene crosslinked polystyrene (200–400 mesh, dense beads, Polyscience Inc.), 20g, was washed with 2 x 50ml of toluene. Solvent was removed by filtration, the solid was placed in a Schlenk tube and volatiles were removed under reduced pressure. Pumping was continued for 14 hours. Bis (hydrogenated tallow alkyl) methylammonium tris(pentafluorophenyl)(4-hydroxyphenyl) borate (hereafter ionic compound A), 0.8372g of a 50 μmol /g toluene solution (41.9 μmol) was added to rac.ethylenebridged indenyl zirconium(II) (1,4-diphenylbutadiene), 1.3011g of a 30 μmol /g toluene solution (39.0 μmol). After standing at ambient for 30 minutes the resulting yellow solution was added to washed (see above) 2%DVB cross linked polystyrene beads, 1.965g. Solvent was removed under reduced pressure, with pumping continued for 3 hours after visible outgassing had ceased. The resulting yellow solid was tested for polymerisation activity in the ADPR, and no ethylene uptake was observed.(Run 1).

To all of the yellow solid above, AlEt_3 (50 μl , 366 μmol) in toluene, 0.5g was added, and the mixture was left at ambient for 30 minutes. The yellow solid became dark. Volatiles were removed under reduced pressure, and pumping was continued for 14 hours. The resulting red/brown solid was tested in the ADPR (Run 2). To the remaining solid was added AlEt_3 (0.1421g, 1246 μmol) in toluene, 0.627g. The mixture was left at ambient for 20 minutes with no apparent colour change. Volatiles were removed under reduced pressure and the resulting solid was tested in the ADPR.(Run 3).

The results of the ADPR testing for Example 1 (runs 1-3) are given below in Table 1

Table 1

<u>Run</u>	<u>Zr and B loading ($\mu\text{mol/g}$)</u>	<u>Al/Zr ratio</u>	<u>Activity (g/g.hr.bar)</u>	<u>Bulk density</u>	<u>MI (2.16)</u>
1	20	0	0		
2	20	9	136	0.40	0.50
3	20	31	31	0.37	0.25

5 Example 2

Preparation of TEA Treated Calcined Silica:

In a typical preparation, Crosfield ES70 silica, 15kg, was calcined for 5 hours at 500 °C under N₂. To the silica was added Stadis-425 anti-static additive (2g/l in hexane) to achieve 150 ppm Stadis in the silica. To the Stadis treated silica was added hexane,
 10 110 litres. The silica/hexane slurry was treated with TEA in hexane (22.8 litres of 0.985M TEA in hexane, 1.5 mmol of TEA /g silica), and the mixture was maintained at 30°C for 2 hours with stirring. Hexane was decanted, and the silica washed with hexane (until the Al level < 0.5mmol/l in the hexane washes) and dried under vacuum at 60°C
 15 until residual solvent <0.5 %wt. The aluminium loading was measured by atomic absorption analysis and is typically ca. 1mmol/g.

Example 3

To 1.6ml of 0.026M (EBI)Zr(dpbd) in toluene was added 0.5ml of 0.081M ionic compound A in toluene. The mixture was allowed to stand for 0.5 hours. The above mixture was added to 2.0g of Et₃Al treated ES-70 silica in a 100ml Schlenk flask
 20 and shaken until the powder was uniform and free flowing. The powder mixture was left for one hour and then it was dried under vacuum at ambient temperature until the point where spouting ceased. To 2.25ml of hexane were added 125 μ l of 1M Et₃Al in hexane (Aldrich). This hexane solution of Et₃Al was added, quantitatively, to the silica mixture and the combined mixture was agitated until the powder was uniform, dry, and free
 25 flowing. The mixture was left to stand for about an hour and then the solvent was removed under vacuum at ambient temperature until the powder ceased to spout. The

catalyst was tested for olefin polymerization activity under a standard set of reaction conditions in the ADPR.

Example 4 (comparative)

To 0.8ml of a 0.081M in toluene solution of ionic compound A was added 40µl
5 of 1.76M Et₃Al in toluene. This mixture was quantitatively added to 2.0g of Et₃Al
treated ES-70 silica in a 100ml Schlenk flask and the resulting mixture was agitated until
the powder was uniform and free flowing. The solvent was removed under vacuum at
ambient temperature to the point where the powder did not spout. Immediately after,
2.1ml of 0.026M (EBI)Zr(dpbd) in toluene was added and the powder was again
10 agitated until it became uniform and free flowing. The solvent was removed under
vacuum at ambient temperature to the point where the powder did not spout. The
catalyst was tested for olefin polymerization activity under a standard set of reaction
conditions in the ADPR.

Polymerisation results for Examples 3 and 4 are shown in Table 2

Table 2

<u>Catalyst</u>	<u>Activity</u> g/ghb	<u>%C6</u>	<u>H₂</u>	<u>MI</u> 2.16	<u>Temp</u> °C
Example 3	110	9.8	0	0.5	70.2
Example 3	99	10	5000	1.8	70.3
Example 4	83	9.8	0	5	70.2
Example 4	71	10	5000	15	70.3

NB.

%C6 is the average 1-hexene incorporation in the polymer over 90 min.

H₂ is the concentration in ppmv of H₂ in the ethylene.

Example 5

To 3.0ml of 1.67 %w/w toluene solution of rac ethylenebridged indenyl
20 zirconium (II) (1,4-diphenylbutadiene) (79µmol), 1.61ml of a 9.7 %w/w toluene solution
of ionic compound A (119µmol) was added. The solution was left at ambient
temperature for 30 minutes, during which the colour changed from red to yellow/orange.
To this solution, 0.525ml of TMA in toluene (131 µmol) was added. The mixture was
25 left at ambient temperature for 15min, during which the colour changed to dark brown.
This was added drop wise to 3g of TEA treated Crosfield ES70 silica. During solution

addition, the silica was constantly agitated, which was continued until no visible lumps remained. After mixing at ambient temperature for 1 hour, volatiles were removed under reduced pressure at ambient. Pumping was continued for 30min after visible outgassing of the silica had ceased. A grey solid was obtained.

5 Example 6

To 3.0ml of a 1.67 %w/w toluene solution of rac ethylenebridged indenyl zirconium (II) (diphenylbutadiene) (79 μ mol), 1.61ml of a 9.7 %w/w toluene solution of ionic compound A (119 μ mol) was added. The solution was left at ambient temperature for 30 minutes, during which the colour changed from red to yellow/orange. To this 10 solution, 0.525ml of 0.25M TEA in toluene (131 μ mol) was added. The mixture was left at ambient temperature for 15min, during which the colour changed to dark green. This was added drop wise to 3g of TEA treated Crosfield ES70 silica. During solution addition, the silica was constantly agitated, which was continued until no visible lumps remained. After standing at ambient for 1 hour, volatiles were removed under reduced 15 pressure. Pumping was continued for 30min after visible outgassing of the silica had ceased.

Example 7

To 3.0ml of a 1.67 %w/w toluene solution of rac ethylenebridged indenyl zirconium (II) (1,4-diphenylbutadiene) (79 μ mol), 1.61ml of a 9.7 %w/w toluene solution 20 of ionic compound A (119 μ mol) was added. The solution was left at ambient temperature for 30 minutes, during which the colour changed from red to yellow/orange. To this solution, 0.525ml of 0.25M TiBAI in toluene (131 μ mol) was added. The mixture was left at ambient temperature for 15min, during which the colour changed to dark yellow/green. This was added drop wise to 3g of TEA treated Crosfield ES70 silica. 25 During solution addition, the silica was constantly agitated, which was continued until no visible lumps remained. After mixing at ambient temperature for 1 hour, volatiles were removed under reduced pressure at ambient. Pumping was continued for 30min after visible outgassing of the silica had ceased. A grey solid was obtained.

Example 8

30 10g of Crosfield ES70 silica was calcined for 5h at 500°C under nitrogen. This was slurried with 50ml of hexane then treated with 15ml of 0.99 M TiBAI in hexane (1.5 mmol TiBAI/g silica). This was mixed for 30min at ambient temperature, filtered,

washed with hexane (3 times 30 ml) and dried under vacuum at ambient temperature. Al measurement by AA analyses gave 0.89mmol Al/g.

To 3.0ml of a 1.67 %w/w toluene solution of rac ethylenebridged indenyl zirconium (II) (1,4-diphenylbutadiene) (79 μ mol), 1.61ml of a 9.7 %w/w toluene solution of ionic compound A (119 μ mol) was added. The solution was left at ambient temperature for 30 minutes, during which the colour changed from red to yellow/orange. To this solution, 0.495ml of 0.265M TiBAI in toluene (131 μ mol) was added. The mixture was left at ambient temperature for 15min, during which the colour changed to dark green. This was added drop wise to 3g of TiBAI treated Crosfield ES70 silica (as described above). During solution addition, the silica was constantly agitated, which was continued until no visible lumps remained. After mixing at ambient temperature for 1 hour, volatiles were removed under reduced pressure at ambient. Pumping was continued for 1 hour after visible outgassing of the silica had ceased. A grey/pink solid was obtained.

Example 9

To 49.9ml of a 1.67 %w/w toluene solution of rac ethylenebridged indenyl zirconium (II) (1,4-diphenylbutadiene) (1.325mmol), 26.82ml of a 9.7 %w/w toluene solution of ionic compound A (1.987mmol) was added. The solution was left at ambient temperature for 30 minutes, during which the colour changed from red to yellow/orange. To this solution, 8.75ml of 0.25M TiBAI solution in toluene (2.18mmol) was added. The mixture was left at ambient temperature for 15min, during which the colour changed to dark green. This was added drop wise to 50g of TEA treated Crosfield ES70 silica. During solution addition, the silica was constantly agitated, which was continued until no visible lumps remained. After mixing at 60°C for 1 hour, volatiles were removed under reduced pressure at 60°C. Pumping was continued for 30min after visible outgassing of the silica had ceased. A grey solid was obtained.

Example 10

To rac. ethylenebridged indenyl zirconium(II) (1,4-diphenylbutadiene), 10 litres of a 1.67 %w/w solution in toluene, ionic compound A 4.8 litres of a 10.7 %w/w solution in toluene was added. The solution was stirred at 30 °C for 30 minutes, during which time the colour changed from red to yellow/orange. To this solution, Al(i-Bu)₃ was added, 1.65 litres of 0.27M solution in toluene, and the mixture was stirred for 1 hour at

30 °C. This solution was added quantitatively to TEA treated silica (see above), 10kg, giving a final composition of 1.7ml of toluene/g of silica. The temperature of the impregnated silica was raised to 60 °C, at which it was held for 1 hour whilst the silica was agitated. Solvent was removed under reduced pressure at 60 °C until a final pressure of 15-20mbar (residual solvent 1-2 %wt) was achieved. This catalyst was subjected to ADPR evaluation and pilot plant trials.

Abbreviations

Chemical Formulae		
TEA	AlEt ₃	Triethylaluminium
TMA	AlMe ₃	Trimethylaluminium
TiBAI	Al(iBu) ₃	Tri(isobutyl)aluminium
EBI.Zr ^{II} (dpbd)	C ₃₆ H ₃₀ Zr	rac. Ethylenebridged indenyl zirconium(II) (1,4-diphenylbutadiene)
ionic compound A	-	bis(hydrogenated tallow alkyl)methylammonium tris(pentafluorophenyl)(4-hydroxyphenyl)borate
PS	-(CH ₂ CHPh) _n -	Polystyrene

Polymerisation results for Examples 5 - 10 are shown in Table 3. For each catalyst a number of runs under the conditions given in the Table were performed.

Table 3

Catalyst	Activity g/ghb	H₂ ml	MI (2.16)	density g/cm³	yield g/g
Example 5	133	0	0.3	0.916	1330
	125	80	1.8	0.919	1190
Example 6	203	0	0.61	0.921	1991
	189	40	1.62	0.920	1854
Example 7	221	0	0.2	0.915	2222
	178	80	0.4	0.920	1750
	182	120	0.7	0.918	1840
	152	160	2.9	0.917	1420
Example 8	131	0	0.29	0.916	1386
	134	80	0.22	0.920	1505
Example 9	164	80	0.8	0.919	1581
	133	120	1.35	0.919	1599
Example 10	77	0	0.15	0.921	1105
	110	80	1.1	0.921	1406
	127	120	1.75	0.921	1400

CATALIZADORES DE POLIMERIZACION

La presente invención se relaciona con catalizadores adecuados para la polimerización de olefinas y, en particular, con catalizadores de metaloceno soportados que dan lugar a determinadas ventajas en su utilización en procedimientos en fase gaseosa.

En los últimos años, han surgido muchos avances en la producción de homopolímeros y copolímeros poliolefinicos como consecuencia de la introducción de catalizadores de metalocenos. Los catalizadores de metalocenos ofrecen la ventaja de una actividad generalmente mayor que la exhibida por los catalizadores Ziegler tradicionales y normalmente se describen como catalizadores que son de naturaleza monopunto. Se han desarrollado varias familias diferentes de complejos de metalocenos. En primer lugar, se desarrollaron catalizadores a base de complejos de bis(ciclopentadienil)metal, ejemplos de los cuales pueden encontrarse en EP 129368 o EP 206794. Más recientemente, se han desarrollado complejos que tienen un simple o mono anillo ciclopentadienilo. Tales complejos han sido referidos como complejos de "geometría constreñida" y ejemplos de los mismos pueden encontrarse en EP 416815 o EP 420436. En ambos complejos, el átomo de metal, por ejemplo zirconio, se encuentra en el estado de oxidación más elevado.

Sin embargo, se han desarrollado otros complejos en donde el átomo de metal pueden encontrarse en un estado de oxidación reducido. Ejemplos de complejos de bis(ciclopentadienilo) y de mono(ciclopentadienilo) han sido descritos en WO 96/04290 y WO 95/00526 respectivamente.

Los complejos de metalocenos anteriores se emplean para la polimerización en presencia de un cocatalizador o activador. Normalmente, los activadores son aluminóxanos, en particular metilaluminóxano o compuestos a base de compuestos de boro. Ejemplos de estos últimos son boratos tales como tetrafenilboratos de amonio trialkil-sustituídos. Sistemas catalíticos que incorporan tales boratos activadores se describen en EP 561479, EP 418044 y EP 551277.

Los complejos de metalocenos antes citados se pueden emplear para la polimerización de olefinas en solución, en suspensión o en fase gaseosa. Cuando se

-3-

emplean en fase gaseosa, el complejo de metaloceno y/o el activador están adecuadamente soportados. Soportes típicos incluyen óxidos inorgánicos, por ejemplo, sílice, o alternatively se pueden emplear soportes poliméricos.

Un procedimiento en fase gaseosa, preferido, para la polimerización de olefinas en presencia de un catalizador de metaloceno es aquel que se lleva a cabo en un lecho fluidificado. En tales procedimientos, el peso molecular de la poliolefina producida por el complejo de metaloceno es determinado por las velocidades competitivas de propagación de la cadena, terminación de la cadena y transferencia de la cadena. Estas velocidades son determinadas a su vez por la cinética intrínseca del catalizador y del entorno de la reacción. Con el fin de producir poliolefinas comercialmente interesantes, los catalizadores deben producir un polímero de alto peso molecular. Por otro lado, en las condiciones de los reactores comerciales, el catalizador ha de producir un peso molecular que exceda de aquel de los polímeros comercialmente interesantes, de manera que el peso molecular pueda ser controlado en el valor deseado por medio de un agente de transferencia de cadenas, tal como hidrógeno.

La WO 98/27119 describe componentes catalíticos soportados que comprenden compuestos iónicos que incluyen un catión y un anión, en donde el anión contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo. En esta descripción, se ofrecen ejemplos de catalizadores de metaloceno soportados en donde el catalizador se prepara mediante tratamiento del referido compuesto iónico con un compuesto de trialquilaluminio seguido por tratamiento posterior con el soporte y el metaloceno. Cuando se emplean en fase gaseosa, dichos catalizadores soportados son extremadamente activos, pero el peso molecular del polímero producido es inferior al requerido para su operación comercial.

La WO 98/27119 describe también un método para activar un precursor catalítico sustancialmente inactivo que comprende (a) un compuesto iónico que incluye un catión y un anión que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo, (b) un compuesto de metal de transición y,

-4-

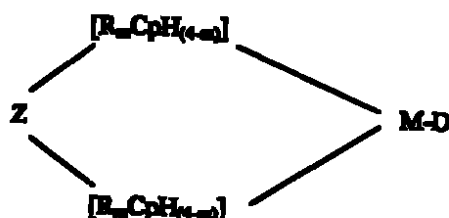
opcionalmente, (c) un soporte, mediante tratamiento con un compuesto organometálico, para formar con ello un catalizador activo.

Se ha encontrado ahora, de manera sorprendente, que mediante la selección cuidadosa de la vía de preparación del catalizador soportado y de la naturaleza del propio complejo de metalloceno, los catalizadores a base de ciertos complejos de bis(ciclopentadienil)zirconio puenteados y activadores basados en compuestos de boro que tienen al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo, se pueden emplear en procedimientos en fase gaseosa para controlar la velocidad de transferencia de cadenas con el fin de producir polímeros en reactores en fase gaseosa comerciales con la deseada distribución de peso molecular. La ventaja de la invención es tal que puede ser accesible una amplia gama de pesos moleculares y distribuciones de peso molecular en el mismo procedimiento en fase gaseosa a través de la selección cuidadosa del catalizador soportado y de su vía de preparación.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de metalloceno soportado, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar conjuntamente en un disolvente adecuado:

(a) un metalloceno de fórmula:



en donde Cp es un ligando de ciclopentadienilo;

cada grupo R representa un alquilo o un sustituyente arilo o dos grupos R pueden estar unidos entre sí para formar un anillo;

Z es un grupo de puente que comprende un grupo alquilideno que tiene 1-20 átomos de carbono o un grupo dialquil sililo o germanilo;

M es zirconio en el estado de oxidación formal de +2;

D es un grupo dieno neutro η^4 -enlazado que tiene hasta 30 átomos de no

-5-

hidrógeno y que forma un complejo π con M; y

n y m son iguales o diferentes y tienen un valor de 0-4; y

(b) un compuesto iónico que comprende un catión y un anión que tiene hasta 100 átomos de no hidrógeno y que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo; y

(c) opcionalmente un material de soporte

(ii) tratar la mezcla obtenida en (i) con un compuesto organometálico; y

(iii) añadir un material de soporte en el caso de que no se haya añadido en la etapa (i); y

(iv) separar el disolvente.

Un disolvente adecuado para la preparación del catalizador soportado es el tolueno.

Los complejos de metallocenos preferidos son aquellos en donde Z es CH_2CH_2 y los grupos R están unidos entre sí para formar un anillo, es decir un grupo indenilo.

El ligando D se elige más preferentemente del grupo consistente en:

s-trans- η^4 -4-difenil-1,3-butadieno;

s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno;

s-trans- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno;

s-trans- η^4 -2,4-hexadieno;

s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno;

s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno;

s-cis- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno;

s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno;

s-cis- η^4 -2,4-hexadieno;

s-cis- η^4 -2,4-hexadieno;

s-cis- η^4 -1,3-pentadieno;

s-cis- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; y

s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno,

formando dicho grupo s-cis-dieno un complejo π , como aquí se define, con el metal.

Particularmente adecuados son los dienos externamente sustituidos, en particular los butadienos 1,4-difenil-sustituidos.

La preparación de estos complejos se describe con amplitud en la referida WO 96/04290 la cual ofrece también ejemplos de complejos representativos para utilizarse en la presente invención.

El complejo más preferido es etilen-bis(indenil)zirconio (II) 1,4-difenil-butadieno.

El catión del compuesto iónico se puede elegir del grupo consistente en cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Cationes adecuados incluyen cationes amonio trihidrocarbilo-sustituidos, por ejemplo, trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados los cationes N,N-dialquilanilinio tal como los cationes N,N-dimetilanilinio.

Cationes particularmente adecuados son las sales amónicas tri-sustituidas, en particular aquellas que comprenden al menos un grupo alquilo de cadena relativamente larga, tal como decil di(metil)amonio o dodecildi(metil)amonio o metildi(octadecil)amonio y similares.

Los aniones del compuesto iónico son compuestos que contienen boro tales como trifenil(hidroxifenil)borato o trifenil(2,4-dihidroxifenil)borato o tri(pentafluorfenil)(hidroxifenil)borato y similares.

Un compuesto iónico particularmente preferido es el tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil-amonio.

Ejemplos de compuestos iónicos adecuados son aquellos descritos en la referida WO 98/27119, incorporada aquí solo con fines de referencia.

El compuesto organometálico se elige habitualmente entre aquellos que contienen un metal de los Grupos 1-14 de la Tabla Periódica, pero los compuestos organometálicos preferidos son aquellos que contienen aluminio. Compuestos organometálicos particularmente preferidos son los compuestos de trialquilaluminio,

por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio.

Soportes adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o alternativamente se pueden emplear soportes poliméricos.

El material de soporte más preferido para utilizarse con los catalizadores soportados según el procedimiento de la presente invención, es la sílice. Sílices adecuadas incluyen las sílices Crosfield ES70 y Davison 948.

El material de soporte se puede someter a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir el contenido en agua o el contenido en grupos hidroxilo del material de soporte. Normalmente, los agentes deshidratantes químicos son hidruros metálicos, alquiloaluminio y haluros, todos ellos reactivos. Antes de su uso, el material de soporte se puede someter a tratamiento a temperaturas de 100° C a 1000° C y con preferencia de 200 a 850° C, en una atmósfera inerte, bajo presión reducida.

El material de soporte se puede combinar además con un compuesto organometálico, preferentemente un compuesto de organoaluminio y más particularmente un compuesto de trialkilaluminio, en un disolvente de dilución.

El material de soporte se trata previamente con el compuesto organometálico a una temperatura de -20° C a 150° C, con preferencia de 20° C a 100° C.

El soporte tratado previamente se recupera preferentemente antes de su uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención.

El material de soporte tratado previamente con un compuesto organometálico se puede utilizar adecuadamente para activar el compuesto de metaloceno/iónico de la presente invención. En este procedimiento alternativo, el soporte tratado previamente se pone en contacto con la mezcla resultante de la etapa (i) del procedimiento anterior.

Soportes alternativos para la presente invención son los poliestirenos no porosos, por ejemplo, poliestireno reticulado con divinilbenceno.

En el procedimiento preferido para la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención, el material de soporte se añade después de añadir el compuesto organometálico.

De este modo, según una característica preferida de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de metaloceno soportado, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- (i) mezclar conjuntamente en un disolvente adecuado:
 - (a) un metaloceno de la fórmula anteriormente descrita; y
 - (b) un compuesto iónico que comprende un catión y un anión que tiene hasta 100 átomos de no hidrógeno y que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo; y
- (ii) tratar la mezcla obtenida en (i) con un compuesto organometálico;
- (iii) poner en contacto la mezcla de (ii) con un material de soporte; y
- (iv) separar el disolvente.

El material de soporte más preferido es una sílice tratada previamente con un compuesto organometálico y más preferentemente es una sílice tratada previamente con un compuesto de trialquilaluminio.

Igualmente, se ha comprobado que un trialquilaluminio particularmente preferido es el triisobutilaluminio.

En la preparación preferida del catalizador de metaloceno soportado de la presente invención, el material de soporte se pone en contacto con la mezcla de la etapa (ii) a temperatura ambiente. En una preparación particularmente preferida, el contacto tiene lugar a temperatura elevada, por ejemplo, a 60 ° C.

Los catalizadores de metalocenos soportados de la presente invención son muy adecuados para trabajar en fase gaseosa. Ya son bien conocidos en la técnica los procedimientos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y copolimerización de etileno y α -olefinas, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno. Procedimientos en fase gaseosa particularmente preferidos son aquellos que operan en un lecho fluidificado. Ejemplos de tales procedimientos se describen en EP 89691 y EP 699213, ofreciéndose en esta última un procedimiento particularmente preferido para utilizarse con los catalizadores soportados de la presente invención.

Procedimientos de polimerización particularmente preferidos son aquellos

-9-

que comprenden la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

De este modo, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento en fase gaseosa para la polimerización de etileno o para la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, cuyo procedimiento comprende polimerizar dicho etileno y dichas α -olefinas en presencia de un catalizador de metalloceno soportado preparado como anteriormente se ha descrito.

El procedimiento en fase gaseosa preferido se lleva a cabo en un lecho fluidificado.

Mediante el uso de los catalizadores soportados de la presente invención, se puede conseguir el control del peso molecular de los polímeros en comparación con los procedimientos que utilizan catalizadores de metalloceno soportados procedentes de otras vías de preparación.

Por ejemplo, la referida WO 98/27119 ofrece ejemplos de catalizadores de metallocenos soportados en donde el compuesto iónico se trata en primer lugar con un compuesto organometálico antes de ponerse en contacto con el complejo de metalloceno. El uso de dichos catalizadores de metalloceno soportados en fase gaseosa da lugar a polímeros que tienen un peso molecular más bajo que aquellos obtenidos mediante el uso de los catalizadores de metalloceno soportados de la presente invención.

Por tanto, a través de la selección cuidadosa del catalizador soportado y de su preparación se pueden obtener una amplia gama de pesos moleculares y de distribuciones de peso molecular en el mismo procedimiento en fase gaseosa.

La presente invención será ilustrada ahora adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos:

Detalles Experimentales

Salvo que se indique lo contrario, todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo en una atmósfera inerte, bien en una caja de guantes llena de nitrógeno o bien bajo nitrógeno utilizando técnicas de Schlenk.

Procedimiento de Polimerización

Para ensayar la actividad en la polimerización de olefinas se utilizó un reactor en fase seca, agitado y de 2,5 litros (ADPR). En todas las evaluaciones se prepararon copolímeros de etileno que incorporan alrededor de 10% en peso de hexeno. En un experimento típico, se añaden de 300 a 400 g de cloruro sódico seco al ADPR bajo un flujo de N_2 y se agita a 300 rpm. Se introducen etileno, hexeno e hidrógeno para establecer la composición requerida de la fase gaseosa (normalmente, $T = 70^\circ C$, $p_{C2} = 7$ bar, p_{C6}/p_{C2} según se requiera para obtener 10% en peso de comonomero en el polímero. El hidrógeno (si es necesario) se puede añadir en una sola parte alicuota al comienzo, o bien se puede añadir como una proporción constante el etileno. En el reactor se inyecta una cantidad de catalizador pesada con precisión (entre 0,04 y 0,12 g). Durante el experimento, puede ser necesaria la presencia de un barredor en el lecho de sal y/o se puede inyectar con el catalizador (materiales barredores adecuados son sílice tratada con alquilaluminio o KH y podrían necesitarse niveles de los mismos de hasta aproximadamente 1 g en función de la pureza de los gases del reactor y de la alimentación). La composición de la fase gaseosa se mantiene en los niveles iniciales (el etileno se añade según sea necesario para mantener la presión, mientras que el hexeno se añade para mantener la relación $C6/C2$ en la fase gaseosa, controlada mediante espectrometría de masas). La absorción de etileno se controla en función del tiempo, así como otras variables tales como la temperatura y la absorción de hexeno. La actividad se anota como $g(\text{polímero})g(\text{catalizador})^{-1}hr^{-1}bar^{-1}$, medida durante un período de 90 minutos. Se recupera polímero del reactor y se lava con agua o etanol/agua tras lo cual se seca en un horno de vacío. Las mediciones del flujo en estado fundido (MI) fueron determinadas por el método ASTM1238.

Ejemplo 1

Preparación de Catalizadores Impregnados Soportados en Poliestireno

Se lavaron 20 g de poliestireno reticulado con 2% de divinilbenceno (perlas densas, malla 200-400, Polyscience Inc.) con 2 x 50 ml de tolueno. El disolvente se separó por filtración, el sólido se colocó en un tubo Schlenk y los volátiles fueron

separados bajo presión reducida. La acción de bombeo se continuó durante 14 horas. Se añadió tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio (referido a continuación como el compuesto iónico A), 0,8372 g de una solución en tolueno a una concentración de 50 μ mol/g (41,9 μ mol) a rac.indenil zirconio(II)(1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno, 1,3011 g de una solución en tolueno a una concentración de 30 μ mol/g (39,0 μ mol). Después de reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos, la solución amarilla resultante se añadió a perlas lavadas de poliestireno reticuladas con 2% de DVB (véase anteriormente), 1,965 g. El disolvente se separó bajo presión reducida, continuándose el bombeo durante 3 horas una vez que cesó el desprendimiento visible de gases. El sólido amarillo resultante se ensayó respecto a la actividad en la polimerización en el ADPR y no se observó ninguna absorción de etileno (Experimento 1).

A la totalidad del sólido amarillo anterior, se añadieron 0,5 g de AlEt₃ (50 μ l, 366 μ mol) en tolueno y la mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos. El sólido amarillo se hizo oscuro. Los volátiles fueron separados bajo presión reducida y se continuó el bombeo durante 14 horas. El sólido de color marrón rojizo resultante se ensayó en el ADPR (Experimento 2). Al sólido restante se añadieron 0,627 g de AlEt₃ (0,1421 g, 1246 μ mol) en tolueno. La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 20 minutos sin ningún cambio de color aparente. Los volátiles fueron separados bajo presión reducida y el sólido resultante se ensayó en el ADPR (Experimento 3).

Los resultados del ensayo ADPR para el Ejemplo 1 (Experimentos 1-3) se ofrecen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

<u>Experimento</u>	<u>Carga de Zr y B</u> (μ mol/g)	<u>Relación</u> <u>Al/Zr</u>	<u>Actividad</u> (g/g.hr.bar)	<u>Densidad</u> <u>aparente</u>	<u>MI</u> (2,16)
1	20	0	0		
2	20	9	136	0,40	0,50
3	20	31	31	0,37	0,25

Ejemplo 2**Preparación de Sílice Calcinada Tratada con TEA**

Según una preparación típica, se calcinaron 15 kg de sílice Crosfield ES70 durante 5 horas a 500° C bajo N₂. A la sílice se añadió aditivo antiestático Stadis-425 (2 g/litro en hexano) para conseguir 150 ppm de Stadis en la sílice. A la sílice tratada con Stadis se añadieron 110 litros de hexano. La suspensión espesa de sílice/hexano se trató con TEA en hexano (22,8 litros de TEA 0,985M en hexano, 1,5 mmol de TEA/g de sílice y la mezcla se mantuvo a 30° C durante 2 horas con agitación. El hexano fue decantado y la sílice lavada con hexano (hasta un nivel de Al <0,5mmol/l en los lavados de hexano) y se secó bajo vacío a 60° C hasta que el disolvente residual fue <0,5% en peso. La carga de aluminio se midió mediante análisis de absorción atómica y habitualmente es de alrededor de 1mmol/g.

Ejemplo 3

A 1,6 ml de (EBI)Zr(dpbd) 0,026M en tolueno se añadieron 0,5 ml del compuesto iónico A 0,081M en tolueno. La mezcla se dejó en reposo durante media hora. La mezcla anterior se añadió a 2 g de sílice ES-70 tratada con Et₃Al en un matraz Schlenk de 100 ml y se sacudió hasta que el polvo fue uniforme y fluía libremente. La mezcla en polvo se dejó durante 1 hora y luego se secó bajo vacío a temperatura ambiente hasta el punto en donde cesó el borboteo. A 2,25 ml de hexano se añadieron 125µl de Et₃Al 1M en hexano (Aldrich). La solución de Et₃Al en hexano se añadió, cuantitativamente, a la mezcla de sílice y la mezcla combinada se agitó hasta que el polvo fue uniforme, seco y fluía libremente. La mezcla se dejó en reposo durante 1 hora aproximadamente y luego el disolvente se separó bajo vacío a temperatura ambiente hasta que el polvo cesó de borbotear. El catalizador fue ensayado respecto a la actividad en la polimerización bajo una serie standard de condiciones de reacción en el ADPR.

Ejemplo 4 (Comparativo)

A 0,8 ml de una solución de compuesto iónico A 0,081M en tolueno se añadieron 40µl de Et₃Al 1,76M en tolueno. Esta mezcla se añadió cuantitativamente a 2 g de sílice ES-70 tratada con Et₃Al en un matraz Schlenk de 100 ml y la mezcla

-13-

resultante se agitó hasta que el polvo fue uniforme y fluía libremente. El disolvente se separó bajo vacío a temperatura ambiente hasta el punto en donde cesó el borboteo del polvo. Inmediatamente después, se añadieron 2,1 ml de $(EBI)Zr(dpbd)$ 0,026M en tolueno y el polvo se agitó de nuevo hasta que se hizo uniforme y fluía libremente. El disolvente se separó bajo vacío a temperatura ambiente hasta el punto en el cual cesó el borboteo del polvo. El catalizador fue ensayado respecto a su actividad en la polimerización de olefinas bajo una serie standard de condiciones de reacción en el ADPR.

Los resultados de la polimerización para los Ejemplos 3 y 4 se ofrecen en la Tabla 2.

Tabla 2

<u>Catalizador</u>	<u>Actividad</u> g/ghb	<u>%C6</u>	<u>H₂</u>	<u>MI</u> 2,16	<u>Temp</u> ° C
Ejemplo 3	110	9,8	0	0,5	70,2
Ejemplo 3	99	10	5000	1,8	70,3
Ejemplo 4	83	9,8	0	5	70,2
Ejemplo 4	71	10	5000	1,5	70,3

NB. El %C6 es la incorporación media de 1-hexano en el polímero durante 90 minutos. H2 es la concentración en ppmv de H2 en el etileno.

Ejemplo 5

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79 μ mol), se añadieron 1,61 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119 μ mol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,525 ml de TMA en tolueno (131 μ mol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a marrón oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a temperatura ambiente. Se continuó el bombeo durante 30 minutos una vez que pudo observarse que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris.

Ejemplo 6

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79 μ mol), se añadieron 1,61 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119 μ mol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,525 ml de TEA 0,25M en tolueno (131 μ mol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante

-15-

15 minutos, durante lo cual el color cambió a verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de reposar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida. Se continuó el bombeo durante 30 minutos después de observar que había cesado la desgasificación de la sílice.

Ejemplo 7

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79 μ mol), se añadieron 1,61 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119 μ mol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,525 ml de TiBAI 0,25M en tolueno (131 μ mol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a amarillo/verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a temperatura ambiente. Se continuó el bombeo durante 30 minutos una vez que pudo observarse que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris.

Ejemplo 8

Se calcinaron 10 g de sílice Crosfield ES70 durante 5 horas a 500° C bajo nitrógeno. Esta sílice fue enlechada entonces con 50 ml de hexano y luego tratada con 15 ml de TiBAI 0,99M en hexano (1,5 mmol TiBAI/g sílice). La suspensión espesa se mezcló durante 30 minutos a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con hexano (30 ml x 3 veces) y se secó bajo vacío a temperatura ambiente. La medición de Al mediante análisis AA proporcionó un valor de 0,89 mmol Al/g.

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79 μ mol), se añadieron 1,61 ml de una

-16-

solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119 μ mol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,495 ml de TiBAI 0,265M en tolueno (131 μ mol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TiBAI (como antes se ha descrito). Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a temperatura ambiente. Se continuó el bombeo durante 30 minutos una vez que pudo observarse que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris/rosa.

Ejemplo 9

A 49,9 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (1,325 mmol), se añadieron 26,82 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (1,987 mmol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 8,75 ml de solución de TiBAI 0,25M en tolueno (2,18 mmol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 50 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de manera constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a 60° C durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a 60° C. Se continuó el bombeo durante 30 minutos después de observar que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris.

Ejemplo 10

A rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno, se añadieron 10 litros de una solución en tolueno al 1,67% p/p del compuesto iónico A, 4,48 litros de una solución al 10,7% p/p en tolueno. La solución se agitó a 30° C

durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución se añadieron 1,65 litros de una solución de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 0,27M en tolueno y la mezcla se agitó durante 1 hora a 30° C. Esta solución se añadió cuantitativamente a sílice tratada con TEA (véase anteriormente), 10 kg, para obtener una composición final de 1,7 ml de tolueno/g de sílice. La temperatura de la sílice impregnada se elevó a 60° C, a cuya temperatura se mantuvo durante 1 hora mientras se agitaba la sílice. El disolvente se separó bajo presión reducida a 60° C hasta que se alcanzó una presión final de 15-20mbar (disolvente residual: 2% en peso). Este catalizador se sometió a la evaluación ADPR y a pruebas en planta piloto.

Abreviaturas

Fórmulas Químicas		
TEA	AlEt_3	Trietilaluminio
TMA	AlMe_3	Trimetilaluminio
TiBAI	$\text{Al}(\text{iBu})_3$	Tri(isobutil)aluminio
$\text{EBIZr}^{\text{II}}(\text{dpbd})$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Zr}$	Rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con Etileno
Compuesto iónico A	-	Tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio
PS	$-(\text{CH}_2\text{CHPh})_n-$	Poliestireno

Los resultados de la polimerización para los Ejemplos 5-10 se ofrecen en la Tabla 3. Para cada catalizador, se llevaron a cabo varios experimentos bajo las condiciones indicadas en la Tabla.

Tabla 3

<u>Catalizador</u>	<u>Actividad</u> g/ghb	<u>H₂</u> ml	<u>MI</u> (2,16)	<u>Densidad</u> g/cm ³	<u>Rendimiento</u> g/g
Ejemplo 5	133	0	0,3	0,916	1330
	125	80	1,8	0,919	1190
Ejemplo 6	203	0	0,61	0,921	1991
	189	40	1,62	0,920	1854
Ejemplo 7	221	0	0,2	0,915	2222
	178	80	0,4	0,920	1750
	182	120	0,7	0,918	1840
	152	160	2,9	0,917	1420
Ejemplo 8	131	0	0,29	0,916	1386
	134	80	0,22	0,920	1505
Ejemplo 9	164	80	0,8	0,919	1581
	133	120	1,35	0,919	1599
Ejemplo 10	77	0	0,15	0,921	1105
	110	80	1,1	0,921	1406
	127	120	1,75	0,921	1400