



## TÍTULO DE PATENTE NO. 330405

<b>Titular(es):</b>	CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA		
<b>Domicilio:</b>	Blvd. Ingeniero Enrique Reyna No. 140 , 25100, Saltillo, Coahuila, MÉXICO		
<b>Denominación:</b>	"CATALIZADOR PARA POLIMERIZAR EN FASE HETEROGENEA OLEFINAS Y DIENOS CONJUGADOS. PROCESO DE OBTENCION Y EMPLEO DEL MISMO".		
<b>Clasificación:</b>	Int.Cl.8: C07F1/00; C07F7/00; C08F10/02; C08F10/04; C08F10/06; C08F4/64; C08F4/642		
<b>Inventor(es):</b>	ODILIA PEREZ CAMACHO; ROGELIO ALICAVAN CHARLES GALINDO; REBECA GONZALEZ HERNÁNDEZ; SERGEI KNIAJANSKI		
<b>Número:</b>	<b>Fecha de presentación internacional:</b>		
MX/a/2009/004201	19 de Octubre de 2006		
<b>País:</b>	<b>Prioridad</b>	<b>Fecha:</b>	<b>Número:</b>
<b>Vigencia:</b> Veinte años			
<b>Fecha de Vencimiento:</b> 19 de octubre de 2026			
La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 14, 23 fracción V, 6º fracción III, y 30 de la Ley de la Propiedad Industrial.			
De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años imperrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud internacional, en virtud del pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.			
Quedan sujetos al presente título los actos concernientes a los derechos por los artículos 14, 23 fracción V, 6º fracción III, y 30 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/08/1994, 25/10/1996, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 18/06/2010, 28/06/2010, 27/01/2012 y 09/04/2012); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).			

Fecha de expedición: 29 de mayo de 2015

**LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES**

**NAHANNY CANAL REYES**



330405 - Pet

19-06 26

1



**"CATALIZADOR PARA POLIMERIZAR EN FASE HETEROGENEA**

**OLEFINAS Y DIENOS CONJUGADOS,**

**PROCESO DE OBTENCION Y EMPLEO DEL MISMO"**

Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

5

\*\*\*\*\*

**CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención está relacionada con las técnicas empleadas en catálisis para la obtención de catalizadores útiles en la polimerización de olefinas y dienos conjugados y, más particularmente, está relacionada con un catalizador a base de metallocenos para polimerizar en fase heterogénea tales tipos de monómeros, y se relaciona con el proceso de obtención y el empleo de dicho catalizador en reacciones de polimerización.

15

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La mayoría de los procesos de polimerización con metallocenos, principalmente los procesos en suspensión o "slurry" o en fase gaseosa, utilizan catalizadores inmovilizados o soportados. Generalmente, estos sistemas catalíticos incluyen un metalloceno y alumoxano inmovilizados en el mismo soporte y, subsecuentemente, son secados para formar un polvo. El uso de catalizadores soportados en los procesos de polimerización evita la formación de "finos" (partículas de baja densidad de masa); los catalizadores soportados ensucian en menor grado las paredes de los reactores de polimerización, lo que aumenta significativamente la operación de los mismos, y provee productos poliméricos más útiles, es decir, productos con mayor densidad de masa.

25

Más particularmente, los catalizadores convencionales a base de metallocenos, consisten de un pre-catalizador monometálico, el cual es un derivado (cloruro, hidruro,



amiduro, alquilo, arilo o alcóxido) de metalloceno, soportado en un material inorgánico como la sílica. Ejemplos de estos catalizadores pueden encontrarse en las patentes Estadounidenses No. 7,041,759 B2; 6,468,936 B1; 5,470.881 y 5,258,475; incorporadas en la presente por referencia.

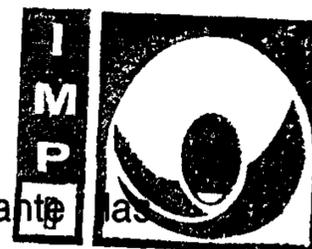
5 Una nueva variante de los catalizadores a base de metallocenos, o catalizadores de sitio único, útiles en la polimerización y copolimerización de diferentes  $\alpha$ -olefinas y dienos conjugados en solución o fase homogénea son los complejos heterometálicos, basados en hidruro-alumohidruros de metallocenos. Este tipo de catalizadores en fase homogénea se encuentran descritos en la solicitud de patente Mexicana No. PA/a/1999/07707, incorporada  
10 en la presente por referencia.

Sin embargo, se ha observado que tales compuestos heterometálicos son muy sensibles a la humedad y oxígeno del medio ambiente, por lo que se pueden descomponer a sistemas que ya no presentan actividad catalítica. Además, generan polímeros de muy baja densidad de masa que no son útiles a escala comercial, donde tal como se mencionó, se  
15 utilizan primordialmente catalizadores soportados. Debido a esta razón, se puede percibir que existe una necesidad técnica de proveer catalizadores soportados que sean más estables y que lleven hacia productos poliméricos de alto valor comercial.

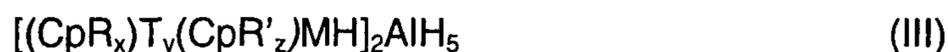
### **BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION**

20 A fin de resolver los problemas del arte previo con respecto a los catalizadores de compuestos de hidruro-alumohidruros de metallocenos, los cuales en fase homogénea generan baja actividad catalítica y polímeros de baja densidad de masa, se ha desarrollado un catalizador y un método de heterogenización o inmovilización de este tipo de metallocenos para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados. El catalizador  
25 de la presente invención comprende un pre-catalizador que consiste de una mezcla de

compuestos de hidruro-alumohidruros de metallocenos representados mediante las siguientes fórmulas:



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial



En las fórmulas (I) a (III), M es un metal de transición que se selecciona del grupo que consiste de Ti, Zr y Hf en su estado de oxidación de +4; Cp es ya sea i) un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido con R o R'; ó ii) un anillo ciclopentadienilo en los cuales dos sustituyentes vecinales están unidos formando ciclos con un número de átomos de carbono de 4 a 20 para formar ligantes ciclopentadienilos policíclicos saturados o insaturados; R y R' son sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos que se seleccionan del grupo que consiste de radicales hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbono están reemplazados con radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica, y heteroátomos sustituidos con hidrógeno o sustituidos con radicales hidrocarburos; R y R' siendo iguales o diferentes; "x" y "z" son números enteros que tienen valores de 0 a 5, y que denotan el nivel de sustitución de los anillos ciclopentadienilos.

T es un grupo puenteado covalente, cíclico o acíclico lineal o ramificado que une los anillos ciclopentadienilo (Cp); finalmente, "y" es un número entero que puede tener valores de 0 ó 1.

El pre-catalizador se encuentra soportado en una sílica modificada, en una modalidad preferida de la invención, dicha sílica se encuentra modificada mediante un tratamiento térmico y un componente activador seleccionado entre un compuesto de trialquilaluminio



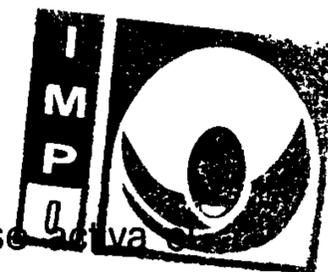
(AIR3), metilaluminoxano (MAO) o metilaluminoxano modificado (MMAO). La sílica modificada es un parte fundamental para el comportamiento sobresaliente del catalizador de la presente invención con respecto al mismo catalizador sin soporte. Durante el desarrollo de la presente invención, se encontró que no en todos los soportes inorgánicos es posible inmovilizar al pre-catalizador, toda vez que se descomponen hacia sistemas que no presenta actividad catalítica alguna.

El catalizador de la presente invención también comprende un co-catalizador (activador) seleccionado del grupo que consiste de MAO, MMAO y un compuesto de boro de fórmula general  $B(C_6H_{5-k}F_k)_3$  o  $PB(C_6H_{5-k}F_k)_4$ ; donde k es un número entero que puede tener valores de 0 a 5; y, P es un catión capaz de sacar un átomo de hidruro formando una especie neutra que no presenta una funcionalidad básica de Lewis.

En un aspecto de la invención, se provee un proceso para la obtención del catalizador inmovilizado antes definido y que se utiliza para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados. El proceso de obtención del catalizador comprende las etapas de preparar una solución del pre-catalizador, el cual, tal como se mencionó, consiste de una mezcla de compuestos de hidruro-alumohidruros de metallocenos de fórmulas (I), (II) y (III).

Asimismo, en el proceso de obtención, se trata térmicamente una sílica, que es el soporte del pre-catalizador. En una modalidad preferida del proceso, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de entre aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C en presencia de una corriente de oxígeno  $O_2$ . Luego, la sílica tratada térmicamente se modifica con un activador seleccionado entre un triisobutilaluminio (AIR3), MAO o MMAO.

Una vez que se tiene preparada la sílica modificada, la misma se hace reaccionar con la solución del pre-catalizador, de tal manera que al terminar la reacción, la sílica queda impregnada con el pre-catalizador.



Posteriormente, se seca la sílica impregnada con el pre-catalizador; y, se activa el pre-catalizador con un co-catalizador que se selecciona del grupo que consiste de metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO) o un compuesto de boro de fórmula general  $B(C_6H_{5-k}F_k)_3$  o  $PB(C_6H_{5-k}F_k)_4$  definido con anterioridad.

5 Finalmente, en otro aspecto de la presente invención, se provee un proceso para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados utilizando el catalizador antes definido. El proceso de polimerización comprende esencialmente hacer reaccionar bajo condiciones de polimerización por lo menos una olefina y/o por lo menos un dieno conjugado en contacto con el catalizador; y, recuperar el polímero formado. En una 10 modalidad preferida, la polimerización de olefinas y dienos conjugados se realiza en fase gaseosa y en otra en suspensión. Cuando la polimerización se realiza en suspensión, el reactor de polimerización es cargado con un disolvente adecuado y es llevado a la presión de polimerización para después adicionar el catalizador de la presente invención. En otra modalidad de la polimerización en suspensión, el catalizador es activado dentro del reactor. 15 Por su parte, en la polimerización en fase gaseosa, el reactor es cargado desde un inicio con el catalizador de la presente invención y luego el reactor es llevado a las condiciones de polimerización.

Tal como se observa, un objeto de la presente invención es proveer un catalizador de 20 compuestos de hidruro-alumohidruros de metallocenos para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, en donde, el catalizador presente mayor estabilidad, mayor facilidad de manejo y mejor actividad catalítica con respecto al mismo catalizador utilizado en fase homogénea, es decir, sin soporte.



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

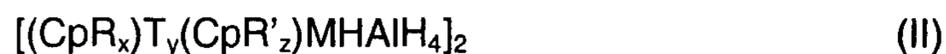
### BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Los aspectos novedosos que se consideran característicos de la presente invención se establecerán con particularidad en las reivindicaciones anexas. Sin embargo, el catalizador de la presente invención, conjuntamente con otros objetos y ventajas del mismo, se comprenderá mejor en la siguiente descripción detallada, cuando se lea en relación con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

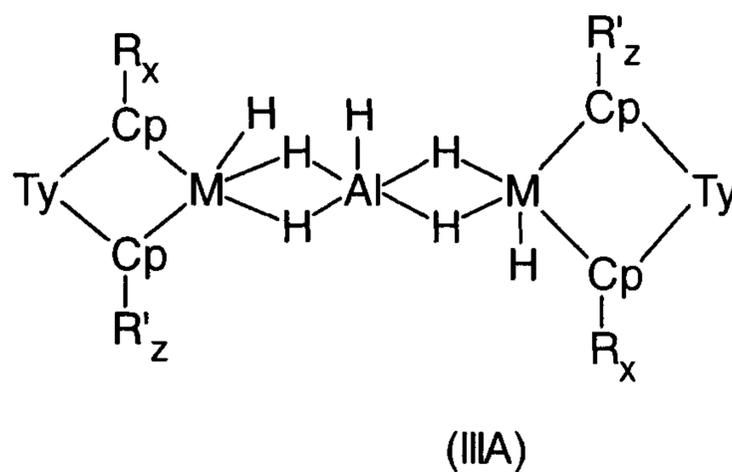
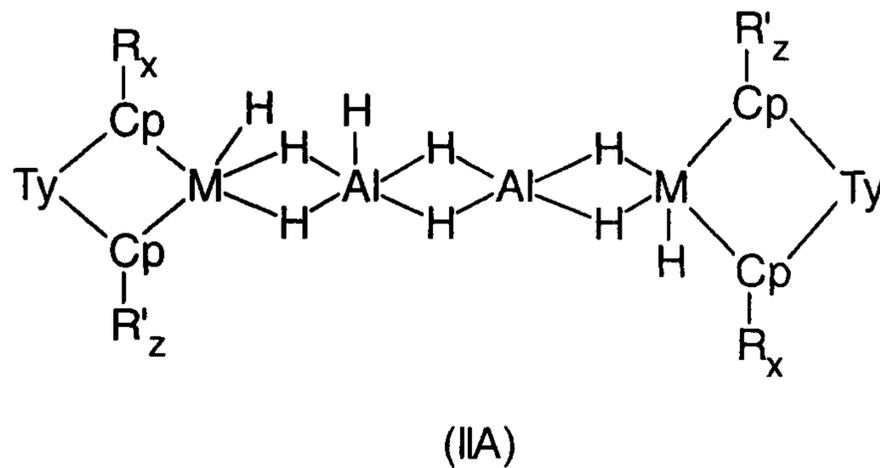
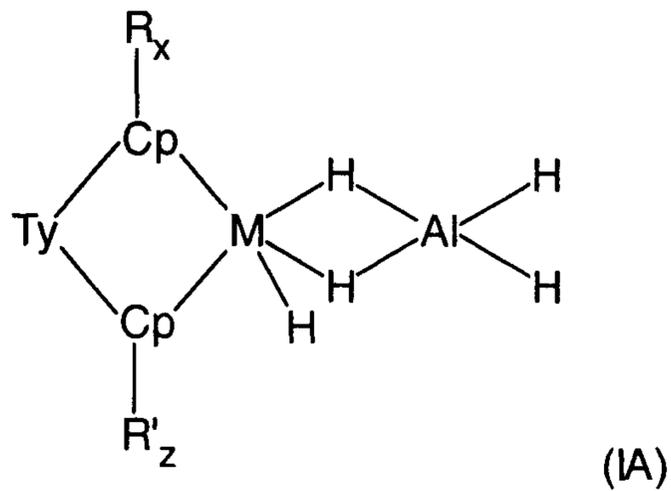
La Figura 1, es un diagrama de flujo que ilustra el proceso de obtención del catalizador de la presente invención.

### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados comprende: un pre-catalizador que consiste de una mezcla de compuestos de hidruro-alumohidruros de metallocenos que se representan mediante las siguientes fórmulas condensadas:



Es decir, el pre-catalizador integrado por los compuestos de fórmula (I) a (III) se encuentra basado en complejos *bis*(ciclopentadienil)hidruroalumohidruro de metales de transición del grupo 4 de la tabla periódica de elementos. Para un mejor entendimiento, los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) se pueden representar mediante las siguientes estructuras.



5

Volviendo a las fórmulas (I) a (III), en ellas, tal como se mencionó, M es un metal de transición que se selecciona del grupo que consiste de Ti, Zr y Hf en su estado de oxidación de +4. De manera preferida, el metal de transición es zirconio.

Cp es ya sea i) un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido con R o R'; ó ii) un anillo ciclopentadienilo en los cuales dos sustituyentes vecinales están unidos formando

10



ciclos con un número de átomos de carbono de 4 a 20 para formar ligandos ciclopentadienilos policíclicos saturados o insaturados.

R y R' son sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos que se seleccionan del grupo que consiste de radicales hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbono están reemplazados con radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica, y heteroátomos sustituidos con hidrógeno o sustituidos con radicales hidrocarburos; R y R' son iguales o diferentes. De manera preferida, R y R' son radicales hidrocarburos donde uno o más de sus átomos están reemplazados con radicales que contienen heteroátomos del grupo 14 de la tabla periódica.

"x" y "z" son números enteros que tienen valores de 0 a 5, y que denotan el nivel de sustitución de los anillos ciclopentadienilos (Cp).

T es un grupo puenteado covalente, cíclico o acíclico lineal o ramificado que une los anillos ciclopentadienilo (Cp).

Finalmente, "y" es un número entero que puede tener valores de 0 ó 1. De manera preferida, cuando "y" es 1, T se selecciona del grupo que consiste de radicales hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbono están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica, y heteroátomos que están sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos. De manera particular, los heteroátomos de T se seleccionan preferiblemente del grupo 14 de la tabla periódica.

En la Tabla 1, se listan los metales preferidos para M, los grupos para T y los anillos ciclopentadienilos ya sea sustituidos o no sustituidos para las fórmulas (I) a (III)

TABLA 1

M	$T_y$ ( $y = 0,1$ )	(CpR <sub>x</sub> ) y/o (CpR' <sub>z</sub> )
Titanio	Metilideno	Ciclopentadienilo
Zirconio	Iso-propilideno	Metilciclopentadienilo
Hafnio	Difenilmetilideno	Dimetilciclopentadienilo
	Etilideno	Tetrametilciclopentadienilo
	Ciclohexilideno	Pentametilciclopentadienilo
	4-piperidinilideno	tert-butilciclopentadienilo
	4-tetrahidropiranilideno	1-tert-butil-3metilciclopentadienilo
	Dimetilsililideno	Trimetilsililciclopentadienilo
	Dietilsililideno	1-trimetilsilil-3-metilciclopentadienilo
	Difenilsililideno	di-tert-butilciclopentadienilo
	Tetrametildisililideno	dimetilborilciclopentadienilo
	Tetrametildisiloxano	Indenilo
	Borilideno	Tetrahidroindenilo
	Metilborilideno	Fluorenilo
	Fenilborilideno	Octahidrofluorenilo
	Metilimina	tert-butilindenilo
	Etilamina	Trimetilsililindenilo
	n-butylimina	tert-butiltetrahidroindenilo
	Oxo	Trimetilsililtetrahidroindenilo
	Sulfuro	2,7-dimesitilooctahidrofluorenilo

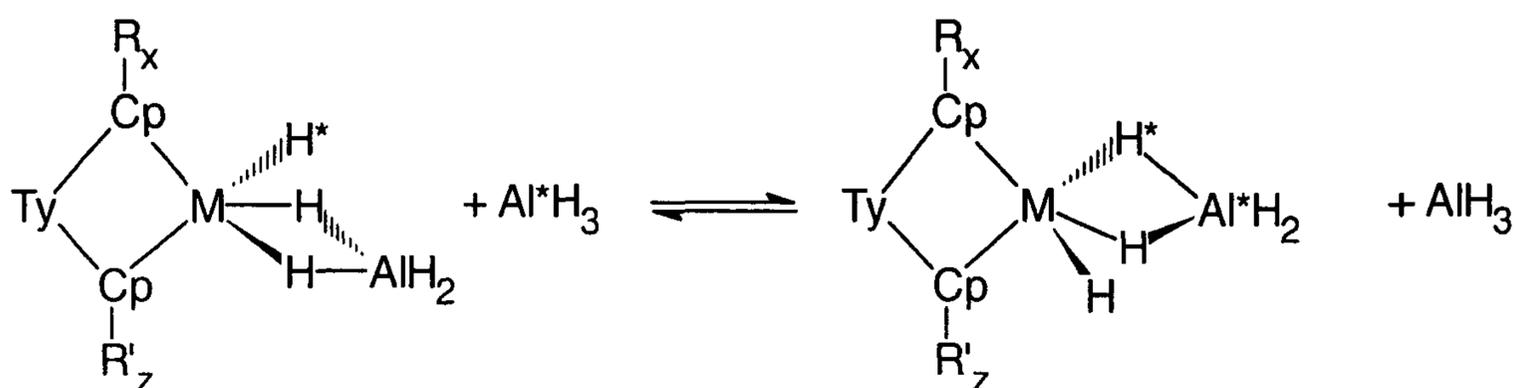


**Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial**



Volviendo al pre-catalizador, tal como se mencionó, el mismo consiste de una mezcla de los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) en diferentes proporciones, mismas que dependen del disolvente en el cual se encuentran presentes dichos compuestos y su concentración molar de la solución. Por ejemplo, en disolventes orgánicos como el éter etílico, benceno o tolueno, a concentraciones menores de  $10^{-3}$  M, el compuesto que predomina es el de fórmula (I). En el rango de concentraciones mayores que  $10^{-3}$  M o en estado sólido, los compuestos que existen son los que tienen la forma de dímero, es decir, el compuesto de fórmula (II) ó el de fórmula (III). La mezcla de compuestos libera hidruro de aluminio ( $\text{AlH}_3$ ) cuyos hidruros se encuentran en equilibrio dinámico con los hidruros puenteados y terminales de los pre-catalizadores heterometálicos tal como se representa de manera particular en el Esquema 1 para el compuesto con la estructura (I) o (IA).

Esquema 1



En relación con lo anterior, todas las formas posibles (I), (II) y (III) o estructuras isoméricas de diferentes agregados del sistema heterometálico se encuentran en intercambio



dinámico reversible de los ligantes hidruros puenteados y terminales con el hidruro de aluminio presente en el medio, tal como se representa en el Esquema 1. Todas las formas del pre-catalizador representadas por las fórmulas (I) a (III) son activas en la polimerización y copolimerización de olefinas y dienos conjugados.

5 El pre-catalizador heterometálico es sintetizado adicionando 2.2 equivalentes de hidruro de aluminio y litio, a una solución del correspondiente dicloruro de metalloceno del metal respectivo, de acuerdo con las formulas I a III, en éter etílico a 0°C; posteriormente, se

10 evapora el disolvente. El complejo heterometálico es extraído en un disolvente aromático tal como benceno o tolueno, se filtra del cloruro de litio formado, y la solución resultant contiene el compuesto de interés. Posteriormente, la solución del pre-catalizador es puesta

en contacto con el material de soporte, es decir, la sílica modificada con la finalidad de

15 inmovilizar al pre-catalizador.

Respecto a lo anterior, se puede mencionar que la sílica modificada para inmovilizar

el pre-catalizador; se encuentra modificada mediante un tratamiento térmico y un

15 componente activador seleccionado entre un compuesto de trialquilaluminio (AIR<sub>3</sub>), MAO o MMAO. De manera preferida, la sílica es sílica fumante, o sílica amorfa funcionalizada, preferentemente de superficie de área de alrededor de 250 a 450 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 416

m<sup>2</sup>/g y volumen de poro de acuerdo a la adsorción de N<sub>2</sub> de alrededor de 2.1 a 4.2 ml/g, preferiblemente 3.23 ml/g, con diámetro de poro promedio de 311 Å. Más adelante, se

20 describe la manera en la cual la sílica es modificada.

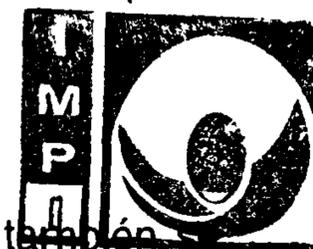
El componente restante del catalizador es un co-catalizador seleccionado del grupo

que consiste de metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO) y un

compuesto de boro de fórmula general B(C<sub>6</sub>H<sub>5-k</sub>F<sub>k</sub>)<sub>3</sub> o PB(C<sub>6</sub>H<sub>5-k</sub>F<sub>k</sub>)<sub>4</sub>; donde k es un número

entero que puede tener valores de 0 a 5; y, P es un catión capaz de sacar un átomo de

25 hidruro formando una especie neutra que no presenta una funcionalidad básica de Lewis. De



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

manera preferida, el co-catalizador es  $B(C_6F_5)_3$  o  $CPh_3B(C_6F_5)_4$ , asimismo también se prefiere que el co-catalizador sea MAO o MMAO. Por ejemplo, en el catalizador, la relación molar de MAO o MMAO con respecto al total molar de los compuestos de metaloceno hidruro de aluminio de fórmulas (I), (II) y (III) es de alrededor de 10:1 a alrededor de 20,000:1; y para la activación específica con compuestos de boro, donde el metal de transición es zirconio, se utiliza una relación de alrededor de 1:3 a 1:10 (relación Zr:B).

A continuación, se describe el proceso de obtención del catalizador de la presente invención, para ello se hace referencia a la Figura 1 que muestra un diagrama de bloques del proceso 100 de obtención del catalizador. Inicialmente, en la etapa 110, se prepara una solución del pre-catalizador, el cual, tal como se ha venido mencionando, consiste de una mezcla de compuestos de hidruro-alumohidruros de metalocenos de fórmulas (I), (II) y (III). El disolvente de la solución del pre-catalizador es un disolvente orgánico que se selecciona del grupo que consiste de benceno, tolueno, hexano y sus isómeros, heptano, cloruro de metileno, cloroformo y triclorobenceno.

En este sentido, es importante señalar que si bien los compuestos de hidruro-alumohidruros de metalocenos de fórmulas (I), (II) y (III) se sintetizan inicialmente en éter etílico, este disolvente necesita ser removido o sustituido antes de realizar la etapa donde el pre-catalizador se hace reaccionar con el soporte (etapa 140 que se describirá más adelante), toda vez que se comprobó que, en reacciones de polimerización donde se utilizaron catalizadores en los cuales el pre-catalizador había estaba disuelto en éter etílico en la etapa 140, dichos catalizadores mostraron actividades muy bajas o nulas. En resumen, el éter-etílico no es un buen disolvente para que el pre-catalizador se encuentre inicialmente en la etapa 110 y después se continué con el proceso 100 descrito.

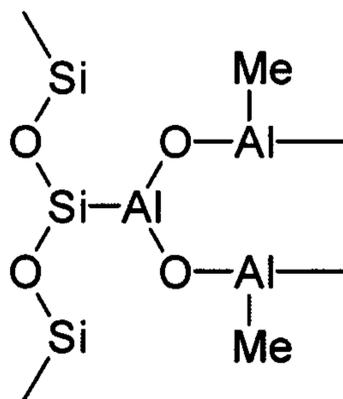
Volviendo a la Figura 1, en la etapa 120, se trata térmicamente una sílica, dicho tratamiento térmico se lleva preferiblemente a cabo utilizando una temperatura de entre



aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C en presencia de una corriente de oxígeno O<sub>2</sub>, por un lapso aproximado de 2 horas a 6 horas, preferiblemente de 6 horas. Posteriormente, la sílica es enfriada bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, y tratada bajo atmósfera inerte para evitar su desactivación.

5 En la siguiente etapa del proceso, que es la etapa de activación 130 de la sílica tratada térmicamente, se utiliza un activador que se selecciona del grupo que consiste de trialquilaluminio (AIR<sub>3</sub>), MAO o MMAO; el compuesto de trialquil aluminio, se selecciona del grupo que consiste de Et<sub>3</sub>Al, Me<sub>3</sub>Al o iBu<sub>3</sub>Al. En una modalidad preferida, la sílica tratada térmicamente se pone en contacto con una solución saturada o utilizando diferentes  
10 porcentajes de dichos activadores, y se mantiene en agitación la solución heterogénea por un lapso de aproximadamente seis horas a temperatura ambiente, para después filtrar la sílica.

En una modalidad adicional, la sílica modificada es lavada varias veces para quitar el exceso de AIR<sub>3</sub>, MAO ó MMAO y es secada a vacío para eliminar los restos de disolvente. La  
15 fórmula IV muestra la representación de la sílica modificada de manera específica con MAO.



(IV)

20 La sílica preferida en la presente invención es sílica fumante o sílica amorfa funcionalizada, en la etapa 130 se utiliza una relación de aproximadamente 10 a



aproximadamente 45% en peso del agente activador con respecto a la sílica. Es importante mencionar que el soporte utilizado es un factor clave para la actividad sobresaliente del catalizador. En este sentido, tal como se estableció en el capítulo de antecedentes, los compuestos hidruro-alumohidruros de metallocenos son muy sensibles y, durante el desarrollo de la presente invención, se encontró que no pueden ser inmovilizados en sílica que no ha sido tratada térmicamente en presencia de oxígeno tal como se establece en la presente invención, dado a que dichos compuestos se descomponen a sistemas que ya no presentan actividad catalítica. De tal suerte que, en la presente invención, se encontró que modificando la sílica mediante un tratamiento térmico y con un activador, tal como los arriba señalados, los compuestos de fórmulas (I) a (III) son inmovilizados en una manera estable que es de gran beneficio para la polimerización de olefinas y dienos conjugados.

Volviendo a la Figura 1, una vez que se tiene la sílica modificada al concluir la etapa 130, la misma se hace reaccionar, en la etapa 140, con la solución del pre-catalizador proveniente de la etapa 110, de tal manera que al terminar la reacción, la sílica queda impregnada con el pre-catalizador. De manera preferida, en esta etapa del proceso, la sílica modificada se encuentra suspendida en un disolvente seleccionado del grupo que consiste d tolueno, hexano, benceno, cloruro de metileno y cloroformo.

Esta etapa de reacción 140, se lleva a cabo bajo una atmósfera de un gas inerte como Ar con agitación y a temperatura ambiente, toda vez a que el hidruro-alumohidruro es térmicamente inestable y sensible a impurezas como la humedad y el oxígeno del aire.

Mas aún, en la etapa de reacción 140, se utiliza una relación pre-catalizador:sílica, del orden del 10% en peso, o bien, se puede utilizar una relación molar pre-catalizador/sílica (Al:Si) de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:100, utilizando preferiblemente relaciones de 1:40 ó 1:70. Es conveniente mencionar que en esta etapa 140, las relaciones utilizadas dependen del tipo de hidruro-alumohidruro de metalloceno utilizado y su actividad

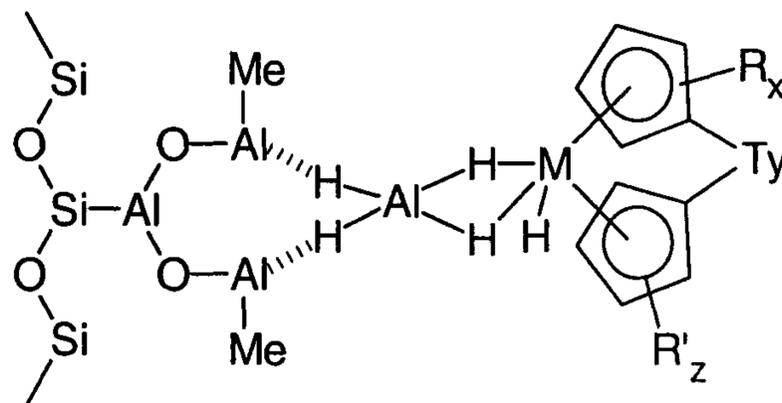


catalítica, así como de las condiciones de polimerización del monómero donde será utilizado.

Generalmente, a mayor actividad catalítica de un catalizador como el de la presente invención, la relación pre-catalizador:sílica debe ser preferentemente menor, con la finalidad de controlar más adecuadamente la reacción de polimerización que es de carácter exotérmico.

En una modalidad adicional del proceso, tras la etapa 140, el método comprende la etapa adicional de lavar la sílica impregnada utilizando el mismo disolvente mediante el cual se suspende la sílica.

Una vez que se tiene impregnada la sílica tras la etapa 140, se realiza una etapa de secado 150, esta etapa se lleva preferiblemente a cabo evaporando a vacío la mezcla de reacción a fin de que el soporte inorgánico (sílica) impregnado precipite. Al final de la etapa de secado 150, se obtiene un polvo ligeramente más denso, que varía de coloración dependiendo del tipo de ligantes que posee el pre-catalizador. Generalmente, para hidruros-alumohidruros, el color de la sílica impregnada es de rosado a rosa fuerte. El pre-catalizador inmovilizado o soportado en sílica activada y modificada con MAO es representado por la fórmula (V) mostrada a continuación.



(V)

Finalmente, en la etapa 160, el pre-catalizador soportado es activado con un co-catalizador que se selecciona del grupo que consiste de metilaluminoxano (MAO),

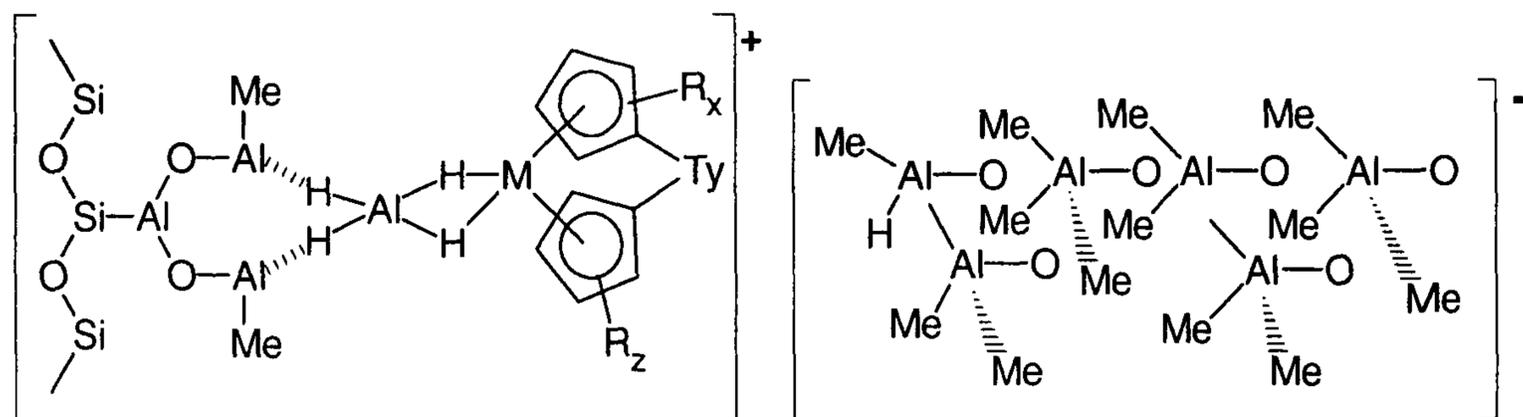


metilaluminoxano modificado (MMAO) o un compuesto de boro de fórmula general  $B(C_6H_5-kF_k)_3$  o  $PB(C_6H_5-kF_k)_4$ ; los subíndices  $k$  y el grupo  $P$  han sido definidos con anterioridad. **Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial**

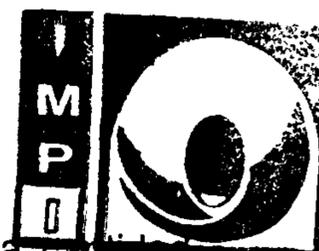
De manera preferida, el co-catalizador utilizado es el metilaluminoxano (MAO), este compuesto es el co-catalizador más utilizado en las reacciones de polimerización con metalocenos, ya que es capaz de activar o ionizar un gran número de metalocenos y otros complejos que contienen metales de transición. La estructura del MAO consiste de una mezcla de oligómeros y/o cúmulos de agregados cíclicos y lineales de composición aproximada  $(MeAlO)_n$ , donde  $n$  tiene valores aproximados de 5 a 20.

Además de ser el componente activador, el MAO es utilizado como agente desactivador del exceso de grupos hidroxilo (OH) en el soporte de sílica, para la inmovilización de los pre-catalizadores de hidruro-alumohidruros de metalocenos de fórmula (I) a (III)). En el esquema 2, que se muestra a continuación, se representa la activación del pre-catalizador soportado en sílica activada y modificada, en este caso con MAO:

Esquema 2



En la etapa de activación 160, se adicionan preferiblemente entre 10 y 20000 equivalentes de MAO por cada mol del metal de transición contenido en el soporte impregnado. Para esta etapa, el polvo de sílica que contiene el pre-catalizador ya



inmovilizado obtenido en la etapa 150, es suspendido en hexano o tolueno, y la cantidad correspondiente de activador (MAO) o del activador correspondiente es adicionada a la temperatura ambiente. La reacción de activación es característica mediante un cambio ligero en el color de la solución, aunque con grandes excesos de MAO a veces no es posible percibir este cambio de coloración.

Otros activadores utilizados, además del MAO son el  $B(C_6F_5)_3$ , o  $CPh_3B(C_6F_5)_4$ . La temperatura en esta etapa es de entre  $-50$  a  $25^\circ C$ . La formación del sistema catalítico es evidente por el cambio de color en el polvo del pre-catalizador de rosado ó rosa, a naranja intenso. Cabe señalar que este tipo de activadores, y los sistemas catalíticos que puedan ser obtenidos en este tipo de reacción de activación, son altamente sensibles al aire y a sustancias próticas (agua, alcoholes, ácidos, etc.) por lo que se requiere del uso de la técnica Schlenk para su manejo en líneas de Ar-vacío, que garantice una atmósfera inerte, así como la purificación estricta del gas Ar, disolventes, y monómeros requeridos.

A continuación, se describe el proceso de polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, y que comprende las etapas de: hacer reaccionar bajo condiciones de polimerización por lo menos una olefina y/o por lo menos un dieno conjugado en contacto con el catalizador; y, recuperar el polímero formado. Las reacciones de polimerización pueden ser realizadas en fase gaseosa o en suspensión (slurry).

De manera general, para la polimerización en suspensión, un reactor de polimerización se carga con un disolvente adecuado para la reacción, por ejemplo (hexano, tolueno, heptano o iso-octano). Opcionalmente, se puede adicionar un agente purificador o "escavenger" tal como el TIBA (tri-isobutilaluminio en tolueno), preferiblemente, se utilizan 3 ml de TIBA por cada 2 litros de disolvente utilizado en la reacción. Posteriormente, el reactor es saturado con el monómero correspondiente (etileno, propileno, butadieno etc.) a la presión de polimerización, valores típicos para estos monómeros se encuentran en el



intervalo de presiones de aproximadamente 0.70 a aproximadamente 140.61 Kg/cm<sup>2</sup> (10 a 2000 psi) o bien se adiciona el monómero líquido, y por último se adiciona el catalizador de la presente invención, que se encuentra preferiblemente en suspensión. El sistema se deja polimerizar por un tiempo suficiente que depende de la temperatura y el consumo del monómero registrado.

En una modalidad alternativa del proceso de polimerización, parte o el total del co-catalizador (MAO, MMAO o compuestos de boro antes definidos) se adiciona al reactor con el disolvente de polimerización a la temperatura determinada y, posteriormente, se adiciona el pre-catalizador hidruro-alumohidruro soportado, es decir, la activación del pre-catalizador se lleva a cabo en el reactor de polimerización. La activación del pre-catalizador dentro del mismo reactor, representa un aumento en la actividad catalítica, ya que se evita el manejo del sistema catalítico activado, el cual es un par iónico altamente sensible.

En reacciones de copolimerización, generalmente el comonómero líquido o gaseoso es adicionado previamente en cierto porcentaje o cantidad determinada al reactor de polimerización, para después continuar con el proceso de polimerización antes descrito.

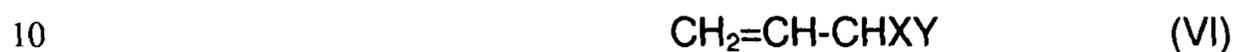
Cuando se utiliza un agente de transferencia de cadena como el hidrógeno con la finalidad de controlar el peso molecular de los polímeros formados, éste es adicionado, al igual que el comonómero, previamente al reactor de polimerización y se continua con el procedimiento descrito. El polímero es recuperado por los métodos convencionales como el lavado con metanol o metanol acidificado al 10% con HCl.

Por otra parte, para la polimerización en fase gaseosa, se realizan los mismos pasos y condiciones que la polimerización en suspensión, sin embargo, en este caso el reactor es cargado inicialmente con el catalizador de la presente invención ya activado. De manera preferida la polimerización puede ser hecha realizada dentro de un reactor de lecho fluidizado.



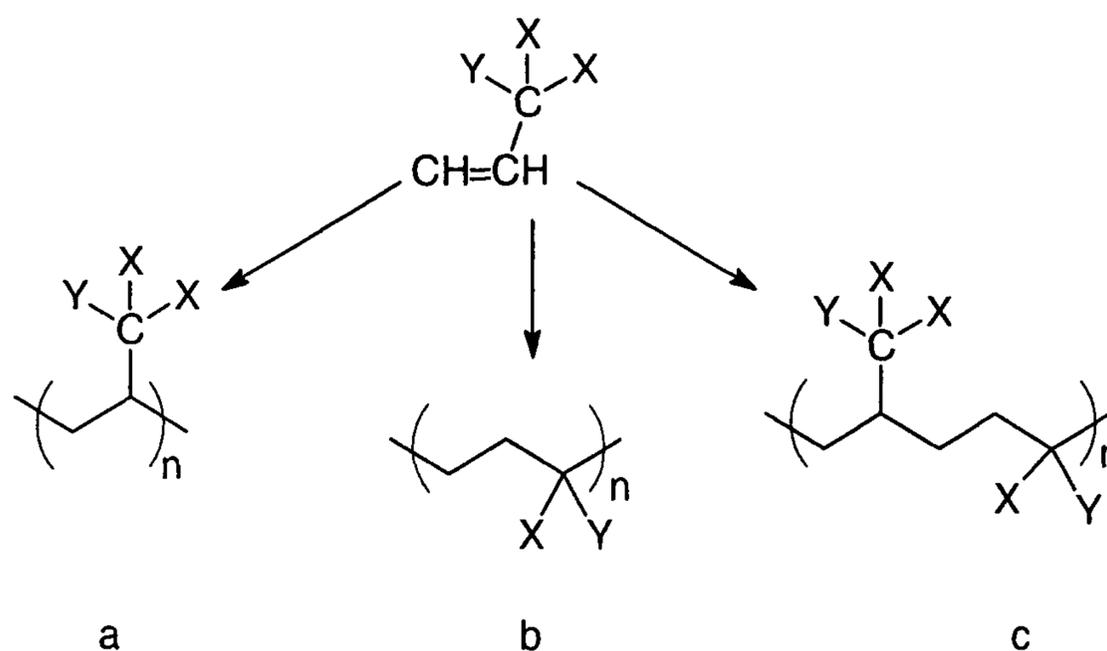
En el proceso de polimerización heterogénea de la presente invención, se utiliza una concentración mínima del catalizador, del orden de  $10^{-6}$  molar, los polímeros obtenidos tienen un peso molecular de hasta  $1.5 \times 10^6$  y tienen una polidispersidad de entre 2 y 4. Cabe señalar que tanto la actividad como la polidispersidad de los polímeros obtenidos en fase heterogénea tienden a disminuir y aumentar respectivamente en comparación con los mismos catalizadores sin soporte, es decir, en fase homogénea.

En el proceso de polimerización de la presente invención, las olefinas utilizadas tienen la fórmula general (VI)



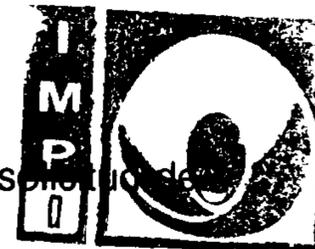
en donde "X" e "Y" son independientemente un átomo de hidrógeno; un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado; un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbono están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica; heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos. Algunos ejemplos ilustrativos de las  $\alpha$ -olefinas son propileno, 1-buteno, 1-hexeno, *iso*-buteno, alilbenceno, 3-cloropropileno. En el Esquema 3, se representan los tres tipos de polímeros arriba descritos que se obtienen en la polimerización de un monómero de fórmula general (VI)

Esquema 3



En función de la temperatura y del ambiente que generan los sustituyentes de los ligantes ciclopentadienilo (Cp) en el metal de transición (ver fórmulas IA a IIIA), los polímeros que se obtienen utilizando los catalizadores referidos pueden tener estructuras estereoespecíficas regulares generadas de inserciones 1,2 ó 2,1 del monómero (Esquema 3a), o polímeros generados de inserciones 1,3 del monómero (Esquema 3b), o bien copolímeros al azar (aleatorios) en los cuales se representan los dos tipos de inserción del monómero (Esquema 3c).

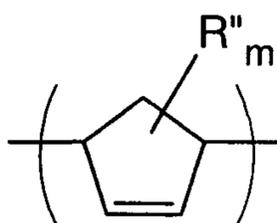
Al polimerizar olefinas, las cadenas principales de los polímeros y copolímeros resultantes tienen un contenido de fragmentos formados por la inserción 1,3 de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 95%. Asimismo, la tacticidad de los polímeros y copolímeros resultantes es de aproximadamente 40% a aproximadamente 80%. Además, se han obtenido polímeros cuyas características y propiedades han sido similares a los que se obtienen con catalizadores de sitio único convencionales, obteniendo tacticidades en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 80% determinadas por RMN de  $^{13}\text{C}$ . Para los catalizadores soportados de la presente invención, esta propiedad también tiende a



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

disminuir comparada con sus correspondientes sistemas análogos en solución (solución de patente Mexicana No PA/a/1999/07707).

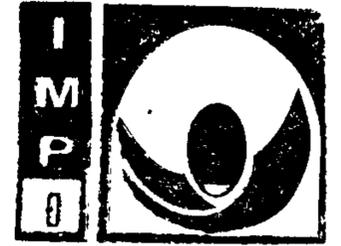
Por su parte, los dienos conjugados a polimerizar, se seleccionan del grupo que consiste de butadieno, isopreno, ciclopentadieno no sustituido o sustituido con grupos alquilo, halogenuros de alquilo o alquilsililo. De manera preferida, el dieno conjugado es ciclopentadieno sustituido o no sustituido con grupos alquilo, halogenuros de alquilo o alquilsililo. Al polimerizar ciclopentadienos sustituidos y no sustituidos se obtienen policiclopentadienos con fragmentos repetitivos de fórmula (VII)



(VII)

en donde, los fragmentos de fórmula VII son de por lo menos el 95% en el polímero resultante, donde "m" es un número entero que tiene valores de 0 a 3 y R'' es un radical hidrocarburo o trialquilsililo. En función de la temperatura de polimerización y del ambiente que generan los ligantes ciclopentadienilo en el metal de transición, los polímeros que se obtienen utilizando los catalizadores referidos en la polimerización de dienos conjugados, pueden contener fragmentos generados de inserción 1,4-*cis* en el rango de aproximadamente 40 a aproximadamente 75%.

El catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, su proceso de obtención y el proceso de polimerización donde es utilizado, serán más claramente ilustrados por medio de los ejemplos que a continuación se describen, los cuales se presentan con propósitos meramente ilustrativos, por lo que no limitan la presente invención.



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

### EJEMPLO 1.

#### **Síntesis del pre-catalizador hidruro-alumohidruro de zirconoceno**

Una solución de molaridad entre 0.01 – 0.2 M de dicloruro de zirconoceno  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en éter etílico fue enfriada a  $0^\circ\text{C}$  en baño de hielo de agua. Posteriormente, se adicionaron 2.2 equivalentes de una solución de  $\text{LiAlH}_4$  0.1M en éter etílico. Al término de la adición, la mezcla fue puesta a temperatura ambiente, y el éter etílico fue evaporado a sequedad mediante vacío. El complejo hidruro-alumohidruro de zirconoceno fue extraído del subproducto  $\text{LiCl}$  en solución de tolueno mediante filtración obteniendo una solución incolora transparente. El rendimiento de la reacción cuantitativamente hablando fue de aproximadamente 100% considerando los moles iniciales del metaloceno  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

### EJEMPLO 2.

#### **Inmovilización (heterogenización) del pre-catalizador**

El pre-catalizador hidruro-alumohidruro de metaloceno obtenido en el ejemplo 1, fue soportado en sílica fumante previamente desactivada y modificada mediante temperatura y MAO.

De manera particular, la sílica utilizada para el soporte del pre-catalizador, fue sílica fumante con un área superficial de  $416 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poro de acuerdo a la adsorción de  $\text{N}_2$  alrededor de  $3.23 \text{ ml/g}$  y diámetro de poro promedio de  $311 \text{ \AA}$ .

Para activar la sílica, la misma fue puesta en una columna de vidrio Pyrex de 60 cm de largo por aproximadamente 4 cm. de diámetro. La columna empacada con sílica fue calentada a aproximadamente  $600^\circ\text{C}$  dentro del cual fue hecha pasar una corriente de  $\text{O}_2$  con flujo lento, por aproximadamente un lapso de 6 horas. Posteriormente, la sílica fue enfriada



con una corriente de  $N_2$  en la misma columna empacada y, posteriormente, fue manejada bajo atmósfera inerte para evitar su desactivación debido a la humedad y oxígeno del aire.

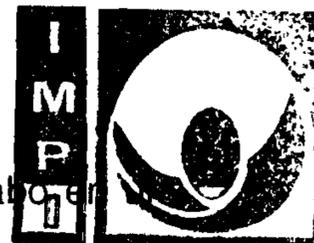
Luego, se colocaron 10 g de la sílica (activada) en un Schlenk "pera" de 100 ml y se suspendieron en 40 ml de tolueno previamente seco y purificado. Posteriormente, se adicionaron 10 ml de MAO (solución al 10% en tolueno) y la mezcla se agitó por 6 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la sílica se filtró de la solución de tolueno bajo atmósfera de Ar y se lavó varias veces para extraer los residuos de MAO y se secó mediante vacío por un tiempo de 4 horas a temperatura ambiente. El contenido de MAO depositado se calculó gravimétricamente, obteniendo en la mayoría de los casos un porcentaje de impregnación de MAO entre el 19 y 21 % en peso con respecto al peso inicial de la sílica.

Después, se llevó a cabo la reacción de inmovilización del pre-catalizador hidruro-alumohidruro de metalloceno obtenido en el ejemplo 1 con la sílica activada y modificada. De manera específica, se utilizaron 2 gramos de sílica activada y modificada que se suspendieron en 50 ml de tolueno. Posteriormente, se adicionó la solución del pre-catalizador recién extraída en benceno obtenida en el ejemplo 1. El porcentaje en peso del pre-catalizador adicionado correspondió al 10% en peso de la sílica utilizada.

La mezcla pre-catalizador:sílica fue agitada a temperatura ambiente por seis horas más, después se filtró la solución bajo atmósfera de Ar y se lavó varias veces para eliminar los residuos del pre-catalizador que no se depositaron químicamente en la sílica, Al término de esta reacción, se observó un cambio en el color en el soporte, de blanco a rosa o rosa fuerte.

### EJEMPLO 3

#### **Activación del pre-catalizador**



La activación del pre-catalizador soportado del ejemplo 2, fue llevada a cabo en un reactor Schlenk de 100 ml, en donde se colocó la cantidad necesaria de polvo de sílica impregnada con el catalizador que se suspendieron en 5 ml de tolueno. Posteriormente, se adicionó la cantidad correspondiente en ml de MAO.

5

### EJEMPLOS 4-18

#### **Polimerización de $\alpha$ -olefinas y dienos conjugados**

Todos los catalizadores utilizados en los ejemplos siguientes 4-18 fueron sintetizados, heterogenizados y activados de acuerdo con las técnicas descritas en los Ejemplos 1-3

10 Para la polimerización, se utilizó un reactor provisto con una chaqueta de calentamiento, agitación mecánica y bureta de adición para el catalizador. Además, el reactor estaba provisto con un flujómetro para la medición del consumo del monómero gaseoso, control de temperatura y una entrada para adición de agentes de transferencia como el hidrógeno. En estos ejemplos, el reactor estuvo trabajando con agitación de 600 rpm.

15

#### EJEMPLO 4

Se llevó a cabo la polimerización de etileno a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) utilizando el sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (0.05 g) en hexano (200 ml) a 50°C por un tiempo de 30 minutos. El pre-catalizador soportado en sílica fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado, se obtuvieron 13 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw) de 3.4 X 10<sup>4</sup> y una polidispersidad (Mw/Mn) de 1.8. La estructura del polietileno obtenido resulto altamente lineal (polietileno de alta densidad) (HDPE).

25

#### EJEMPLO 5



Se llevó a cabo la polimerización de etileno a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) con el sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (0.05 g). La polimerización fue realizada en tolueno (200 ml) a una temperatura de 50°C durante 30 minutos. El pre-catalizador soportado en sílica fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado, se obtuvieron 11 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw) de 7.2 X 10<sup>4</sup> y una polidispersidad (Mw/Mn) de 1.9. La estructura del polietileno obtenido resultó altamente lineal (HDPE).

### EJEMPLO 6

La polimerización de etileno fue realizada a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) con el sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (0.05 g), el disolvente utilizado fue iso-octano (200 ml) a una temperatura de 50°C durante 30 minutos. El pre-catalizador soportado en sílica fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado, se obtuvieron 10.6 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw) de 8.5 X 10<sup>4</sup> y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2.1. La estructura del polietileno obtenido fue también altamente lineal (HDPE).

### EJEMPLO 7

Nuevamente, se realizó la polimerización de etileno a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) con el sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (0.05 g), la reacción de polimerización se llevó a cabo en hexano (200 ml) a 70°C y durante 30 minutos. El pre-catalizador soportado en sílica fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado se obtuvieron 12.3 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw) de 3.6 X 10<sup>4</sup> y una polidispersidad (Mw/Mn) de 1.9. La estructura del polietileno obtenido es altamente lineal (HDPE).



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

### EJEMPLO 8

Se realizó la polimerización de etileno a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (0.05 g) en tolueno (200 ml), la temperatura de  
5 reacción fue de 70°C por un tiempo de 30 minutos. El pre-catalizador soportado en sílica fue  
previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de  
metanol acidificado se obtuvieron 13.0 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw)  
de 5.1 X 10<sup>4</sup> y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2.1. La estructura del polietileno obtenido es  
altamente lineal (HDPE).

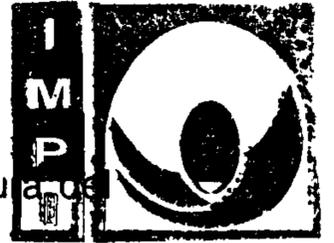
10

### EJEMPLO 9

La polimerización de etileno a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) utilizando el  
sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (0.05 g) se llevó a cabo en iso-octano (200 ml)  
a 70°C durante 30 minutos. El pre-catalizador soportado en sílica fue previamente activado  
15 con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado  
se obtuvieron 13.0 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw) de 7.6 X 10<sup>4</sup> y una  
polidispersidad (Mw/Mn) de 2.2. La estructura del polietileno obtenido resultó altamente lineal  
(HDPE).

### EJEMPLO 10

20 La reacción de co-polimerización de etileno a 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) y 1-hexeno (6 ml)  
utilizando el sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (0.05 g) se llevó a cabo en iso-  
octano (200 ml), la temperatura fue de 50°C y la reacción duró 30 minutos. El pre-catalizador  
soportado en sílica fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización.  
Después de la adición de metanol acidificado, se obtuvieron 5 g de polímero que presentó un



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

peso molecular ( $M_w$ ) de  $4.5 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2.5. La estructura del polietileno obtenido es lineal de mediana densidad.

### EJEMPLO 11

5 La copolimerización de etileno  $2.95 \text{ kg/cm}^2$  (42 psi) con 1,3-butadieno (10 ml) utilizando el sistema catalítico  $n\text{BuCp}_2\text{ZrHAIH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.05 g) se llevó a cabo en iso-octano (200 ml), la temperatura fue de  $50^\circ\text{C}$  y el tiempo de reacción fue de 30 minutos. El pre-catalizador soportado en sílica fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado se obtuvieron 6.1 g de polímero  
10 que presentó un peso molecular ( $M_w$ ) de  $3.5 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2.7. La estructura del polietileno obtenido es lineal de mediana densidad.

### EJEMPLO 12

15 La polimerización de etileno  $7.03 \text{ kg/cm}^2$  (100 psi) utilizando el sistema catalítico  $n\text{BuCp}_2\text{ZrHAIH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.1 g) se llevó a cabo en hexano (2.5 l) con condiciones de temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas. El pre-catalizador soportado en sílica fue activado con MAO dentro del reactor de polimerización. El polímero se lavó con metanol obteniendo 362 g de polímero que presentó un peso molecular ( $M_w$ ) de  $5.7 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2.3. La estructura del polietileno obtenido resultó altamente lineal (HDPE).

20

### EJEMPLO 13

25 La polimerización de etileno  $7.03 \text{ kg/cm}^2$  (100 psi) con el sistema catalítico  $\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAIH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.1 g) se llevó a cabo en hexano (2.5 l) a  $60^\circ\text{C}$  y durante 3.5 horas. El pre-catalizador soportado en sílica fue activado con MAO dentro del reactor de polimerización. El polímero se lavó con metanol obteniendo 150 g de polímero que presentó



un peso molecular ( $M_w$ ) de  $9.8 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 3.1. La estructura del polietileno obtenido resultó altamente lineal (HDPE).

#### EJEMPLO 14

5 La copolimerización de etileno  $7.03 \text{ kg/cm}^2$  (100 psi) y 1-hexeno (15 ml) con el sistema catalítico  $\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.1 g) se llevó a cabo en hexano (2.5 l) a  $60^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas. El pre-catalizador soportado en sílica fue activado con MAO dentro del reactor de polimerización. El polímero se lavó con metanol, obteniendo 300 g de polímero que presentó un peso molecular ( $M_w$ ) de  $6.9 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 3.0. La  
10 estructura del polietileno obtenido es lineal de mediana densidad.

#### EJEMPLO 15

La polimerización de propileno  $7.03 \text{ kg/cm}^2$  (100 psi) con el sistema catalítico  $n\text{BuCp}_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.1 g) se llevó a cabo en hexano (2.5 l) a  $60^\circ\text{C}$  durante 3.5  
15 horas. El pre-catalizador soportado en sílica fue activado con MAO dentro del reactor de polimerización. El polímero se lavó con metanol obteniendo 120 g de polímero que presentó un peso molecular ( $M_w$ ) de  $2.3 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 1.9. La estructura del polipropileno obtenido fue parcialmente isotáctica.

#### EJEMPLO 16

20 La polimerización de propileno  $7.03 \text{ kg/cm}^2$  (100 psi) con el sistema catalítico  $\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.1 g) se llevó a cabo en hexano (2.5 l) a  $60^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas. El pre-catalizador soportado en sílica fue activado con MAO dentro del reactor de polimerización. El polímero se lavó con metanol obteniendo 95g de polímero que presentó un

peso molecular ( $M_w$ ) de  $3.1 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2.5. La estructura del polipropileno obtenido fue parcialmente isotáctica.

### EJEMPLO 17

5 La copolimerización de etileno  $7.03 \text{ kg/cm}^2$  (100 psi) y propileno  $0.70 \text{ kg/cm}^2$  (10psi) con el sistema catalítico  $\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.1 g) se llevó a cabo en hexano (2.5 L) a  $60^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas. El pre-catalizador soportado en sílica fue activado con MAO dentro del reactor de polimerización. El polímero se lavó con metanol obteniendo 315 g de polímero que presentó un peso molecular ( $M_w$ ) de  $3.0 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 3.1. La estructura del copolímero obtenido es polietileno lineal de mediana densidad.

10

### EJEMPLO 18

La copolimerización de etileno  $7.03 \text{ kg/cm}^2$  (100 psi) y propileno con el sistema catalítico  $n\text{BuCp}_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (0.1 g) se llevó a cabo en hexano (2.5 l) a  $60^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas. El pre-catalizador soportado en sílica fue activado con MAO dentro del reactor de polimerización. El polímero se lavó con metanol obteniendo 315 g de polímero que presentó un peso molecular ( $M_w$ ) de  $2.3 \times 10^4$  y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 3.1. La estructura del copolímero obtenido es polietileno lineal de mediana densidad.

15

Los resultados de los Ejemplos 4-18, se resumen en la tabla 2

20

**TABLA 2**

Resumen de resultados de Ejemplos 4-18

Ej.	Monómero	P	Sistema	Disol-	T	Acti-	Peso	Polidis-
-----	----------	---	---------	--------	---	-------	------	----------



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

		Kg/cm <sup>2</sup>	Catalítico	vente	°C	vación DR/FR	mol. Mw	persi- dad Mw/Mn
4	Etileno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	50	FR	3.4x10 <sup>4</sup>	1.8
5	Etileno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Tolueno	50	FR	7.2x10 <sup>4</sup>	1.9
6	Etileno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Iso- octano	50	FR	8.5x10 <sup>4</sup>	2.1
7	Etileno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	70	FR	3.6x10 <sup>4</sup>	1.9
8	Etileno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Tolueno	70	FR	5.1x10 <sup>4</sup>	2.1
9	Etileno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Iso- octano	70	FR	7.6x10 <sup>4</sup>	2.2
10	Etileno/ 1-Hexeno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Iso- octano	50	FR	4.5x10 <sup>4</sup>	2.5
11	Etileno/ 1,3- Butadieno	2.95	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Iso- octano	50	FR	3.5x10 <sup>4</sup>	2.7
12	Etileno	7.03	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	60	DR	5.7x10 <sup>4</sup>	2.3
13	Etileno	7.03	SiMe <sub>3</sub> Cp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	60	DR	9.8x10 <sup>4</sup>	3.1
14	Etileno/ 1-Hexeno	7.03	SiMe <sub>3</sub> Cp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	60	DR	6.9x10 <sup>4</sup>	3.0
15	Propileno	7.03	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	60	DR	2.3x10 <sup>4</sup>	1.9
16	Propileno	7.03	SiMe <sub>3</sub> Cp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	60	DR	3.1x10 <sup>4</sup>	2.5
17	Etileno/ Propileno	7.03	SiMe <sub>3</sub> Cp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	60	DR	3.0x10 <sup>4</sup>	3.1
18	Etileno/ Propileno	7.03	nBuCp <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /MAO	Hexano	60	DR	2.3x10 <sup>4</sup>	3.1

FR = Activación del pre-catalizador Fuera del Reactor.

DR = Activación del pre-catalizador Dentro del Reactor.



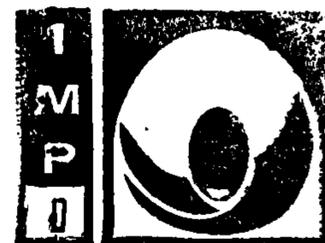
Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

### EJEMPLO 19

#### 5 **Inmovilización (heterogenización) del pre-catalizador en éter etílico**

Con la finalidad de optimizar los pasos de heterogenización del pre-catalizador hidruro-alumohidruro, la reacción de soporte se llevó a cabo en éter etílico a temperatura ambiente utilizando sílica fumante o sílica amorfa funcionalizada (puede utilizarse la sílica MS-3040 de PQ Corporation) de área superficial de 416 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 3.23 ml/g y diámetro de poro promedio de 311 Å o sílica gel de área superficial de 500 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 0.75 cc/g y malla de 60 Å, las cuales fueron activadas de la manera que se describe en el ejemplo 2. Un gramo de la correspondiente sílica activada, se puso en contacto con la solución de hidruro-alumohidruro de zirconoceno (aproximadamente 50 mL) obtenido de la reacción de síntesis en éter etílico como se describe en el ejemplo 1. La mezcla pre-catalizador:sílica fue agitada a temperatura ambiente por seis horas, después la sílica se filtró y se lavó varias veces con éter etílico para eliminar los residuos de pre-catalizador que no se depositaron químicamente y el polvo se secó a presión reducida, vacío (10<sup>-3</sup> mm Hg) por cuatro horas. Al término de la reacción se observó un cambio de color en el soporte de blanco a amarillo pálido.

Las reacciones de polimerización de etileno con cada uno de los pre-catalizadores soportados en los diferentes tipos de sílica y que durante la heterogenización se utilizó éter etílico como disolvente, mostraron actividades muy bajas o nulas, por lo que se determinó que el utilizar éter etílico durante la heterogenización no es adecuado para los hidruro-alumohidruros de metallocenos, ya que el éter presente en el medio puede coordinarse a los centros activos, impidiendo la polimerización de los monómeros.



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

### EJEMPLO 20

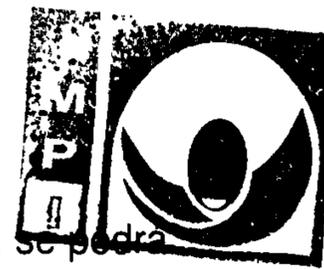
#### **Polimerización en solución con catalizador sin haber sido soportado**

Se llevó a cabo la polimerización de etileno en fase homogénea (pre-catalizador sin soportar) a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) utilizando el sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHfI<sub>4</sub>/MAO (6 X 10<sup>-7</sup> mol) en iso-octano (200 ml) a 50°C por un tiempo de 30 minutos. El pre-catalizador fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado, se obtuvieron 3.3 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw) de 5.1 X 10<sup>4</sup> y una polidispersidad (Mw/Mn) de 3.6. La estructura del polietileno obtenido resultó altamente lineal (polietileno de alta densidad) (HDPE). Si estos resultados son comparados con aquellos del ejemplo 6, donde se manejaron condiciones de polimerización similares, se observa un menor rendimiento en peso del polietileno obtenido (Ej. 20, 3.36 g; Ej. 6, 10.6 g).

### EJEMPLO 21

#### **Polimerización en solución con catalizador sin soportar**

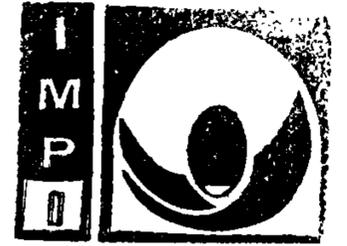
Se llevó a cabo la polimerización de etileno en fase homogénea (pre-catalizador sin soportar) a una presión de 2.95 kg/cm<sup>2</sup> (42 psi) utilizando el sistema catalítico nBuCp<sub>2</sub>ZrHfI<sub>4</sub>/MAO (6 X 10<sup>-7</sup> mol) en iso-octano (200 ml) a 70°C por un tiempo de 30 minutos. El pre-catalizador fue previamente activado con MAO fuera del reactor de polimerización. Después de la adición de metanol acidificado, se obtuvieron 2.3 g de polímero que presentó un peso molecular (Mw) de 9.1 X 10<sup>4</sup> y una polidispersidad (Mw/Mn) de 2.3. La estructura del polietileno obtenido resultó altamente lineal (polietileno de alta densidad) (HDPE). Si estos resultados son comparados con aquellos del ejemplo 9, donde se manejaron condiciones de polimerización similares, se observa un menor rendimiento en peso del polietileno obtenido (Ej. 21, 2.3 g; Ej. 6, 13.0 g).



**Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial**

De conformidad con lo anteriormente descrito e ilustrado en el dibujo anexo, se podrá observar que el catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados presenta en principio mayor estabilidad, facilidad de manejo, mayor actividad catalítica que el sistema análogo en fase homogénea, los polímeros obtenidos en suspensión con los hidruro-alumohidruros soportados presentan mayor densidad de masa, y mayor control del peso molecular, para efectos de aplicación. Además los hidruro-alumohidruros de metallocenos soportados presentan mucha mayor actividad catalítica en reacciones de copolimerización con diferentes comonómeros en comparación con los mismos sistemas en fase homogénea, es decir, se pueden obtener polietilenos de diferentes grados, lo cual no es posible con este mismo sistema en fase homogénea. Por lo anterior será evidente que para cualquier experto en esta área, las modalidades previamente descritas son solamente ilustrativas y no limitan la invención, toda vez que existen numerosas modificaciones que pueden ser hechas, como por ejemplo el metal de transición, el monómero a ser polimerizado, condiciones de reacción etc., tales cambios sin alterar el alcance de la invención.

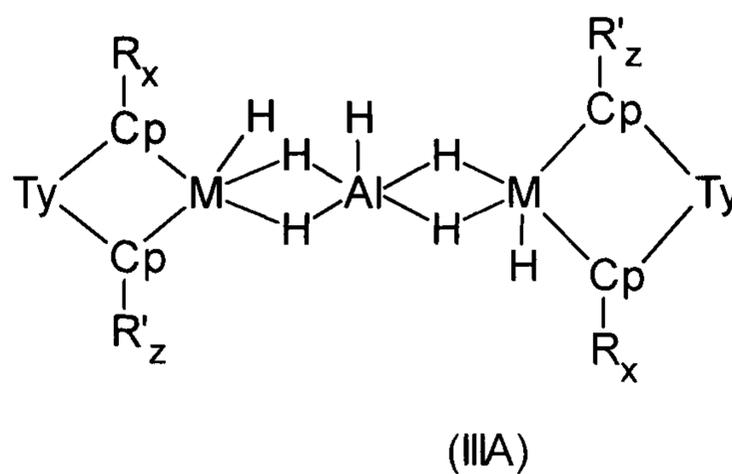
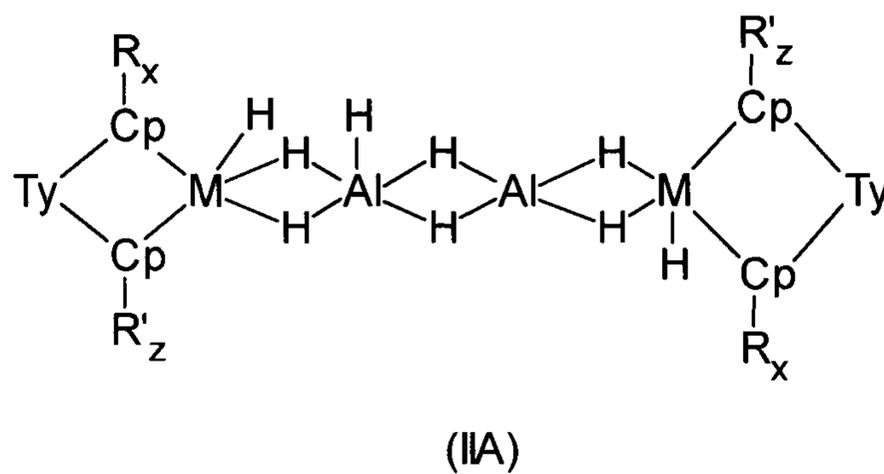
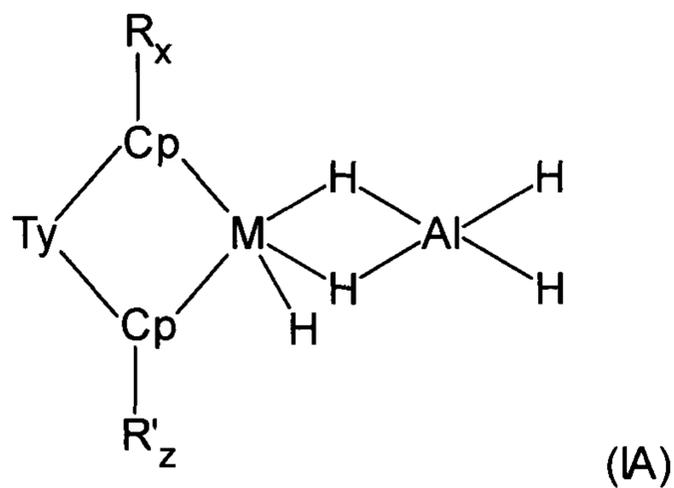
Aún cuando se han descrito e ilustrado modalidades específicas de la invención, debe hacerse hincapié en que es posible realizar posibles numerosas modificaciones a la misma. Por lo tanto, la presente invención no deberá considerarse como restringida excepto por lo que exija la técnica anterior y por las reivindicaciones anexas.

NOVEDAD DE LA INVENCIONREIVINDICACIONES

Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

1.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos  
5 conjugados caracterizado porque comprende:

a) un pre-catalizador que consiste de una mezcla compuestos de hidruro-alumohidruros  
de metaloceno que se representan mediante las siguientes estructuras:

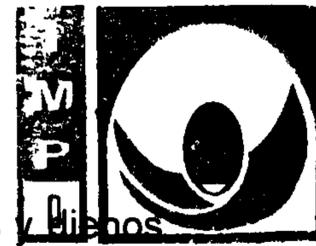




en donde M es un metal de transición que se selecciona del grupo que consiste de Ti, Zr y Hf en su estado de oxidación de +4; Cp es ya sea i) un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido con R o R'; ó ii) un anillo ciclopentadienilo en los cuales dos sustituyentes vecinales están unidos formando ciclos con un número de átomos de carbono de 4 a 20 para formar ligantes ciclopentadienilos policíclicos saturados o insaturados; R o R' son sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos que se seleccionan del grupo que consiste de radicales hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbono están reemplazados con radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica, y heteroátomos sustituidos con hidrógeno o sustituidos con radicales hidrocarburos; R y R' siendo iguales o diferentes; "x" y "z" son números enteros que tienen valores de 0 a 5, y que denotan el nivel de sustitución de los anillos ciclopentadienilos; T es un grupo puenteado covalente, cíclico o acíclico lineal o ramificado que une los anillos ciclopentadienilo (Cp); e, "y" es un número entero que puede tener valores de 0 ó 1;

b) una sílica modificada para inmovilizar el pre-catalizador; en donde la sílica se encuentra modificada mediante un tratamiento térmico previo y un componente activador seleccionado del grupo que consiste de un trialquilaluminio ( $AlR_3$ ), metilaluminoxano (MAO) y metilaluminoxano modificado (MMAO) en una relación de 10 a 45% en peso del agente activador con respecto a la sílica; y,

c) un co-catalizador seleccionado del grupo que consiste de MAO, MMAO y un compuesto de boro de fórmula general  $B(C_6H_{5-k}F_k)_3$  o  $PB(C_6H_{5-k}F_k)_4$ ; donde k es un número entero que puede tener valores de 0 a 5; y, P es un catión capaz de sacar un átomo de hidruro formando una especie neutra que no presenta una funcionalidad básica de Lewis.



2.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque cuando "y" es 1, T se selecciona del grupo que consiste de radicales hidrocarburos donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbono están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica, y heteroátomos que están sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos.

3.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque los heteroátomos se seleccionan del grupo 14 de la tabla periódica.

4.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque T se selecciona del grupo que consiste de metilideno, iso-propilideno, difenilmetilideno, etilideno, ciclohexilideno, 4-piperidinilideno, 4-tetrahidropiranilideno, dimetilsililideno, dietilsililideno, difenilsililideno, tetrametildisililideno, tetrametildisiloxano borilideno, metilborilideno, fenilborilideno, metilimina, etilamina, n-butylimina, oxo y sulfuro.

5.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque R y R' son radicales hidrocarburos donde uno o más de sus átomos están reemplazados con radicales que contienen heteroátomos del grupo 14 de la tabla periódica.

6.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque los anillos ciclopentadienilo ( $CpR_x$ ) y ( $CpR'_z$ ) se seleccionan uno o ambos del grupo que consiste de ciclopentadienilo, metilciclopentadienilo, dimetilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tert-butilciclopentadienilo, 1-tert-butil-3metilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, 1-trimetilsilil-3-metilciclopentadienilo, di-tert-butilciclopentadienilo,



dimetilborilciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, tert-butilindenilo, trimetilsililindenilo, tert-butiltetrahidroindenilo, trimetilsililtetrahidroindenilo, dimesitiloctahidrofluorenilo.

5 7.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque la sílica es sílica fumante, o sílica amorfa funcionalizada.

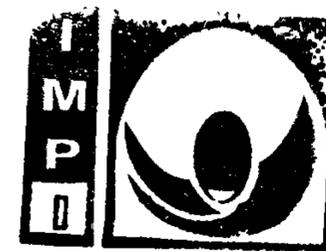
8.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el co-catalizador es  $B(C_6F_5)_3$  o  $CPh_3B(C_6F_5)_4$ .

10 9.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el co-catalizador es MAO o MMAO.

15 10.- Un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque en el catalizador, la relación molar de MAO o MMAO con respecto al total molar de los compuestos de hidruro-alumohidruros de metalloceno de estructuras IA, IIA y IIIA es de 10:1 a 20,000: 1.

11.- Un proceso para obtener un catalizador tal como se define en la reivindicación 1, el proceso estando caracterizado porque comprende las etapas de:

- 20 a) preparar una solución del pre-catalizador el cual consiste de una mezcla de los compuestos de metalloceno e hidruro de aluminio de estructuras (IA), (IIA) o (IIIA) tal como se definen en la reivindicación 1;
- b) tratar térmicamente una sílica a una temperatura de entre 400°C a 800°C en presencia de una corriente de oxígeno por un tiempo de 2 horas a 6 horas;



- c) modificar la sílica mediante un activador seleccionado del grupo que consiste de un trialquilaluminio ( $\text{AlR}_3$ ), metilaluminoxano (MAO) y metilaluminoxano modificado (MMAO), utilizando una relación de 10 a 45% en peso del agente activador con respecto a la sílica.
- 5 d) hacer reaccionar la solución del pre-catalizador con la sílica modificada obtenida en la etapa c), de tal manera que al terminar la reacción la sílica queda impregnada con el pre-catalizador;
- e) secar la sílica impregnada con el pre-catalizador; y,
- f) activar el pre-catalizador con un co-catalizador que se selecciona del grupo que  
10 consiste de MAO, MMAO o un compuesto de boro de fórmula general  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{5-k}\text{F}_k)_3$  o  $\text{PB}(\text{C}_6\text{H}_{5-k}\text{F}_k)_4$ , donde k es un número entero que puede tener valores de 0 a 5; y, P es un catión capaz de sacar un átomo de hidruro formando una especie neutra que no presenta una funcionalidad básica de Lewis.

12.- Un proceso para preparar un catalizador, de conformidad con la reivindicación  
15 11, caracterizado además porque, en la etapa (a), el pre-catalizador se encuentra disuelto en un disolvente orgánico que se selecciona del grupo que consiste de benceno, tolueno, hexano y sus isómeros, cloruro de metileno, cloroformo y triclorobenceno.

13.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y  
20 dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque, en la etapa (b), la sílica tratada es sílica fumante o sílica amorfa funcionalizada.

14.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque en la etapa (c), el compuesto de trialquilaluminio se selecciona del grupo que consiste de  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{Me}_3\text{Al}$  y  $i\text{Bu}_3\text{Al}$ .



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

15.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque, en la etapa (d), la sílica modificada se encuentra suspendida en un disolvente seleccionado del grupo que consiste de tolueno, hexano, benceno, cloruro de metileno y cloroformo.

5 16.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado además porque entre las etapas (d) y (e) el método comprende la etapa adicional de lavar la sílica impregnada utilizando el mismo disolvente mediante el cual se suspende la sílica en la etapa (d).

10 17.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque, en la etapa de reacción (d), se utiliza una relación molar pre-catalizador/sílica (Al:Si) de 1:10 a 1:100 .

15 18.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque la etapa de reacción (d) se lleva a cabo bajo una atmósfera de un gas inerte.

20 19.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque la etapa de secado (e) se lleva a cabo evaporando a vacío la mezcla de reacción a fin de que el soporte inorgánico impregnado precipite.

20.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque la temperatura en la etapa de activación (f) es de -50 a 30°C.



21.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque en la etapa de activación (f), el co-catalizador es MAO,  $B(C_6F_5)_3$ , o  $CPh_3(B(C_6F_5)_4)_2$ .

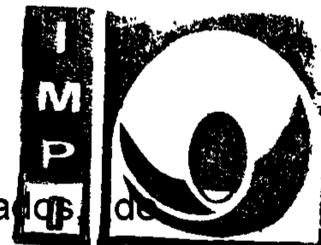
22.- Un proceso para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 21, caracterizado además porque, en la etapa de activación (f), se adicionan entre 1 y 20000 equivalentes de MAO por cada mol del metal de transición contenido en el soporte impregnado.

23.- Un proceso para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, el proceso de polimerización estando caracterizado porque comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar bajo condiciones de polimerización por lo menos una olefina y/o por lo menos un dieno conjugado en contacto con un catalizador tal como se define en la reivindicación 1; y,
- b) recuperar el polímero formado.

24.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque la reacción de polimerización se realiza en fase gaseosa o en suspensión.

25.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 24, caracterizado además porque la polimerización en suspensión comprende los pasos de: i) cargar un reactor con un disolvente adecuado para la reacción; ii) opcionalmente, adicionar un agente purificador; iii) saturar el reactor con el monómero correspondiente a la presión de polimerización o adicionar el monómero líquido; iv) adicionar el catalizador preparado en suspensión; y, v) dejar polimerizar por un tiempo suficiente.



Instituto  
Mexicano  
de la Propiedad  
Industrial

26.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 25, caracterizado además porque, en el paso (i), el co-catalizador se adiciona al reactor junto con dicho disolvente, y en el paso (iv), el co-catalizador es adicionado en su estado desactivado para que sea activado por el co-catalizador dentro del mismo reactor.

27.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 24, caracterizado además porque la polimerización en fase gaseosa comprende los pasos de: i) cargar un reactor con un disolvente adecuado para la reacción y adicionar el catalizador; ii) opcionalmente adicionar un agente purificador, iii) saturar el reactor con el monómero correspondiente a la presión de polimerización o adicionar el monómero líquido; y, v) dejar polimerizar por un tiempo suficiente.

28.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque la polimerización se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado.

29.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque dicha olefina que puede ser polimerizada tiene la formula general



en donde "X" e "Y" son independientemente un átomo de hidrógeno; un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado; un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, donde uno o más átomos de hidrógeno o de carbono están reemplazados por radicales que contienen heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica; heteroátomos seleccionados de los grupos 13 a 17 de la tabla periódica sustituidos con hidrógeno o radicales hidrocarburos.



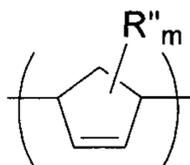
30.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque, cuando se polimerizan olefinas, las cadenas principales de los polímeros y copolímeros resultantes tienen un contenido de fragmentos formados por la inserción 1,3 del 0.1 al 95%.

5 31.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque, cuando se polimerizan olefinas, la tacticidad de los polímeros y copolímeros resultantes es del 40% al 80%.

10 32.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque los dienos conjugados se seleccionan del grupo que consiste de butadieno, isopreno, ciclopentadieno no sustituido o sustituido con grupos alquilo, halogenuros de alquilo o alquilsililo.

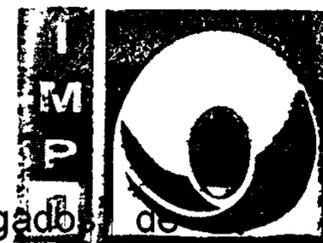
15 33.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 32, caracterizado además porque el dieno conjugado es ciclopentadieno sustituido o no sustituido con grupos alquilo, halogenuros de alquilo o alquilsililo.

34.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 33, caracterizado además porque al polimerizar ciclopentadienos sustituidos y no sustituidos se obtienen policiclopentadienos con fragmentos repetitivos de fórmula VII



(VII)

20 en donde, los fragmentos de fórmula VII son de por lo menos el 95% en el polímero resultante, donde "m" es un número entero que tiene valores de 0 a 3 y R" es un radical hidrocarburo o trialquilsililo.



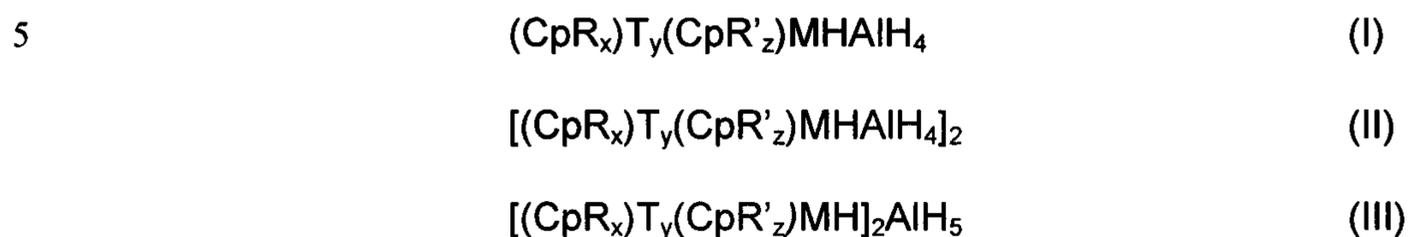
35.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque, cuando se polimerizan dienos conjugados, los polímeros obtenidos tienen fragmentos principales de inserción 1-4 cis del 40% al 95%.

5           36.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque los polímeros obtenidos tienen un peso molecular de hasta  $1.5 \times 10^6$ .

10           37.- Un proceso para la polimerización de olefinas y dienos conjugados, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque los polímeros resultantes tienen una polidispersidad de entre 2 y 4.

**RESUMEN DE LA INVENCION**

Se describe un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, el catalizador comprende un pre-catalizador que consiste de una mezcla de compuestos de hidruro-alumohidruros de metallocenos:

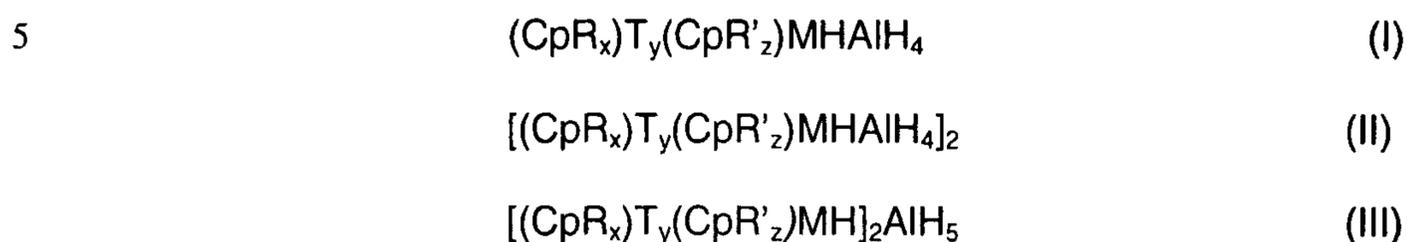


donde M es un metal de transición del grupo IV en su estado de oxidación +4; Cp es un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido con R o R'; ó un anillo ciclopentadienilo, donde dos sustituyentes vecinales están unidos formando ciclos para formar ligantes ciclopentadienilos policíclicos saturados o insaturados; R o R' son sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos, y son iguales o diferentes; "x" y "z" son enteros de 0 a 5; T es un grupo puenteado covalente, cíclico o acíclico lineal o ramificado que une los anillos (Cp); e, "y" es 0 ó 1; el pre-catalizador se encuentra soportado en una sílica modificada y es activado mediante un co-catalizador. Se describe el método de obtención del catalizador y su uso en reacciones de polimerización.



## RESUMEN DE LA INVENCION

Se describe un catalizador para la polimerización en fase heterogénea de olefinas y dienos conjugados, el catalizador comprende un pre-catalizador que consiste de una mezcla de compuestos de hidruro-alumohidruros de metallocenos:



donde M es un metal de transición del grupo IV en su estado de oxidación +4; Cp es un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido con R o R'; ó un anillo ciclopentadienilo, donde dos sustituyentes vecinales están unidos formando ciclos para formar ligantes ciclopentadienilos policíclicos saturados o insaturados; R o R' son sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos, y son iguales o diferentes; "x" y "z" son enteros de 0 a 5; T es un grupo puenteado covalente, cíclico o acíclico lineal o ramificado que une los anillos (Cp); e, "y" es 0 ó 1; el pre-catalizador se encuentra soportado en una sílica modificada y es activado mediante un co-catalizador. Se describe el método de obtención del catalizador y su uso en reacciones de polimerización.

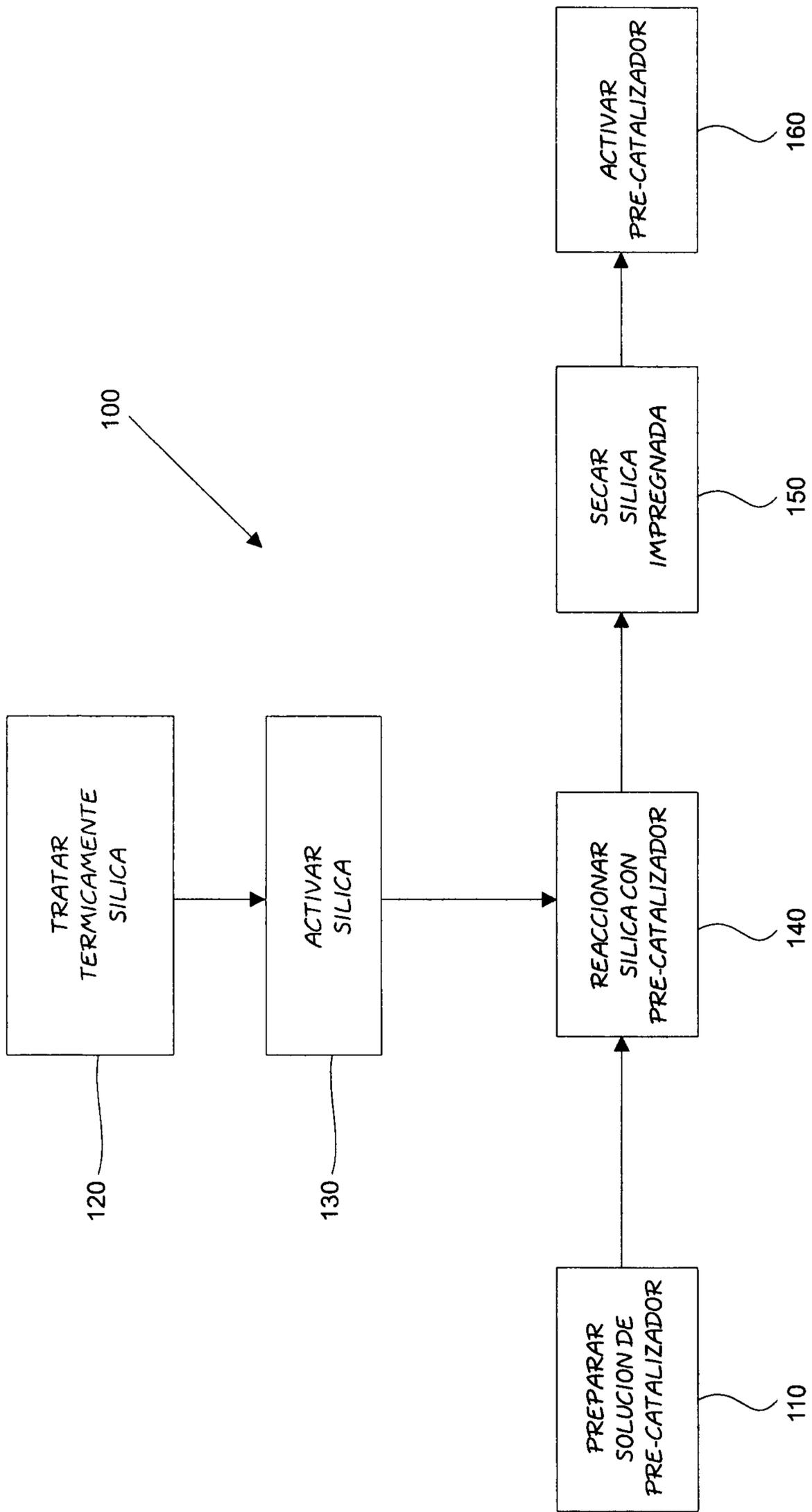


FIG. 1