



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 362**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05763794 .4**
96 Fecha de presentación : **27.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1773899**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **Catalizadores de polimerización para producir polímeros con bajos niveles de ramificación de cadena larga.**

30 Prioridad: **25.06.2004 US 876930**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.04.2011

73 Titular/es:
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY L.P.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es: **McDaniel, Max P.;**
Jensen, Michael;
Lanier, Jerry T.;
Yang, Qing;
Rolfing, David C.;
Yu, Youlu;
Sukhadia, Ashish;
Martin, Joel L. y
Thorn, Matthew G.

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 356 362 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de polimerización para producir polímeros con bajos niveles de ramificación de cadena larga.

5 **Referencia cruzada con solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente US N° 10/876,930 titulada “Catalizadores de polimerización para producir polímeros con niveles bajos de ramificación de cadena larga” que se incorpora aquí en su totalidad.

10

Campo técnico de la invención

Esta invención se refiere al campo de composiciones organometálicas, composiciones catalíticas de polimerización de olefinas, métodos de polimerización y copolimerización de olefinas usando una composición catalítica, y poliolefinas.

15

Antecedentes de la invención

20

Se sabe que las mono-1-olefinas (α -olefinas), incluyendo el etileno, pueden ser polimerizadas con composiciones catalíticas empleando titanio, circonio, vanadio, cromo, u otros metales, frecuentemente combinados con un óxido sólido y en presencia de cocatalizadores. Estas composiciones catalíticas pueden ser útiles tanto para la homopolimerización de etileno, como para la copolimerización de etileno con comonómeros tales como el propileno, 1-buteno, 1-hexeno, u otras α -olefinas superiores. Por lo tanto, existe una constante búsqueda para desarrollar nuevos catalizadores de polimerización de olefinas, procesos de activación de catalizadores y métodos de elaboración y utilización de catalizadores que proporcionarán actividades catalíticas mejoradas y materiales poliméricos adaptados a determinados usos finales.

25

El polietileno (PE) producido por un sinnúmero de métodos generalmente contiene de pequeñas a moderadas cantidades de moléculas ramificadas de cadena larga (LCB). En algunos casos, la ramificación de cadena larga es deseada para mejorar la estabilidad de la burbuja durante el soplado de la película o, para mejorar la procesabilidad de resinas preparadas con catalizadores de metalocenos. Sin embargo, para muchos usos, la presencia de LCB es considerada indeseable debido al aumento de la elasticidad que normalmente imparte a las resinas. Por tanto, la habilidad de controlar el nivel de LCB en polietileno utilizando catalizadores basados en metalocenos es un objeto deseable.

30

35

Un ejemplo de esta necesidad se ha observado en el uso de catalizadores puente o de *ansa*-metaloceno, que son catalizadores deseables para algunos propósitos, pero que tienden a producir polímeros con niveles LCB que son perjudiciales para el rendimiento de la película. Por tanto, es un objeto deseable conseguir nuevas composiciones y métodos catalíticos que permitan un mejor control de los niveles de LCB dentro un intervalo de especificación deseado.

40

Sumario de la invención

45

Esta invención comprende composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, métodos para polimerizar olefinas, y polímeros y copolímeros de etileno. En el curso del examen de catalizadores de polimerización de olefinas basados en metalocenos, se descubrió que el contenido LCB de resinas PE hechas con tales catalizadores estaba relacionado con el tipo de catalizador de metaloceno empleado, y también relacionado con el activador particular de óxido sólido, o “soporte activador” que constituye un componente de la composición catalítica.

50

En un aspecto, la presente invención comprende una composición catalítica que incluye un compuesto de *ansa*-metaloceno puenteado ajustadamente que contiene un resto insaturado pendiente unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo, un óxido sólido activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El resto insaturado pendiente unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo del compuesto *ansa*-metaloceno puede ser una olefina pendiente, que se puede enlazar al ligando de tipo ciclopentadienilo a través de silicio, carbono u otros átomos. En otro aspecto, esta invención comprende el producto del contacto de un compuesto *ansa*-metaloceno puenteado ajustadamente que contiene un resto insaturado pendiente unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo, un óxido sólido activador-soporte y un compuesto del organoaluminio.

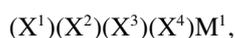
55

60

En un aspecto, la composición catalítica de esta invención puede comprender el producto del contacto de al menos un compuesto *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte, en donde:

65

a) el *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



ES 2 356 362 T3

en donde

5

M^1 es titanio, circonio, o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X^1) y (X^2) son sustituidos;

10

al menos un sustituyente del (X^1) o (X^2) sustituido comprende un grupo no saturado que tiene la fórmula



15

en donde,

cada R^4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

20

R^5 es un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadieniilo, o un análogo sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono;

25

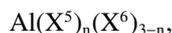
(X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende un átomo enlazado a (X^1) y (X^2), en donde el átomo es carbono, silicio, germanio, o estaño; y

30

cualquier sustituyente en R^4 , cualquier sustituyente en R^5 , cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido, cualquier sustituyente adicional en (X^1) o (X^2), y (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo sulfuro, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de éstos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

35

b) el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto con la fórmula:



40

en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o un arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número del 1 a 3, inclusive; y

45

c) el activador-soporte comprende:

un óxido sólido tratado con un anión electroceptor;

un mineral en capas,

50

un activador-soporte de ion intercambiable, o

cualquier combinación de éstos.

55

En este aspecto, la composición catalítica de esta invención puede comprender al menos un compuesto ansa-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte.

60

En un aspecto adicional de esta invención, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado con un anión electroceptor, en donde el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, titanio, circonio, magnesio, boro, óxido de zinc, óxidos mezclados, o mezclas de éstos. En este aspecto, el anión electroceptor puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorsulfato, trifluoroacetato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorsilicato, fluorotitanato, permanganato, sulfonato sustituido, sulfonato no sustituido, o cualquier combinación de éstos. Además, el activador-soporte puede comprender un metal o un ion de metal tales como zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño, o cualquier combinación de éstos.

65

En un aspecto adicional de esta invención, el activador-soporte puede comprender un mineral en capas, un activador-soporte de ion intercambiable, o cualquier otra combinación de éstos. En este aspecto, el activador-soporte puede

ES 2 356 362 T3

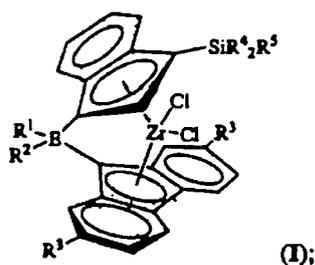
comprender un mineral de arcilla, arcilla pilarizada, arcilla exfoliada, arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral en capas de silicato, un mineral sin capas de silicato, un mineral en capas de aluminosilicato, un mineral sin capas de aluminosilicato, o cualquier combinación de éstos.

5 En otro aspecto, esta invención además proporciona un proceso para producir una composición catalítica de la polimerización que comprende poner en contacto al menos un compuesto *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un compuesto de óxido sólido tratado, para producir la composición, en donde al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte son como se definen aquí.

10 En otro aspecto, esta invención ofrece un método para polimerizar las olefinas, que comprende: poner en contacto etileno y un comonómero opcional de α -olefina con una composición catalítica en condiciones de polimerización para formar un polímero o un copolímero; en donde la composición catalítica comprende el producto del contacto de al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte, y en donde al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte son como se definen aquí.

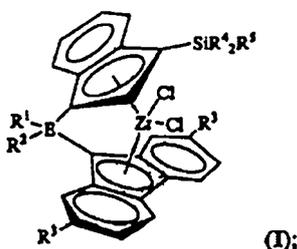
20 En otro aspecto, la actual invención proporciona polímeros y copolímeros de etileno, y artículos hechos a partir de ellos, producidos por el contacto de etileno y un comonómero de α -olefina opcional con una composición catalítica en condiciones de polimerización para formar un polímero o un copolímero; en donde la composición catalítica comprende el producto del contacto de al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte, y en donde al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte, son como se definen aquí.

25 En otro aspecto de esta invención, el *ansa*-metaloceno de la composición catalítica puede ser un compuesto con la siguiente fórmula:



40 en donde E es carbono, silicio, germanio, o estaño; R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; y R^5 es un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono.

45 En otro aspecto de esta invención, el *ansa*-metaloceno de la composición catalítica puede ser un compuesto con la siguiente fórmula:



60 en donde E es carbono o silicio; R^1 , R^2 , y R^4 son independientemente metilo o fenilo; R^3 es H o t-butílico; y R^5 es 2-propenil($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-butenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4-pentenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5-hexenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6-heptenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7-octenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-metil-3-butenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), o 4-metil-3-pentenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

65

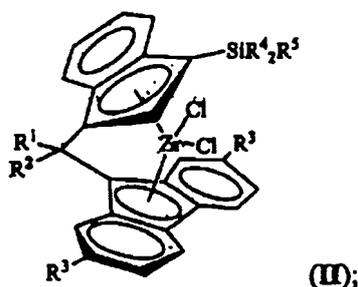
ES 2 356 362 T3

En otro aspecto de esta invención, el *ansa*-metaloceno de la composición catalítica puede ser un compuesto con la siguiente fórmula:

5

10

15



en donde R^1 y R^2 son independientemente metilo o fenilo; R^3 es H o t-butilo; cada R^4 es independientemente metilo, etilo, propilo, o butilo y R^5 es 2-propenil($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-butenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), o 4-pentenil($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

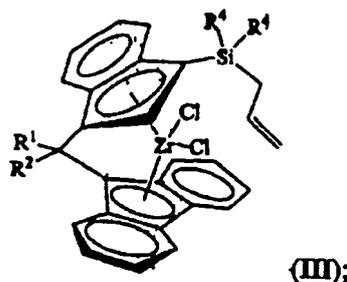
20

En otro aspecto más de esta invención, el *ansa*-metaloceno de la composición catalítica puede ser un compuesto con la siguiente fórmula:

25

30

35



en donde R^1 y R^2 son independientemente metilo o fenilo; y cada R^4 es independientemente metilo, etilo, propilo, o butilo.

40

En otro aspecto de esta invención, el activador-soporte puede comprender:

45

un óxido sólido tratado con un anión electroceptor (también llamado un óxido sólido tratado químicamente);

un mineral en capas;

un activador-soporte de ión intercambiable; o

50

cualquier combinación de éstos.

En este aspecto, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electroceptor; en donde:

55

el óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de cinc, heteropolitungstos, titanios, circonios, magnesios, boros, óxido de zinc, óxidos mezclados de éste, o mezclas de éstos; y el anión electroceptor puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorurofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, sulfonato sustituido, sulfonato no sustituido, o cualquier combinación de éstos. También en este aspecto, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, arcilla pilarizada, arcilla exfoliada, arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral en capas de silicato, un mineral sin capas de silicato, un mineral en capas de aluminosilicato, un mineral sin capas de aluminosilicato, o cualquier combinación de éstos. En otro aspecto, el activador-soporte puede comprender un metal o un ion del metal tales como zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño, o cualquier combinación de éstos.

60

65

ES 2 356 362 T3

Los ejemplos del activador-soporte del óxido sólido incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada, aluminato clorado de zinc, alúmina sulfatada, alúmina fluorada, sílice-alumina fluorada, aluminofosfato fluorado, una arcilla apilada, o las combinaciones de éstos. En otro aspecto, por ejemplo, el activador-soporte puede ser el óxido sólido sulfatado, y en otro aspecto, alúmina sulfatada.

En otro aspecto de la invención, el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto de la fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número del 1 a 3, inclusive. En otro aspecto, el compuesto de organoaluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de éstos. Los ejemplos del compuesto del organoaluminio incluyen, pero no se limitan a, trietilaluminio (TE) o el triisobutilaluminio (TIBAL).

En un aspecto de esta invención, la actividad de las composiciones catalíticas de esta invención puede ser mejorada precontactando algunos de los componentes de la reacción de polimerización para formar una primera mezcla, por un primer período de tiempo, antes de que esta mezcla entre en contacto con los restantes componentes de la reacción de polimerización, formando una segunda mezcla, por un segundo período del tiempo. Por ejemplo, el compuesto ansa-metaloceno, puede ser precontactado con algunos otros componentes de la reacción de la polimerización, incluyendo, pero no limitado a, por ejemplo: un monómero de α -olefina y un cocatalizador de organoaluminio, por un cierto período de tiempo antes de que esta mezcla entre en contacto con los componentes restantes de la reacción de polimerización, incluyendo, pero no limitado a, un óxido sólido activador-soporte. La primera mezcla se llama típicamente mezcla "precontactada" y comprende componentes precontactados, y la segunda mezcla típicamente se llama mezcla "postcontactada" y comprende componentes postcontactados. Por ejemplo, la mezcla de al menos de un metaloceno, monómero de olefina, y compuesto del cocatalizador de organoaluminio antes de entrar en contacto con el activador-soporte, es un tipo de mezcla "precontactada". La mezcla del metaloceno, monómero, cocatalizador del organoaluminio, y ácido activador-soporte, formada al poner en contacto la mezcla precontactada con el ácido activador-soporte, se llama entonces mezcla postcontactada. Esta terminología se utiliza sin importar qué tipo de reacción ocurre entre los componentes de las mezclas. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que es mezclado con el metaloceno o los metalocenos y el monómero de olefina, tenga una formulación química y estructura diferente a las del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada.

Esta invención también comprende métodos para la fabricación de composiciones catalíticas que utilizan al menos un catalizador de ansa-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio como cocatalizadores, y un activador-soporte de óxido sólido. Los métodos de esta invención incluyen el precontacto del catalizador de metaloceno y un cocatalizador de organoaluminio con una olefina, típicamente pero no necesariamente, un monómero que se polimerizará o copolimerizará antes de contactar la mezcla precontactada con el activador-soporte de óxido sólido.

La presente invención comprende además nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar las composiciones catalíticas, y métodos para polimerizar olefinas que dan lugar a productividad mejorada. En un aspecto, estos métodos se pueden realizar sin la necesidad de usar grandes concentraciones en exceso del costoso cocatalizador aluminóxano metílico (MAO), o la composición catalítica puede estar substancialmente libre de MAO. Sin embargo, esta invención también proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto ansa-metaloceno y un aluminóxano. En este aspecto, no se requiere que la composición catalítica tampoco comprenda un activador-soporte ácido, en donde el activador-soporte comprende un óxido sólido químicamente tratado, y tampoco se requiere que la composición catalítica comprenda un compuesto de organoaluminio.

Adicionalmente, esta invención abarca un procedimiento que implica contactar al menos un monómero y la composición catalítica en condiciones de polimerización para producir el polímero. Así, esta invención comprende métodos para polimerizar olefinas usando las composiciones catalíticas preparadas según lo descrito aquí.

La presente invención también comprende nuevas poliolefinas.

Esta invención también comprende un artículo que comprende el polímero producido con la composición catalítica de esta invención.

Estas y otras características, aspectos, realizaciones, y ventajas de la actual invención serán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características divulgadas.

Las siguientes solicitudes de patentes, registradas a la vez que la presente solicitud, son incorporadas aquí por referencia en su totalidad: Patentes de EE.UU. con número de serie 10/876,891, 10/877,039, 10/876,948, y 10/877021.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra las estructuras específicas de los metalocenos usados en los Ejemplos y en las Tablas.

ES 2 356 362 T3

La figura 2 proporciona un diagrama del logaritmo η (0) frente al logaritmo (M_w) para los polímeros preparados según los Ejemplos y la Tabla 1.

La figura 3 proporciona un diagrama del logaritmo η (0) frente al logaritmo (M_w) para los polímeros preparados según los Ejemplos y la Tabla 1.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, métodos para usar composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, polímeros de olefinas y artículos preparados a partir de ellos. En un aspecto, esta invención comprende una composición catalítica que comprende un compuesto ansa-metaloceno puenteado ajustadamente que contiene una funcionalidad de olefinas pendiente al menos de un ligando tipo ciclopentadienilo, un activador-soporte óxido sólido, y un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, esta invención comprende métodos para hacer y usar la composición catalítica.

Composición catalítica y Componentes

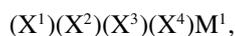
El compuesto de metaloceno

En un aspecto, la actual invención proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto ansa-metaloceno o puenteado que contiene un resto pendiente no saturado unido a un ligando tipo ciclopentadienilo, junto con un activador-soporte de óxido sólido y un compuesto de organoaluminio expuesto más adelante.

Según se usa aquí, el término ansa-metaloceno se refiere simplemente a un compuesto de metaloceno en el cual los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo de la molécula están ligados por un resto puente. Los ansa-metalocenos útiles son típicamente "puenteados ajustadamente", lo cual significa que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo están conectados por un grupo puente en donde el vínculo más corto del resto puente entre los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es de un solo átomo. Así, la longitud del puente o de la cadena entre los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es un átomo, aunque este átomo puente puede ser sustituido. Los metalocenos de esta invención son, por tanto, compuestos puente de tipo bis η^5 -cicloalcadienilo, donde las porciones de η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares, incluyendo análogos sustituidos de éstos.

Además, al menos uno de los ligandos del tipo η^5 -cicloalcadienilo es sustituido con un grupo pendiente no saturado. Es decir, un sustituyente del grupo puente sustituido comprende un grupo no saturado, en donde el grupo no saturado puede ser un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, o un análogo sustituido de éstos. En un aspecto de la invención, un sustituyente del grupo puente sustituido comprende un grupo alqueniilo, en cuyo caso los ansa-metalocenos se pueden describir como conteniendo una cadena con una olefina pendiente unida al menos a uno de los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo. Además, el resto pendiente no saturado unido a un ligando tipo ciclopentadienilo se puede enlazar al ligando tipo ciclopentadienilo a través de un resto de silicio, un resto de carbono, un resto de germanio, un resto de estaño, o a través de otros átomos. Típicamente, el resto pendiente no saturado se enlaza a un ligando tipo ciclopentadienilo con un resto de silicio.

En un aspecto, el ansa-metaloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde

M^1 es titanio, circonio, o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X^1) y (X^2) es sustituido;

al menos un sustituyente de (X^1) o (X^2) sustituido comprende un grupo no saturado que tiene la fórmula



en donde

cada R^4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo sustituido de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R^5 es un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, o un análogo sustituido de éstos que tiene de 2 a 20 átomos de carbono;

ES 2 356 362 T3

(X¹) y (X²) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende un átomo enlazado a (X¹) y (X²), en donde el átomo es carbono, silicio, germanio, o estaño; y

5 cualquier sustituyente en R⁴; cualquier sustituyente en R⁵, cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido, cualquier sustituyente adicional en (X¹) o (X²), y (X³) y (X⁴) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo sulfuro, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de éstos, cualquiera de los cuales teniendo de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

10

El enlace que conecta (X¹) y (X²), es decir, el enlace más corto del resto puente, es un solo átomo en donde el átomo puede ser un átomo de carbono, silicio, germanio o estaño. En un aspecto, el átomo puente es un átomo de carbono o de silicio, en cuyo caso el puente comprende un grupo sustituido de metileno (o metilideno) o un grupo substituido de silileno.

15

En un aspecto, al menos un sustituyente (X¹) o (X²) sustituido comprende un grupo no saturado que tiene la fórmula

20



en donde

25 cada R⁴ es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

25

R⁵ es un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, o un análogo substituido de éstos que tiene de 2 a 20 átomos de carbono;

30

En otro aspecto, al menos un sustituyente de los ligandos tipo ciclopentadienilo comprende un grupo no saturado, el no saturado es un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, o un análogo substituido de éstos, cualquiera de los cuales tiene de 2 a 20 átomos de carbono. En otro aspecto más, este sustituyente de los ligandos tipo ciclopentadienilo puede comprender un grupo alquenilo o un grupo alquenilo sustituido. Ejemplos de grupos alquenilo incluyen, pero no se limitan a, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, u octenilo. En otro aspecto, el grupo alquenilo puede ser 2-propenilo, 3-butenilo o 4-pentenilo. Así, en un aspecto, el grupo pendiente no saturado puede contener el enlace doble de carbono-carbono de 3 a 7 átomos extraídos del propio ligando tipo ciclopentadienilo, y en otro aspecto, de 3 a 4 átomos de carbono extraídos del propio ligando tipo ciclopentadienilo.

35

Además de un grupo alquenilo, alquinilo, o alcadienilo, cualquier otro sustituyente en el ligando tipo ciclopentadienilo, o cualquier sustituyente en el átomo puente, si está presente, es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo sulfuro, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de éstos, cualquiera de los cuales teniendo de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno. Además, esta descripción de otros sustituyentes en el ligando tipo ciclopentadienilo o en el átomo puente puede incluir los análogos sustituidos, sin sustituir, ramificados, lineales, o heteroátomos sustituidos de éstos restos. Además, no es necesario que el átomo puente sea sustituido. Por ejemplo, el puente que conecta (X¹) y (X²) puede comprender simplemente un grupo dimetileno (CH₂). Típicamente, el puente que conecta (X¹) y (X²) comprende un grupo tal como CMe₂, C(Me)(pH), CPh₂, y similares.

40

45

50

Ejemplos de grupos no saturados que pueden ser enlazados a los ligandos tipo ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a 2-propenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH=CH₂), 3-butenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂CH=CH₂), 4-pentenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 5-hexenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 6-heptenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 7-octenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 3-metil-3-butenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂C(CH₃)=CH₂), 4-metil-3-pentenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂-CH₂CH=C(CH₃)₂), o un análogo substituido de éstos. En un aspecto, el grupo no saturado enlazado al menos a un ligando tipo ciclopentadienilo puede incluir, pero no se limita a, 2-propenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH=CH₂), 3-butenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂CH=CH₂), 4-pentenil(dimetilsilil) (SiMe₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), o un análogo substituido de éstos.

55

60

Además de contener un grupo puente, (X¹) y (X²) pueden también tener otros sustituyentes. Además, el grupo alquenilo, alquinilo, o alcadienilo enlazado a un ligando tipo ciclopentadienilo pueden tener también sustituyentes. Por ejemplo, los grupos R⁴ y R⁵ del sustituyente -SiR⁴₂R⁵ pueden ser sustituidos también. Estos sustituyentes se seleccionan de los mismos grupos o restos químicos que pueden servir como ligandos (X³) y (X⁴) de los *ansa*-metalocenos. Así, cualquier sustituyente en R⁴, cualquier sustituyente en R⁵, cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido, cualquier sustituyente adicional en (X¹) o (X²), y (X³) y (X⁴) pueden ser independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de los grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo sulfuro, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio,

65

ES 2 356 362 T3

un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo anometálico, o un derivado sustituido de éstos, cualquiera de los cuales teniendo de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; siempre que estos grupos no terminen la actividad de la composición catalítica. Además, esta lista incluye sustituyentes que se pueden caracterizar en más de una de estas categorías tales como el bencilo. Esta lista también incluye hidrógeno, por lo tanto la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados que incluyen, pero no se limitan a, los tetrahidroindenilos, los tetrahidrofluorenilos y los octahidrofluorenilos.

Los ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado abajo, salvo que se indique lo contrario, R es independientemente: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de éstos; cualquier derivado sustituido de éstos, incluyendo pero no limitado a, un derivado haluro, alcóxido, o amida sustituido de éstos; cualquiera de los cuales teniendo de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También se incluyen en estos grupos cualquier análogo no sustituido, ramificado o lineal.

Los ejemplos de grupos alifáticos, en cada ocurrencia, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, un grupo cíclico, y los similares, e incluyen todos los análogos o derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, y lineares de los mismos, teniendo, en cada ocurrencia, de 1 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, los hidrocarburos, como por ejemplo las parafinas y los alquenos. Por ejemplo, los grupos alifáticos según se entienden aquí incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, tert-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, penteno, buteno, y los similares.

Los ejemplos de grupos aromáticos, en cada ocurrencia, incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antraceno y los similares, incluyendo derivados sustituidos de éstos, en cada ocurrencia teniendo de 6 a 25 carbonos. Los derivados sustituidos de los compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, toliilo, xililo, mesitilo y los similares, incluyendo cualquier derivado heteroatómico sustituido de éstos.

Los ejemplos de grupos cíclicos, en cada ocurrencia, incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tales como grupos fenilos, bicíclicos y similares, incluyendo derivados sustituidos de éstos, en cada ocurrencia teniendo de 3 a 20 átomos de carbono. Los grupos cíclicos heteroatómicos sustituidos tales como furanilo están incluidos aquí.

En cada ocurrencia, los grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, ejemplos de las cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos como: $-(CH_2)_m C_6 H_q R_{5-q}$ en donde m es un entero de 1 a 10, y q es un entero de 1 a 5, inclusive; $-(CH_2)_m C_6 H_q R_{11-q}$ en donde m es un número entero desde de la 1 a 10, y q es un número entero desde de la 1 a 11, inclusive; o $-(CH_2)_m C_6 H_q R_{9-q}$ en donde m es un entero de 1 a 10, y q es un entero de 1 a 9, inclusive. En cada ocurrencia y según lo definido arriba, R es independientemente: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de éstos; cualquiera derivado sustituido de éstos, incluyendo pero no limitado a, un derivado haluro, alcóxido, o amida sustituido de éstos; cualquiera de los cuales teniendo de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos alifáticos y cíclicos incluyen, pero no se limitan a: $-CH_2 C_6 H_5$; $-CH_2 C_6 H_4 F$; $-CH_2 C_6 H_4 Cl$; $-CH_2 C_6 H_4 Br$; $-CH_2 C_6 H_4 I$; $-CH_2 C_6 H_4 OMe$; $-CH_2 C_6 H_4 OEt$; $-CH_2 C_6 H_4 NH_2$; $-CH_2 C_6 H_4 NMe_2$; $-CH_2 C_6 H_4 NEt_2$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_5$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 F$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 Cl$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 Br$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 I$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 OMe$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 OEt$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 NH_2$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 NMe_2$; $-CH_2 CH_2 C_6 H_4 NEt_2$, cualquier regioisómero de éstos, y cualquier derivado sustituido de éstos.

Ejemplos de haluros, en cada ocurrencia, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

En cada ocurrencia, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi (-OR), -OC(O)R, -OC(O)H, -OSiR₃, -OPR₂, -OAlR₂, y similares, incluyendo derivados sustituidos de éstos, en donde R en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido teniendo de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos alcoxi o ariloxi (-OR) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituidos; y similares.

En cada ocurrencia, los grupos sulfuro son grupos que contienen sulfuro, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, -SR, -OSO₂R, -OSO₂OR, -SCN, -SO₂R, y similares, incluyendo derivados sustituidos de éstos, en donde R en cada ocurrencia pueden ser alquilo, cicloalquilo, aril, aralquilo, alquilo sustituido, aril sustituido o aralquilo sustituido teniendo de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NO₂, -N₃, y similares, incluyendo derivados sustituidos de éstos, en donde R en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, aril sustituido o aralquilo sustituido teniendo de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos de fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a, -PH₂, -PHR, -PR₂, -P(O)R₂, -P(O)₂, -P(O)(O)₂, y similares, incluyendo derivados sustituidos de éstos, en donde R en cada ocurrencia pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, aril sustituido, o aralquilo sustituido teniendo de 1 a 20 átomos de carbono.

ES 2 356 362 T3

En cada ocurrencia, los grupos arsénicos son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a, -AsHR, -AsR₂, - como -As(O)R₂, - como -As(O)₂, - como -As(O)(O)₂, y similares, incluyendo derivados sustituidos de estos, en donde R en cada ocurrencia pueden ser alquilo, cicloalquilo, aril, aralquilo, alquilo sustituido, aril sustituido, o aralquilo sustituido teniendo de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos carbono son grupos que contienen carbono que incluyen, pero no se limitan a, los grupos haluro de alquilos que comprenden a grupos alquilos haluro-sustituidos con 1 a 20 átomos de carbono, los grupos aralquilos con 1 a 20 átomos de carbono, -C(O)H, -C(O)R, -C(O)O, ciano, -C(NR)H, -C(NR)R, -C(NR)O, y similares, incluyendo derivados sustituidos de éstos, en donde R en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, aril, aralquilo, alquil sustituido, aril sustituido, o aralquilo sustituido teniendo de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que incluyen, pero no se limitan a, los grupos sililos, como a los grupos alquilsililos, grupos arilsililos, los grupos arilalquilsililos, los grupos siloxi, y similares, que en cada ocurrencia tienen desde 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos silicio incluyen a grupos trimetilsililos y del feniloctilsililos.

En cada ocurrencia, los grupos germanio son grupos que contienen germanio, que incluyen, pero no se limitan a, los grupos germilos, como grupos alquilgermilos, los grupos arilgermilos, los grupos arilalquilgermilos, los grupos germiloxi, y similares, que en cada ocurrencia tienen desde 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen, pero no se limitan a, grupos estannilos, como grupos alquilostannilos, grupos arilstannilos, grupos arilalquilostannilos, grupos stannoxi (o "stanniloxi"), y similares, que en cada ocurrencia tienen desde 1 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos de estaño incluyen, pero no se limitan a, los grupos estannoxi.

En cada ocurrencia, los grupos plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen, pero no se limitan a, los grupos del alquiloplomo, grupos del arilplomo, grupos del arilalquiloplomo, y similares, que en cada ocurrencia, tienen desde 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen, pero no se limitan a, -BR₂, -BRX, -BRX, en donde X es un grupo monoanionico tal como haluro, hidruro, alkóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, aril, aralquilo, alquilo sustituido, aril sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono.

En cada ocurrencia, los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio, que incluyen, pero no se limitan a, -AlR₂, -AlX₂, -AlRX, en donde X es un grupo monoanionico tal como haluro, hidruro, alkóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R en cada ocurrencia puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo sustituido, alquilo, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono.

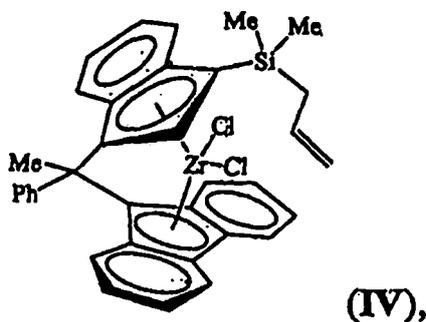
Ejemplos de grupos inorgánicos que pueden ser utilizados como sustituyentes para los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos, y los boratabencenos sustituidos, en cada ocurrencia, incluyen, pero no se limitan a, -SO₂X, -OAlX₂, -OSiX₃, -OPX₂, -SX, OSO₂X, -AsX₂, -As(O)X₂, -PX₂, y similares, en donde X es un grupo monoanionico tal como haluro, hidruro, amida, tiolato de alquilo alkóxido, y similares, y en donde cualquier alquilo, cicloalquilo, aril, aralquilo, alquil sustituido, aril sustituido, o el grupo aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos organometálicos que pueden ser utilizados como sustituyentes para los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, y fluorenilo sustituidos, en cada ocurrencia, incluyen, pero no se limitan a, los grupos del organoboro, los grupos del organoaluminio, los grupos del organogalio, los grupos del organosilicon, los grupos del organogermanio, los grupos del organotin, los grupos del organoplomo, los grupos del metal de organo-transición, y similares, teniendo desde 1 a 20 átomos de carbono.

En otro aspecto de esta invención, (X³) y (X⁴) son independientemente un grupo alifático, grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y de un grupo cíclico, de un grupo amido, de un grupo fosfuro, de un grupo alcóxido, de un grupo arilóxido, de un grupo organometálico, o de un derivado sustituido de éstos, cualquiera del cual tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; o un haluro. En otro aspecto, (X³) y (X⁴) son independientemente un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, o un haluro. En otro aspecto, (X³) y (X⁴) son independientemente el fluoruro, el cloruro, el bromuro, o el yoduro. En otro aspecto, (X³) y (X⁴) son cloruro.

Numerosos procesos para preparar compuestos de metaloceno que pueden ser empleados en esta invención han sido divulgados. Por ejemplo, los U.S. Patent No. 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.578, 5.705.579, 6.187.880, y 6.509.427 describen tales métodos, cada uno de los cuales es incorporado por la referencia adjunta, en su totalidad. Otros procesos para preparar los compuestos de metaloceno que se pueden emplear en esta invención se han divulgado en referencias por ejemplo: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Quim. 1998, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. J. Q. Org. 1998, 568, 87-112; cada uno de los cuales es incorporados por la referencia adjunta, en su

totalidad. Por ejemplo, el siguiente compuesto de ansa-metaloceno está preparado según Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Q. Org. 1998, 562, 153-181:

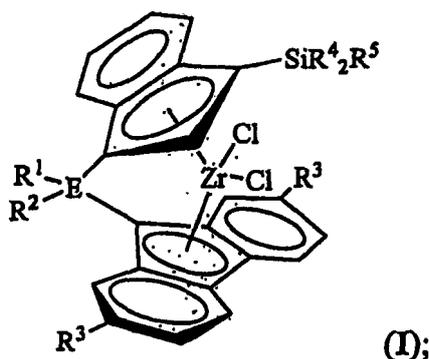


y los compuestos análogos se pueden preparar según un método análogo usando compuestos iniciales que serán entendidos fácilmente por alguien de competencias normales.

20

Los siguientes tratados describen también tales métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en la química Organometallic del titanio, de Zirconium, y del Hafnium, académico; New York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986; cada uno de los cuales es incorporado por la referencia adjunto, en su totalidad.

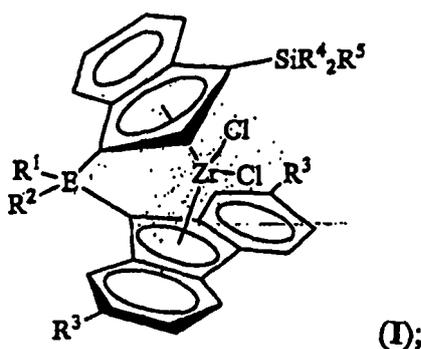
En otro aspecto de esta invención, los ejemplos del *ansa*-metaloceno que son útiles en la composición catalítica de esta invención incluyen un compuesto con la fórmula I:



45 en donde E es carbono, silicio, germanio, o estaño; R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tienen desde 1 a 12 átomos de carbono;

y R⁵ es un grupo alquenilo que tiene desde 3 a 12 átomos de carbono.

50 En otro aspecto, los ejemplos del *ansa*-metaloceno que son útiles en la composición catalítica de esta invención incluyen un compuesto con la fórmula I:



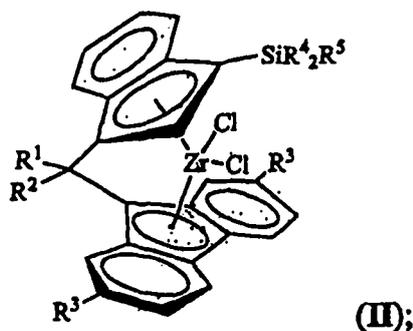
ES 2 356 362 T3

en donde E es carbono o silicio; R^1 , R^2 , y R^4 son independientemente metilo o fenilo; R^3 es H o t-butil; y R^5 es el octenil 2-propenil ($CH_2CH=CH_2$), 3-butenil ($CH_2CH_2CH=CH_2$), 4-pentenil ($CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 5-hexenil ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 6-heptenil ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 7-octenil ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 3 metil-3-butenil ($CH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$), o 4 metil-3-pentenil ($CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$).

5

En otro aspecto de esta invención, el *ansa*-metaloceno de la composición catalítica puede ser un compuesto con la fórmula:

10

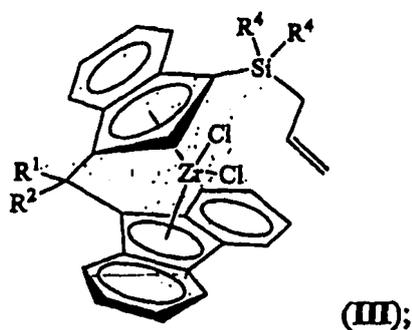


en donde R^1 y R^2 son independientemente metilo o fenilo; R^3 es H o t-butil; cada R^4 es independientemente metilo, etilo, propil, o butilo; y R^5 es 2-propenil ($CH_2CH=CH_2$), 3-butenil ($CH_2CH_2CH=CH_2$), o el 4-pentenil ($CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$).

25

En otro aspecto, el *ansa*-metaloceno de la composición catalítica puede estar compuesto con la fórmula:

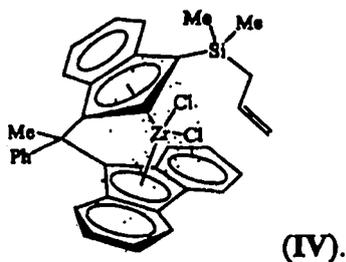
30



en donde R^1 y R^2 son independientemente metilo o fenilo; y cada R^4 es independientemente metilo, etilo, propil, o butilo. Típicamente, y en otro aspecto, el *ansa*-metaloceno de la composición catalítica puede ser un compuesto con la fórmula;

45

50



60

En otro aspecto de esta invención, el *ansa*-metaloceno de esta invención puede ser:

65

1-(η^5 -3-(2-propenildimetil)indenilo)-1-(η^5 -9-fluorenil)-1-feniletano zirconio dicloruro;

1-(η^5 -3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1-(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)-1-feniletano zirconio dicloruro;

ES 2 356 362 T3

1-(η^5 -3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1-(η^5 -9-fluorenil)-1-metiletano zirconio bicloruro;

1-(η^5 -3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1-(η^5 -2,7-di-t-butil-9-fluorenil)-1-metiletano zirconio dicloruro;

5 o alguna combinación de estas.

El compuesto de organoaluminio

10 En un aspecto, la actual invención proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto de ansa-metaloceno que contiene un resto pendiente insaturado unido a puente, un óxido sólido activador-soporte, y un compuesto del organoaluminio. Los compuestos del Organoaluminio que se pueden utilizar en esta invención incluyen, pero no se limitan para componer con la fórmula:

15
$$\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n},$$

en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es el alkóxido o el arilóxido, cualesquiera de los cuales que tienen desde 1 a 20 átomos de carbono, el haluro, o hidruro; y n es un número desde 20 de la 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^5) es un alquilo que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de los restos (X^5) incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propil, butílico, hexil, heptil, octil, y similares. En otro aspecto, los ejemplos de los restos (X^5) incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, isopropil, n-propil, n-butil, sec-butílicos, isobutílicos, 1 hexil, 2 hexil, 3 hexil, isohexil, heptil, octil, y los similares. En otro aspecto, (X^6) pueden estar independientemente el fluoruro, el cloruro, el bromuro, el metóxido, el etóxido, o el hidruro. En otro aspecto, (X^6) puede ser el cloruro.

En la fórmula $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$, n es un número del 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no se restringe para ser un número entero, por lo tanto esta fórmula incluye compuestos del sesquihaluro u otros compuestos de la 30 rama del organoaluminio.

Generalmente, los ejemplos de los compuestos del organoaluminio que se pueden utilizar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, los compuestos del trialquiloaluminio, los compuestos del haluro del dialquiloaluminio, los compuestos del alkóxido del dialquiloaluminio, los compuestos del hidruro del dialquiloaluminio, y las combinaciones de estos. Los ejemplos de los compuestos del organoaluminio que son útiles en esta invención incluyen, 35 pero no se limitan: trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido del dietilaluminum, hidruro del diisobutilaluminio, cloruro del dietilaluminio, o cualquier combinación de éstos.

En un aspecto, la presente invención comprende el precontacto del *ansa*-metaloceno con al menos un compuesto del organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes del contacto de esta 40 mezcla precontactada con el óxido sólido activador-soporte para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalítica está preparada de este modo, típicamente, aunque no necesariamente, una porción del compuesto del organoaluminio se agrega a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto del organoaluminio se agrega a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla de precontacto entra en contacto con el activador óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto del organoaluminio se puede utilizar para preparar el catalizador en el paso de precontacto o 45 postcontacto. Alternativamente, todos los componentes del catalizador pueden entrar en contacto en un solo paso.

Además, más de un compuesto de organoaluminio puede ser utilizado, ya sea en el paso de precontacto o post-contacto. Cuando un compuesto de organoaluminio es agregado en varios pasos, las cantidades de compuestos de organoaluminio divulgados en este documento incluyen la cantidad total de compuestos de organoaluminio utilizado 50 en las mezclas de precontacto y postcontacto, y cualquier otro compuesto de organoaluminio agregado a los reactores de polimerización. Por lo tanto, la cantidad total de compuestos de organoaluminio son divulgados, se trate, independientemente de si un solo compuesto de organoaluminio que sea utilizado, o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio son típicos compuestos de organoaluminio utilizados en esta invención. 55

El activador-soporte

60 En un aspecto, la actual invención comprende las composiciones catalíticas que comprenden un ácido activador-soporte, que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, y que es utilizado típicamente en combinación con un compuesto del organoaluminio. En otro aspecto, el activador-soporte comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptar; en donde el óxido sólido puede ser silica, alúmina, sílice-alumina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolytungstato, titanía, circonio, magnesio, boro, óxido de 65 zinc, óxidos mezclados de éstos, o mezclas; y en donde el anión electroceptor puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fluorofosfatos, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, substituyó el sulfonato, el sulfonato sin sustituir, o cualquier combinación de éstos.

El activador-soporte incluye el producto de contacto al menos de un compuesto de óxido sólido y al menos de una fuente del anión electroceptor. En un aspecto, el compuesto sólido del óxido comprende un óxido inorgánico. El óxido sólido se puede calcinar opcionalmente antes de entrar en contacto con la fuente del anión electroceptor. El producto del contacto se puede también calcinar o durante o después de que el compuesto de óxido sólido entre en contacto con con la fuente del anión electroceptor. En este aspecto, el compuesto sólido del óxido se puede calcinar o no. En otro aspecto, activador-soporte puede comprender el producto de contacto, al menos uno calcina el compuesto de óxido sólido y al menos una fuente del anión electroceptor.

El activador-soporte muestra una actividad mejorada en comparación al correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El activador-soporte tiene también las funciones como activador del catalizador con respecto al correspondiente óxido sólido no tratado. Mientras que no se prepone estar limitado por la teoría, se cree que el activador-soporte puede funcionar como un compuesto sólido de ionización del óxido debilitando el enlace del metal-ligando entre un ligando aniónico y el metal en el metaloceno. Sin embargo, el activador-soporte es un activador sin importar si se ioniza el metaloceno, abstrae un ligando aniónico para formar un par del ion, debilita el enlace del metal-ligando en el metaloceno, coordina simplemente a un ligando aniónico cuando entra en contacto con el activador-soporte, o cualquier otro mecanismo por las cuales la activación pueda ocurrir. Mientras que el activador-soporte activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar cocatalizadores de la composición catalítica. La función de la activación del activador-soporte es evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en su totalidad, con respecto a una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que activador-soporte puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto del organoaluminio, de aluminóxanes, de compuestos del organoboro, o de compuestos iónicos de ionización.

En un aspecto, el activador-soporte de esta invención comprende un material inorgánico de óxido sólido, un material óxido mezclado, o una combinación de los materiales inorgánicos de óxido, que son tratados químicamente con un componente electroceptor, y tratado opcionalmente con al menos otro ion de metal. Así, el óxido sólido de esta invención comprende los materiales del óxido tales como alúmina, "óxido mezclado" tales como sílice-alumina o sílicona-circonio o sílicona-titania, y las combinaciones y las mezclas de estos. Los compuestos mezclados del óxido de metal tales como sílice-alumina, con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, pueden hacer por co-gellation, impregnación o deposición química, y son comprendidos por esta invención.

En un aspecto de esta invención, activador-soporte comprende además un metal o un ion del metal tal como zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de éstos. Los ejemplos de activador-soporte que comprende además un metal o ion de metal incluye, pero no se limitan a, zinc-impregnado cloruro alúmina, zinc impregnado fluoruro alúmina, zinc-impregnado cloruro sílice-alumina, zinc-impregnado fluoruro sílice-alumina, zinc-impregnado alúmina sulfatado, o alguna combinación de éstos.

En otro aspecto, el activador-soporte de esta invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que muestra al ácido Lewis o comportamiento del ácido Brønsted. El óxido sólido químicamente tratado con un componente electroceptor, típicamente un anión electroceptor, para formar un activador-soporte. Mientras que no se prepone ser limitado por la declaración siguiente, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente electroceptor aumenta o realza la acidez del óxido. Así, el activador-soporte muestra la acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado. Un método para cuantificar la acidez del óxido en los materiales del óxido sólido químicamente tratado y no tratado es comparando las actividades de la polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas ácidas.

En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido inorgánico que comprende oxígeno y al menos un componente que comprenda el grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o comprende el oxígeno y de al menos un componente que comprende los componentes del lantanide o de la actinida. (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; and Bochmann; M. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999.) Generalmente, el óxido inorgánico comprende el oxígeno y al menos un componente que comprende el Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

Los ejemplos convenientes de los materiales de óxido sólido o compuestos que pueden ser utilizados en el óxido sólido químicamente tratado de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, el Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo los óxidos mezclados de estos, y demás combinaciones. Los ejemplos de los óxidos mezclados que pueden ser utilizados en activador-soporte de la presente invención se incluyen, pero no se limitan a, los óxidos mezclados de cualquier combinación del Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, y similares. Los ejemplos de los óxidos mezclados que se pueden utilizar en activador-soporte de la presente invención se incluyen, pero no se limitan a, sílice-alumina, sílicona-titania, sílicona-circonio, zeolitas, muchos minerales de la arcilla, no pillared las arcillas, el alúmina-titania, el alúmina-circonio, el aluminophosphate, y similares.

En un aspecto de esta invención, el material óxido sólido es químicamente tratado entrando en contacto con al menos un componente electroceptor, típicamente una fuente del anión electroceptor. Además, el material del óxido sólido es químicamente tratado opcionalmente con al menos un ion de metal con al menos otro ion de metal, que puede ser igual o diferente de algún componente de metal que constituya el material de óxido sólido, después, la calcinación

ES 2 356 362 T3

para formar un contenedor de metal o un óxido sólido de metal impregnado químicamente tratado. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente de anión electroceptor entran en contacto y se calcinan simultáneamente. El método por el cual el óxido es entrado en contacto con un componente electroceptor, típicamente sal o un ácido de un anión electroceptor, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Típicamente, después de cualquier método de contacto con, la mezcla del contacto del compuesto de óxido, anión de electroceptor, y opcionalmente el ion de metal es calcinado.

El componente electroceptor utilizado para tratar el óxido es cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted sobre el tratamiento de óxido sólido. En un aspecto, el componente electroceptor es un anión electroceptor derivado de las sales, un ácido, u otro compuesto como un compuesto orgánico volátil que pueda servir como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones de electroceptor incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, sulfonato sustituido, sulfonato no sustituido y los similares, incluyendo algunas mezclas y combinaciones. Adicionalmente, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones electroceptor que pueden ser empleados en la actual invención. En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido sulfatado, y en otro aspecto, el óxido químicamente tratado comprende alúmina sulfatada.

Cuando el componente electroceptor comprende una sal de un anión electroceptor, el counterion o el catión de esa sal puede ser cualquier catión que permita que la sal se revierta o se descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la conveniencia de la sal particular al servicio mientras que una fuente para el anión electroceptor incluye, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el solvente deseado, la carencia de la reactividad adversa del catión, los efectos de emparejado entre el catión y el anión, las características higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y los similares, y estabilidad termal del anión. Los ejemplos de cationes convenientes en la sal del anión electroceptor incluyen; pero no se limitan a, amonio, amonio del triálquilo, amonio del tetraálquilo, phosphonium del tetraálquilo, H⁺, [H(OEt)₂]⁺, y similares.

Además, las combinaciones de uno o más aniones electroceptor diferentes, en proporciones que varían, se pueden utilizar para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes electroceptor pueden entrar en contacto con el material del óxido simultáneamente o individualmente, y cualquier orden que produzca la acidez deseada del activador-soporte. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos de la fuente del anión electroceptor en dos o más pasos de contacto. Así, un ejemplo de tal proceso por el cual un activador-soporte sea preparado es como sigue: un compuesto sólido seleccionado de óxido, o la combinación de compuesto de óxido, entra en contacto con un primer compuesto de la fuente del anión electroceptor para formar una primera mezcla, esta primera mezcla entonces se calcina, la primera mezcla calcinada entonces se entra en contacto con un segundo compuesto de la fuente del anión electroceptor para formar una segunda mezcla, luego se calcina la segunda mezcla para formar un compuesto sólido tratado de óxido. En tal proceso, los primeros y segundos compuestos de la fuente del anión electroceptor son compuestos típicamente diversos, aunque pueden ser el mismo compuesto.

En un aspecto de la invención, el óxido sólido activador-soporte es producido por un proceso que comprende: 1) en contacto con un compuesto óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión electroceptor para formar una primera mezcla; y 2) que calcinan la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

En otro aspecto de esta invención, el activador-soporte de óxido sólido es producido por un el proceso que comprende: 1) entrar en contacto con al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto de la fuente del anión electroceptor para formar una primera mezcla; y 2) que calcinan la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada; 3) entrar en contacto con la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto de la fuente del anión electroceptor para formar una segunda mezcla; y 4) que se calcina la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido. Así, el óxido activador-soporte de óxido sólido se refiere a veces simplemente como compuesto sólido de óxido tratado.

Otro aspecto de esta invención produciendo o formando el activador-soporte de óxido sólido entrando en contacto con al menos un óxido sólido, con al menos un compuesto de la fuente del anión electroceptor, en donde al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de entrar en contacto con la fuente del anión electroceptor, en donde hay una ausencia substancial de aluminóxanos y de organoboratos.

En un aspecto de esta invención, una vez que se haya tratado y se haya secado el óxido sólido, puede ser calcinado posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado se conduce generalmente en una atmósfera ambiente o inerte, típicamente en una atmósfera ambiente seca, en una temperatura de 200°C a 900°C, y por una época de 1 minuto a 100 horas. En otro aspecto; la calcinación se conduce en una temperatura de 300°C a 800°C y en otro aspecto, la calcinación se conduce en una temperatura de 400°C a 700°C. En otro aspecto, la calcinación se conduce desde 1 hora a 50 horas, y en otro aspecto se conduce la calcinación, desde 3 horas a 20 horas. En inmóvil otro aspecto, calcinando se puede realizar desde 1 a 10 horas en una temperatura de 350°C a 550°C.

Además, cualquier tipo de ambiente conveniente se puede utilizar durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se conduce en una atmósfera que oxida, tal como aire. Alternativamente, una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como monóxido del hidrógeno o de carbono, puede ser utilizada.

ES 2 356 362 T3

En otro aspecto de la invención, el componente óxido sólido usado para preparar el óxido sólido químicamente tratado tiene un volumen por mayor que 0.1 cc/g. mayor. En otro aspecto, el componente óxido sólido tiene un volumen por mayor que 0.5 cc/g, y en otro aspecto, mayor que 1.0 cc/g.. En otro aspecto, el componente óxido sólido tiene un área superficial de 100 a 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente óxido sólido tiene un área superficial de 200 a 800 m²/g, y en otro aspecto, a 600 m²/g.

El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ión haluro o del ion del sulfato, o una combinación de aniones, y tratado opcionalmente con al menos un ion de metal, luego calcinado para proporcionar al activador-soporte bajo la forma de sólido de partículas. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente del sulfato, llamada un agente de sulfatación, una fuente del ion del cloruro, llamado un agente de cloruración, una fuente del ión de fluorita, llamado un agente de fluoración, o una combinación de éstos, y es calcinado para proporcionar el activador óxido sólido. En otro aspecto, el útil ácido activador-soporte incluye, pero no se limita: alumina bromurada; cloruro alumina; fluoruro alumina; alumina fosfatada; sílica-alumina bromurada, cloruro sílica-alumina; fluoruro sílica-alumina; sílica-alumina sulfatado; sílica-circonio bromurado, cloruro sílica-circonio; fluoruro sílica-circonio; sílica-circonio sulfatado; cloruro zinc-alumina, triflato tratado sílica-alumina, un yeso pillared tal como una montmorillonita pillared, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro y fosfato; alumina fosfatado, y opcionalmente tratado con fluoruro, cloruro o sulfato; alumina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratado con sulfato, fluoruro o cloruro u otra combinación de éstos. Además, cualquier activador-soporte se puede tratar opcionalmente al menos otro ion del metal, típicamente una sal o de un compuesto del metal, en donde el ion del metal puede ser igual o diferente que cualquier metal que componga el material óxido sólido.

En un aspecto de esta invención, el óxido tratado activador-soporte comprende un fluoruro de óxido sólido bajo la forma de sólido de partículas, así una fuente del ión de fluoruro es agregada al óxido por el tratamiento con un agente de fluoración. En otro aspecto, el ión de fluoruro se puede agregar al óxido formando una mezcla del óxido en un solvente conveniente tal como alcohol o agua, incluyendo, pero no se limita a, de uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y tensión de superficie baja. Los ejemplos de agentes de fluoración que se pueden utilizar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, el ácido fluorhídrico (HF), el fluoruro del amonio (NH₄F), el bifluoruro del amonio (NH₄HF₂), el tetrafluoroborato del amonio (NH₄BF₄), silicofluoride del amonio (hexafluorosilicate) ((NH₄)₂SiF₆), el hexafluorophosphato del amonio (NH₄PF₆), el ácido tetrafluoroboric (HBF₄), el hexafluorotitanato del amonio (NH₄)₂TiF₆, el hexafluorozirconato del amonio (NH₄)ZrF₆, los análogos de eso, y las combinaciones de eso. Por ejemplo, el bifluoruro NH₄HF₂ del amonio se puede utilizar como el agente de fluoración, debido a su disponibilidad de fácil empleo y disponibilidad.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido se puede tratar con un agente de fluoración durante el paso de calcinación. Cualquier agente de fluoración capaz a fondo de entrar en contacto con el óxido sólido durante el paso de calcinación puede ser utilizado. Por ejemplo, además de esos agentes de fluoración descritos previamente, los agentes de fluoración orgánicos volátiles pueden ser utilizados. Los ejemplos de los agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, los freons, perfluorohexane, perfluorobenceno, fluoromethane, trifluoroethanol, y las combinaciones de estos. El fluoruro gaseoso de hidrógeno o fluorine por sí mismo también pueden ser utilizados con el óxido sólido sea fluoruro durante la calcinación. Un método conveniente de entrar en contacto con el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente del gas usada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

Semejantemente, en otro aspecto, de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido de cloruro bajo la forma de sólido de partículas, así una fuente del ion del cloruro es agregada al óxido por el tratamiento con un agente de cloruración. El ion del cloruro se puede agregar al óxido formando una mezcla del óxido en un solvente conveniente. En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido se puede tratar con un agente de cloruración durante el paso de calcinación. Algún agente capaz de cloruración de servir como fuente del cloruro y entrar en contacto con el óxido durante el paso de calcinación, puede ser utilizado. Por ejemplo, los agentes de cloruración orgánicos volátiles pueden ser utilizados. Los ejemplos de los agentes de cloruración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, ciertos freons, perclorobenceno, clorometano, diclorometane, cloroformo, tetracloruro del carbono, tricloroetanol, o ninguna combinación de éstos. El cloruro gaseoso de hidrógeno o la clorina en sí mismo se puede también utilizar con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de entrar en contacto con el óxido con el agente de cloruración es vaporizar un agente de cloruración en una corriente del gas usada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

Cuando activador-soporte comprende un óxido sólido químicamente tratado que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroceptor, el anión electroceptor puede ser agregado típicamente al óxido sólido en una cantidad el 1 % mayor que en peso del óxido sólido. En otro aspecto anión electroceptor se puede agregar al óxido sólido en una cantidad el 2% mayor que en peso del óxido sólido, el 3% mayor que en peso del óxido sólido, el 5% mayor que en peso de el óxido sólido, o el 7% mayor que en peso de el óxido sólido:

En un aspecto, la cantidad de ión electroceptor, ion por ejemplo ion fluoruro o del cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido es generalmente desde el 2 al 50% por peso, donde los el porcentaje del peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alumina, antes de calcinar. En otro aspecto, la cantidad de ión electroceptor, por ejemplo del ion fluoruro o del cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido es desde el 3 al 25% por peso, y en otro aspecto, desde del 4 al 20% por peso. Cuando el ion haluro es utilizado como el anión electroceptor, se utiliza en cantidad suficiente para depositar, después de calcinar, a partir el ion haluro de 0.1% a del 50% por peso concerniente

ES 2 356 362 T3

al peso del óxido sólido. En otro aspecto, el haluro es utilizado en una cantidad suficiente para depositar, después de calcinar, a partir el ion haluro del 0.5% a del 40% por peso concerniente al peso del óxido sólido, o a partir del ion haluro del 1% al 30% por peso del óxido sólido. Si el ion del fluoruro o del cloruro se agrega durante la calcinación, por ejemplo cuando está calcinado en presencia de CCl_4 , no es típico o solo niveles del rastro, del ion fluoruro o del ion del cloruro en el óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con el haluro, el óxido de haluro puede ser secado por cualquier método sabido en la filtración del arte incluyendo, pero no limitado a, de la succión seguida por la evaporación, secándose al vacío, la sequedad de aerosol, y también es posible iniciar el inmediatamente paso de calcinación sin secar el óxido sólido impregnado.

El sílice-alumina usado para preparar el sílice-alumina tratada puede tener un volumen pore 0.5 cc/g mayor: En un aspecto, el volumen pore puede ser 0.8 cc/g mayor, y en otro aspecto, el volumen pore puede ser 1.0 cc/g. mayor. Además, la sílice-alumina puede tener un área superficial 100 m^2/g . mayor. En un aspecto, el área superficial es 250 m^2/g mayor, y en otro aspecto, el área superficial puede, ser 350 m^2/g . mayor. Generalmente, la sílice-alumina de esta invención tiene un contenido del alúmina a partir del 5 hasta el 95%. En un aspecto, el contenido del alúmina del silicualumina puede ser a partir el 5 al 50%, y en otro aspecto, el contenido del alúmina del sílice-alumina puede ser a partir alúmina de la 8% a del 30% por peso.

El óxido sólido sulfatado comprende el sulfato y un componente de óxido sólido tales como el alúmina o sílice-alumina, bajo la forma de sólido de partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado es tratado con un ion de metal como el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende el sulfato y la alúmina. En un aspecto de esta invención, la alúmina sulfatada es formada por un proceso en donde la alúmina es tratada con una fuente del sulfato, incluyendo por ejemplo, pero no limitado al ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio, sulfato de zinc, sulfato de aluminio, sulfato del níquel o sulfato de cobre. En un aspecto, este proceso puede ser realizado formando una mezcla de alúmina en un solvente conveniente tal como alcohol o agua, en los cuales la concentración deseada del agente de sulfatación se ha agregado. Los solventes orgánicos convenientes incluyen, pero no se limitan a, de uno a tres alcoholes del carbono debido a su volatilidad y tensión de superficie baja.

En este aspecto, la cantidad de sulfato, el ion presente antes de calcinar es generalmente a partir de 1% a 50% por peso, a partir de 2% a 30% por peso, de 5% a 25% por peso, donde el porcentaje del peso se basan en el peso del óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con el sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por cualquier método sabido en la filtración del arte incluyendo, pero no limitado a, de la succión seguida por la evaporación, secándose al vacío, de la sequedad de aerosol, y de similares, aunque es también posible iniciar el paso de calcinación inmediatamente.

Adicionalmente, a ser tratado con un componente electroceptor tal como ion de haluro o del sulfato, el óxido inorgánico sólido de esta invención se puede tratar opcionalmente con una fuente del metal, incluyendo las sales del metal o los compuestos de metal-containing. En un aspecto de la invención, estos compuestos pueden ser agregados o impregnados sobre el óxido sólido en forma de la solución, y convertir posteriormente en el metal apoyado sobre la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender un metal que comprende el zinc, el níquel, el vanadio, la pestaño, el cobre, el galio, la estaño, el tungsteno, el molibdeno, o una combinación de éstos. Por ejemplo, el zinc puede ser utilizado para impregnar el óxido sólido porque proporciona buena actividad del catalizador y bajo costo. El óxido sólido se puede tratar con las sales del metal o los compuestos el metal-containing antes, después de, o a la vez que el óxido sólido se trata con el anión electroceptor.

Además, de cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal puede ser utilizado. El método por el cual el óxido entra en contacto con una fuente del metal, típicamente una sal o compuesto el metal-containing, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y los similares. Después de cualquier método que entra en contacto con, la mezcla entrada en contacto con el compuesto del óxido, anión electroceptor, y el ion del metal es calcinado típicamente. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente del anión electroceptor, y la sal del metal o el compuesto el metal-containing entran en contacto se calcinan simultáneamente.

En otro aspecto, el *compuesto ansa-metaloceno* puede entrar en contacto con un monómero del olefina y un cocatalizador del organoaluminio por un primer período del tiempo antes de entrar en contacto con esta mezcla con el ácido activador-soporte. Una vez que la mezcla precontactada del metaloceno, monómero, cocatalizador del organoaluminio entra en contacto con el activador-soporte ácido, la composición que comprende el ácido activador-soporte se llama mezcla de "postcontacto". La mezcla postcontactada puede ser permitida para permanecer en contacto adicional por un segundo período del tiempo antes de la carga en el reactor en el cual el proceso de la polimerización será realizado.

Varios procesos para preparar el óxido sólido activador-soporte que se puede emplear en esta invención, han sido divulgados. Por ejemplo, la US Patent No. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, y 6.548.441, describen tales métodos, que es incorporada por la referencia adjunto, en su totalidad. *Ion-Cambiable Activador-soporte y Activador-soporte mineral en niveles.*

En un aspecto de esta invención, activador-soporte utilizado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta invención puede comprender un ion-cambiable activador-soporte, incluyendo pero no limitado al silicato y los compuestos o los minerales de aluminosilicate, con las estructuras en niveles o no, y cualquier combinación de éstos. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicates ion-cambiables, en niveles por ejemplo pillared de arcillas se

ES 2 356 362 T3

pueden utilizar como activador-soporte. Cuando el ácidos activador-soporte comprende un ion-cambiable activador-soporte, él puede ser tratado opcionalmente con al menos un anión electroceptor tal como los divulgados adjunto, aunque el ion-cambiable activador-soporte típicamente no se trata con un anión electroceptor.

5 En un aspecto, activador-soporte de esta invención puede comprender los minerales de la arcilla que tienen cationes cambiables y las capas capaces de ampliarse. El mineral típico de la arcilla activador-soporte incluye, pero no se limita a, los aluminosilicates ion-cambiables, por niveles por ejemplo pillared de arcilla. Aunque se utiliza el término “soporte”, no significa que sea interpretado como componente inerte de la composición catalítica, sino debe ser considerado una parte activa de la composición catalítica, porque su íntima asociación con los componentes catalizadores del *ansa-metaloceno* y del organoaluminio. Mientras que no se propone ser limitado por la teoría, se cree que el ion
10 cambiable activador-soporte sirve como reactivo insoluble que reacciona con *componentes del ansa-metaloceno* y del organoaluminio para formar una composición catalítica utilizada para producir polímeros.

15 En un aspecto, los materiales de la arcilla de esta invención comprenden los materiales en su estado natural o que ha sido tratada con los iones por humedecimiento, intercambio de ion, o pillaring. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención comprende las arcillas que han intercambiado iones con cationes grandes, incluyendo los cationes polinucleares, altamente cargados del complejo del metal. Sin embargo, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención también comprende las arcillas incluyendo las cuales ha estado intercambiado iones con sales simples, pero no limitado a, las sales del Al(III), el Fe(II), el Fe(III) y el Zn(II) con los ligandos tales
20 como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrato.

25 En un aspecto, activador-soporte de arcilla de esta invención comprende arcillas pillared. El término las arcillas pillared se utiliza referir a los materiales de la arcilla que han intercambiado iones con grandes, típicamente polinucleares, cationes altamente cargados del complejo del metal. Los ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, los iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polyoxometallates, y otros iones grandes. Así, el término pillaring refiere a una reacción simple del intercambio en la cual los cationes cambiables de un material de la arcilla se substituyan por los iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin.

30 Estos cationes poliméricos son inmovilizados con arcilla entre capas y cuando es calcinado se convierte en pillars de óxido de metal, soportando efectivamente las capas de arcilla como las estructuras de las columnas. Así, una vez que la arcilla se seque y se calcine para producir los pilares de soporte entre las capas de la arcilla, se mantiene la estructura ampliada del enrejado y se realiza la porosidad. Los poros que resultan pueden variar de forma y tamaño en función del material pillaring y del material de la arcilla de la primariamente usada. Los ejemplos de las arcillas pillaring y pillared se encuentran en: T.J. Pinnavaia, ciencia 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, química del Intercalation, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, prensa académica, inc., (1972); US Patent. N°
35 4.452.910; US Patent N°. 5.376.611; y US Patent N. 4.060.480; que se incorpora adjunto en su totalidad.

40 El proceso pillaring utiliza los minerales de la arcilla que tienen cationes cambiables y capas capaces de ampliarse. Cualquiera pillared de arcilla que puede mejorar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente invención puede ser utilizada. Por lo tanto, los minerales convenientes de la arcilla pillaring incluyen, pero no se limitan: allophanes; smectites, dioctahedral (Al) y tri-octaédricos (magnesio) y derivados de eso por ejemplo los montmorillonites (bentonitas), los nontronites, los hectorites, o los laponites; halloysites; vermiculites; mica; fluoromicas; clorinas; arcillas de la mezcladas en capas; las arcillas fiberosas que incluyen pero no limitadas a los sepiolites, a los attapulgitas, y a los palygorskites; una arcilla serpentina; illite; laponite; saponite; o cualquier combinación de
45 éstos. En un aspecto, arcilla pillared activador-soporte comprende la bentonita o el montmorillonite. El componente de principal de la bentonita es montmorillonite.

50 La arcilla pillared puede ser pretratado en la presente invención. Por ejemplo, en una incorporación, una bentonita pillared fue pretratada secándose en 300°C bajo atmósfera inerte, normalmente nitrógeno seco, por 3 horas, antes de ser agregada al reactor de la polimerización. Este ejemplo de un pretratamiento no está limitando, puesto que los pasos de precalentamiento como estos puede realizarse en muchas temperaturas y horarios, incluyendo una combinación de temperatura y pasos de tiempo, todos los cuales están comprendidos en esta invención.

55 El ion intercambiable activador-soporte como la arcilla pillared usada para preparar las composiciones catalíticas de esta invención se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero no se limita a, las zeolitas, óxidos inorgánicos, no aplicó óxidos de fosfato inorgánicos, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte característicos que se pueden utilizar en este sentido incluyen, pero no se limitan a, sílice-alumina, alúmina, titania, circonio, magnesia, boria, no fluoruro el alúmina, no silated el alúmina, toria, aluminophosphate, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, no aplicaron capa de fosfato la sílice, no aplicaron capa de fosfato el alúmina, silicatitania, sílice coprecipitada/titania, alúmina de fluoruro/silicated, y ninguna combinación o mezcla de estos.
60

65 La cantidad de *compuesto ansa-metaloceno* en relación al ion intercambiable activador-soporte utilizado para preparar la composición catalítica de esta invención es generalmente de 0.1% a 15% del *complejo del ansa-metaloceno*, basado en el peso del componente de activador-soporte (no basado en la mezcla final de metaloceno-arcilla). También fue encontrado de 1% a 10% de *ansa-metaloceno* que trabaja bien para producir un catalizador que funciona en las actividades deseadas.

ES 2 356 362 T3

La mezcla de *ansa-metaloceno* y la arcilla activador-soporte pueden entrar en contacto y mezclar para cualquier lapso de tiempo para permitir el contacto entre *ansa-metaloceno* y activador-soporte. La suficiente deposición del componente del metaloceno en la arcilla puede ser alcanzada sin el calentamiento de una mezcla de arcilla y complejo de metalocenos. Por ejemplo, el *compuesto ansa-metaloceno* y el material de arcilla se mezclan simplemente desde una temperatura ambiente hasta 93.3°C (200°F) para alcanzar la deposición del *ansa-metaloceno* en la arcilla activador-soporte. En otro aspecto, el compuesto *ansa-metaloceno* y el material de la arcilla se mezclan desde 37.8°C (100°F) a 82.2°C (180°F) para alcanzar la deposición del *ansa-metaloceno* en la arcilla activador-soporte.

En otro aspecto, la presente invención comprende las composiciones catalíticas que comprenden un activador-soporte ácido, que puede comprender un mineral en capas. El término "mineral en capas" se utiliza adjunto para describir los materiales tales como minerales de la arcilla, arcillas pillared, arcillas ion intercambiables, arcilla exfoliada gelificada en otra matriz del óxido, mezcla de minerales en capas o diluidos con otros materiales, y similares, o cualquier combinación de éstos. Cuando el activador-soporte ácido comprende un mineral en capas, puede ser tratado opcionalmente con al menos con un anión electroceptor tal como están divulgados adjunto, aunque el mineral en capas no se trata generalmente con un anión electroceptor. Por ejemplo, al menos un mineral de la arcilla se puede ser utilizado como activador-soporte.

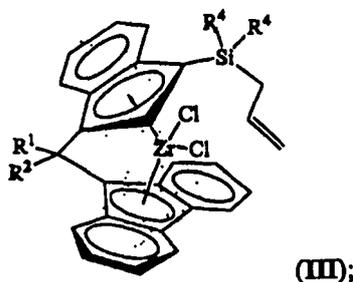
Los minerales de la arcilla incluyen generalmente el grande grupo cristales-finely, como una lámina de minerales en capas que se encuentran en naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y similares, y que constituyen una clase de minerales acuosos del silicato y de aluminosilicato con como una lámina de estructuras y áreas superficiales muy altas. Este término también se utiliza para describir los silicatos acuosos del magnesio con una estructura del phyllosilicate. Los ejemplos de los minerales de la arcilla que se pueden utilizar en esta invención incluyen, pero no se limitan a, los allophanes; smectites, both dioctahedral (Al) y tri-octaédrico (magnesio) y derivados de eso por ejemplo los montmorillonites (bentonitas), los nontronites, los hectorites, o los laponites; halloysites; vermiculites; mica; fluoromicas; cloritos; capas de arcilla mezcladas; las arcillas fiberosas que incluyen pero no limitadas a los sepiolites, a los attapulgites, y a los palygorskites; una arcilla serpentina; illite; laponite; saponite; o cualquier combinación de éstos. Muchos minerales comunes de la arcilla pertenecen a la caolinita, al montmorillonite, o a los grupos del illite de arcillas. Las arcillas de pillared se pueden también utilizar como activador-soporte de esta invención, según lo divulgado adjunto. Las reivindicaciones de pillared comprenden los minerales de la arcilla, generalmente del grupo smectite y de otros phyllosilicates además de los sepiolites y de los palygorskites, que ha sido ion intercambiado por grandes, los cationes generalmente polinucleares, altamente cargados del complejo del metal.

En un aspecto de esta invención, cuando se utilizan los minerales en capas como activador-soporte o los activadores del metaloceno, los minerales en capas se calinan típicamente antes de su uso como activadores. Las temperaturas típicas de la calcinación pueden extenderse de 100°C a 700°C, de 150°C a 500°C, o de 200°C a 400°C.

No-Limitación de los ejemplos de la composición catalítica

Los ejemplos de la composición catalítica de esta invención incluyen, pero no se limitan a lo siguiente. En un aspecto, la composición catalítica puede comprender, o puede comprender el producto del contacto de, a menos un *ansa-metaloceno*, al menos un organoaluminio compuesto, y a menos un activador-soporte, en donde:

a) *ansa-metaloceno* comprende:



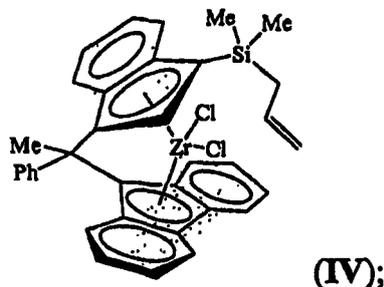
b) en donde R₁ y R₂ son independientemente metilo o fenilo; y cada R₄ es independientemente metilo, etilo, propil, o butilo;

b) el organoaluminio comprende triethylaluminum, triisobutylaluminum, o una combinación de éstos; y

c) activador-soporte comprende un óxido sólido sulfatado o fluoruro.

En otro aspecto, esta invención proporciona una composición catalítica que comprende el producto del contacto de al menos un *ansa-metaloceno*, al menos un organoaluminio compuesto, y al menos uno activador-soporte, en donde:

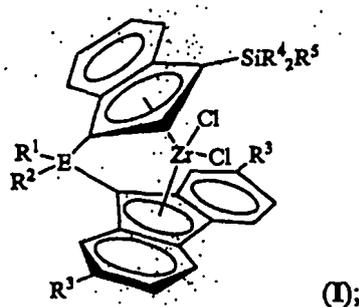
a) *ansa-metaloceno* comprende:



b) el organoaluminio comprende trietilaluminum, triisobutilaluminum, o una combinación de éstos; y

c) activador-soporte comprende fluoruro el sílice-alumina.

En otro aspecto, esta invención proporciona una composición catalítica que comprende al menos metaloceno de precontacto, al menos un compuesto del organoaluminio de precontacto, al menos una olefina de precontacto, y al menos uno ácido postcontacto activador-soporte, en donde: precontacto el metaloceno tiene la fórmula general I:



en donde E es carbono, silicio, germanio, o estaño; R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo teniendo desde 1 a 12 átomos de carbono; y R⁵ es un grupo alquénilo que tiene desde 3 a 12 átomos de carbono; el compuesto de precontacto de organoaluminio triisobutil aluminum o trietil aluminum; olefina de precontacto es etileno o 1 hexene; y ácido postcontacto activador-soporte comprende alúmina que se ha tratado con el ion del sulfato, el ion del cloruro, o el ión de fluorita; sílice-alumina que se ha tratado con el ión de fluorita, o cualquier combinación de éstos.

El Aluminoxarie opcional Cocatalizador

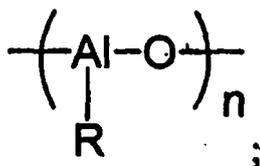
En un aspecto; la presente invención proporciona una composición catalítica *compuesto ansa-metaloceno* que contiene un moiety no saturado pendiente, activador-soporte, y un compuesto del organoaluminio, según lo divulgado adjunto. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalítica que comprende un cocatalizador opcional de aluminoxane en adición a estos componentes. En otro aspecto, la presente invención proporciona la composición catalítica *compuesto ansa-metaloceno* que contiene un moiety no saturado pedant, un cocatalizador de aluminoxane, un opcional activador-soporte, y un compuesto opcional del organoaluminio.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalítica compuesto *ansa-metaloceno* y un aluminoxane. En este aspecto, la composición catalítica no se requiere para comprender un ácido activador-soporte en donde activador-soporte comprende un óxido sólido químicamente tratado, y la composición catalítica no se requiere para comprender un compuesto del organoaluminio. Así, cualquiera compuesto del *ansa-metaloceno* divulgados adjunto se pueden combinar con los aluminoxanes (poly (los óxidos de aluminio del hidrocarbilo)) divulgado adjunto, o cualquier combinación de los aluminoxanes divulgados adjunto, para formar una composición catalítica de esta invención.

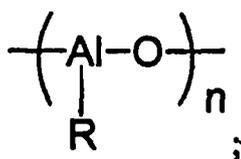
ES 2 356 362 T3

Aluminóxanes también se refieren a poly (los óxidos de aluminio del hidrocarbilo) u organoaluminóxanes. Los otros componentes del catalizador entran en contacto generalmente con el aluminóxane en un solvente saturado del compuesto del hidrocarburo, aunque cualquier solvente que sea substancialmente inerte a los reactivos, los intermedios, y los productos del paso de la activación pueden ser utilizados. La composición catalítica formada de este modo se puede recoger por los métodos conocidos en la práctica, incluyendo pero no limitados a la filtración, o la composición catalítica se puede introducir en el reactor de la polimerización sin ser aislado.

El compuesto de aluminóxane de esta invención es un compuesto de aluminio oligomeric, en donde el compuesto de aluminóxane puede comprender las estructuras, el cíclico, o las estructuras de jaula, o típicamente mezclas de los tres. Compuestos cíclicos de aluminóxane que tienen la fórmula:



en donde R es un linear o el alquilo ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero desde del 3 a 10 son comprendidos por esta invención. El (AlRO) resto de n mostrado aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminóxano linear. Así, aluminóxanos lineares que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo linear o ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero desde de la 1 a 50, también son comprendidos por esta invención.

Además, los aluminóxanes pueden también tener estructuras de jaula de la fórmula $Rt_{5m} + (Rb_{m+\infty} Al_{4m} O_{3m})$, en donde m es 4 y ∞ es $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$; en donde $n_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^1 representa a grupo alquilo terminal, y el R^b representa a grupo alquilo puente; en donde R es un alquilo linear o ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono.

Así, aluminóxanes que pueden servir como cocatalizadores opcionales en esta invención son generalmente representados por fórmulas tales como $(R-Al-o)_n$, $R(R-Al-o)_n AlR_2$, y similares, en donde el grupo R es típicamente un alquilo linear o ramificado C_1-C_6 tal como metílico, etil, propil, butílico, el pentil, o hexil en donde n representa típicamente un número entero desde de la 1 a 50. En una incorporación: los compuestos de aluminóxane de esta invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxane, etilaluminóxane, n-propilaluminóxane, ISO-propilaluminóxane, n-butilaluminóxane, t-butilaluminóxane, sec-butilaluminóxane, ISO-butilaluminóxane, 1-pentilaluminóxane, 2-pentilaluminóxane, el pentilaluminóxane 3, ISO-pentilaluminóxane, neopentilaluminóxane, o las combinaciones de estos.

Mientras que los organoaluminóxanes con diversos tipos de grupos de R son comprendidos por la presente invención, el aluminóxane metílico (MAO), el aluminóxane etil, o el aluminóxane isobutílico son cocatalizadores opcionales típicos usados en las composiciones catalíticas de esta invención. Estos aluminóxanes están preparados del trimetilaluminum, del trietilaluminum, o del triisobutilaluminum, respectivamente, y referidos a veces como poly (óxido de aluminio metílico), poly (óxido de aluminio etil), y poly (óxido de aluminio isobutílico), respectivamente. Está también dentro del alcance de la invención para utilizar un aluminóxane conjuntamente con un trialquiloaluminum, tal como divulgado en US Patent 4.794.096, que es incorporada por la referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxane $(R-Al-o)_n$ y $R(R-Al O)_n AlR_2$, y generalmente n es menos de 3. Sin embargo, dependiendo de cómo el organoaluminóxane está preparado, almacenado, y utilizado, el valor de n puede ser variable dentro de una sola muestra de aluminóxane, y tal combinación de organoaluminóxanes se comprende en los métodos y las composiciones de la presente invención.

En la preparación de la composición catalítica de esta invención que comprende un aluminóxane opcional, el cociente molar de aluminio en el aluminóxane al metaloceno en la composición es generalmente de 1:10a 100,000:1. En un otro aspecto, el cociente molar de aluminio en el aluminóxane al metaloceno en la composición es generalmente

ES 2 356 362 T3

de 5:1 a 15,000:1. La cantidad de aluminóxano opcional agregó a una zona de la polimerización a una cantidad dentro de una gama de 0.01 mg/l a 1000 mg/l, desde 0.1 mg/l a 100 mg/l, o desde 1 mg/l a 50 mg/l.

5 Organoaluminóxanos se puede preparar mediante varios procedimientos que son bien conocidos en la práctica.
6 Los ejemplos de las preparaciones del organoaluminóxano se divulgan en la US Patent No. 3.242.099 y 4.808.561,
7 cada uno de los cuales es incorporado por la referencia en su totalidad. Un ejemplo de cómo un aluminóxano puede
8 ser preparado es como sigue. Agua, que se disuelve en un solvente orgánico inerte, puede ser reaccionado: con un
9 compuesto alquilo de aluminio tal solvente orgánico inerte, puede reaccionar con un compuesto alquilo de aluminio
10 tal como AlR_3 para formar el compuesto deseado del organoaluminóxano. No se propone estar limitada por esta
11 declaración, se cree que este método sintético puede permitirse una mezcla $(\text{R-Al-O})_n$ de las especies lineares y
12 cíclicas de aluminóxano de n , que son comprendidas en esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos
13 pueden ser preparados reaccionando un compuesto alquilo de aluminio tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como
14 sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

15 *El Cocatalizador opcional de Organoboro*

16 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalítica que comprende el *compuesto ansa-*
17 *metaloceno* que contiene un resto insaturado pendiente, activador-soporte, y un compuesto del organoaluminio, según
18 lo divulgado adjunto. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalítica que comprende
19 un cocatalizador opcional de organoboro además de estos componentes. En otro aspecto, la presente invención pro-
20 porciona la composición catalítica del *compuesto ansa-metaloceno* que contiene un moiety no saturado pedant, un
21 cocatalizador del organoboro, un opcional activador-soporte, y un compuesto opcional del organoaluminio.

22 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalítica que comprende un *compuesto del*
23 *ansa-metaloceno* y un cocatalizador del organoboro. En este aspecto, la composición catalítica no se requiere para
24 comprender un ácido activador-soporte, en donde activador-soporte comprende un óxido sólido químicamente tratado,
25 y la composición catalítica no se requiere para comprender un compuesto del organoaluminio. Así, cualquiera de los
26 *compuestos del ansa-metaloceno* divulgados adjunto se pueden combinar con los cocatalizadores de los del organoboro
27 divulgados adjunto, o cualquier combinación de los cocatalizadores del organoboro divulgados adjunto, para formar
28 una composición catalítica de esta invención.

29 En un aspecto, el compuesto del organoboro comprende compuestos del boro, las sales del borato, o la combinación
30 neutrales de estos. Por ejemplo, los compuestos del organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto
31 del boro del fluoroorgano, un compuesto del borato del fluoroorgano, o una combinación de éstos. Cualquier compues-
32 to del boro del fluoroorgano o del borato del fluoroorgano conocido en la práctica puede ser utilizado. Los compuestos
33 del boro del fluoroorgano del término tienen su significado generalmente para referir a los compuestos neutrales de
34 la forma BY_3 . El compuesto del borato del fluoroorgano del término también tiene su significado generalmente para
35 referir a las sales monoanionico de un compuesto del boro del fluoroorgano de la forma $[\text{catión}] + [\text{BY}_4]^-$, donde Y
36 representa a grupo orgánico fluorado. Para la conveniencia, los compuestos del boro del fluoroorgano y del borato
37 del fluoroorgano son referidos generalmente en grupo por los compuestos del organoboro, o por cualquier nombre
38 mientras que el contexto lo requiera.

39 Los ejemplos de los compuestos del borato del fluoroorgano que se pueden utilizar como cocatalizadores en la
40 presente invención incluyen, pero no se limitan a, los boratos aril fluorados por ejemplo, *N,N*-borato de los tetrakis del
41 dimetilnilinium(pentafluorofenil), tetrakis del trifenilcarbenio(pentafluorofenil)borato, borato del tetrakis- del litio
42 (pentafluorofenil), *N,N*-borato de los tetrakis del dimetilnilinium [fenilo del bis 3.5 (trifluorometil)], borato de los
43 tetrakis del trifenilcarbenio [3,5-bis(trifluorometil)-fenilo], y como, incluyendo mezclas de estos. Los ejemplos de los
44 compuestos del boro del fluoroorgano que se pueden utilizar como cocatalizadores en la presente invención incluyen,
45 pero no se limitan a, boro de los tris (pentafluorofenil), boro de los tris [el fenilo 3,5-bis(trifluorometil)], y los similares,
46 incluyendo mezclas de estos.

47 Aunque no se prepone ser limitado por la teoría siguiente, estos ejemplos de los compuestos del borato del fluo-
48 roorgano y del boro del fluoroorgano, y los compuestos relacionados, son pensados para formar aniones “débilmen-
49 te coordinantes” cuando está combinado con los compuestos organometálicos, según lo divulgado en la US Patent
50 5.919.983, que es incorporada por la referencia en su totalidad.

51 Generalmente, cualquier cantidad de compuesto del organoboro se puede utilizar en esta invención. En un aspecto,
52 el cociente molar del compuesto del organoboro al compuesto del metaloceno en la composición es de 0.1:1 a 10:1.
53 Generalmente, la cantidad del boro del fluoroorgano o el compuesto del borato del fluoroorgano usado como cocata-
54 lizador para el metaloceno está en una gama desde de 0.5 moles a 10 moles de compuesto del boro por el mole del
55 compuesto del metalocenos. En un aspecto, la cantidad de compuesto del boro del fluoroorgano o del borato del fluo-
56 roorgano usado como cocatalizador por el metaloceno está en una gama desde de 0.8 moles a 5 moles de compuesto
57 del boro por el mole del compuesto del metaloceno.

58

ES 2 356 362 T3

El compuesto Cocatalizador iónico de ionización opcional

En un aspecto, la presente invención proporciona la composición catalítica que comprende un *compuesto ansa-metaloceno* que contiene un moiety no saturado pedant, activador-soporte, y un compuesto del organoaluminio, según lo divulgado adjunto. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de los catalizadores que comprende un compuesto cocatalizador iónico de ionización opcional además de estos otros componentes. En otro aspecto, la presente invención proporciona la composición catalítica que comprende un *compuesto ansa-metaloceno* que contiene un moiety no saturado pedant, un cocatalizador compuesto iónico de ionización, un opcional activador-soporte, y un compuesto opcional del organoaluminio. Los ejemplos de compuestos iónicos de ionización se divulgan en la US Patent números 5.576.259 y 5.807.938, que es incorporada por la referencia, en su totalidad.

Un compuesto iónico de ionización es un compuesto iónico que puede funcionar para realzar la actividad de la composición catalítica. Mientras que no es limitado por teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización puede ser capaz de reaccionar con el compuesto del metaloceno y de convertir el metaloceno en un compuesto catiónico de metalocenos. Nuevamente, aunque no se prepone ser limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización puede funcionar como un compuesto de ionización extrayendo totalmente o parcialmente un ligand aniónico, posiblemente a non- α 5-alcadienilo ligand tal como (X^3) o (X^4), de metalocenos. Sin embargo, el compuesto iónico de ionización es un activador sin importar si se ioniza el metaloceno, abstrae (X^3) o el ligand (X^4) en una manera en cuanto a forma al par del ion, debilita el enlace del metal (X^3) o del metal (X^4) en el metaloceno, coordina simplemente el (X^3) o el ligando (X^4), o cualquier otro mecanismo por las cuales la activación pueda ocurrir. Además, no es necesario que el compuesto iónico de ionización active el metaloceno solamente. La función de la activación del compuesto iónico de ionización es evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en su totalidad, según lo comparado al catalizador una composición que contiene la composición catalítica que no comprende ningún compuesto iónico de ionización.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizadores incluyen, pero no se limitan a, los compuestos siguientes tri(n-butyl) ammonium tetrakis(p-tolil)borato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(m-tolil)borato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(p-tolil)borato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(m-tolil)borato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinium tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)borato, tropilio tetrakis(p-tolil)borato, tropilio tetrakis(m-tolil)borato, tropilio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, tropilio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, tropilio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tropilio tetrakis(pentafluorofenil)borato, litio tetrakis(pentafluorofenil)borato, litio tetrakis(fenil)borato, litio tetrakis(p-tolil)borato, litio tetrakis(m-tolil)borato, litio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, litio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, litio tetrafluoroborato, sodio tetrakis(pentafluorofenil)borato, sodio tetrafenil borato, sodio tetrakis(p-tolil)borato, sodio tetrakis(m-tolil)borato, sodio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, sodio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, sodio tetrafluoroborato, potasio tetrakis(pentafluorofenil)borato, potasio tetrafenil borato, potasio tetrakis(p-tolil)borato, potasio tetrakis(m-tolil)borato, potasio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, potasio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, potasio tetrafluoroborato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(p-tolil)aluminato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(m-tolil)aluminato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, tri(n-butyl) ammonium tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(p-tolil)aluminato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(m-tolil)aluminato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, N,N-dimetilanilinium tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, tropilio tetrakis(p-tolil)aluminato, tropilio tetrakis(m-tolil)aluminato, tropilio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, tropilio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, tropilio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, litio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, litio tetrafenil aluminato, litio tetrakis(p-tolil)aluminato, litio tetrakis(m-tolil)aluminato, litio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, litio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, litio tetrafluoroaluminato, sodio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, sodio tetrafenil aluminato, sodio tetrakis(p-tolil)aluminato, sodio tetrakis(m-tolil)aluminato, sodio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, sodio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, sodio tetrafluoroaluminato, potasio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, potasio tetrafenil aluminato, potasio tetrakis(p-tolil)aluminato, potasio tetrakis(m-tolil)aluminato, potasio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, potasio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, potasio tetrafluoroaluminato. Sin embargo, el compuesto iónico de ionización no se limita en la presente invención.

El Monómero de Olefina

En un aspecto, la presente invención comprende una composición catalítica de la polimerización que comprende al compuesto del *ansa-metaloceno tightlybridged* que contiene una cadena con un olefina pedant unido al puente, un óxido sólido activador-soporte, y un compuesto del organoaluminio.

Los reactivos no saturados que son útiles en los procesos de polimerización con las composiciones catalíticas y los procesos de esta invención incluyen los compuestos del olefina que tienen desde 2 a 30 átomos de carbono por

ES 2 356 362 T3

la molécula y que tienen al menos un enlace doble de olefinas. Esta invención comprende procesos del homopolimerización usando un solo olefinas tal como etileno o propileno, así como reacciones de la copolimerización con al menos un compuesto de olefina. En un aspecto de la reacción de la copolimerización del etileno, los copolímeros del etileno comprenden una cantidad importante del etileno (>50 por ciento del mole) y una cantidad de menor importancia de por ciento <del mole del comonomero 50), aunque esto no es un requisito. Los comonomeros que pueden ser copolimerizados con etileno deben tener desde tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Acíclico, cíclico, policíclico, terminal (α), interno, linear, ramificado, sustituido, sin sustituir, funcionalizado, y olefinas no funcionalizada pueden ser empleados en esta invención. Por ejemplo, los compuestos no saturados típicos que se pueden polimerizar con los catalizadores de esta invención incluyen, pero no se limitan a, propilene, 1-butene, 2-butene, 3-metil-1-butene, isobutilene, 1-pentene, 2-pentene, 3-metil-1-pentene, 4-metil-1-pentene, 1-hexene, 2-hexene, 3-hexene, 3-etil-1-hexene, 1-heptene, 2-heptene, 3-heptene, los cuatro octanos normales, los cuatro nonenes normales, los cinco decenes normales, y las mezclas de dos o más de estos. Los olefinas cíclicos y bicíclicos, incluyendo pero no limitados al ciclopentene, ciclohexene, norbornilene, norbornadiene, y similares, se pueden también polimerizar como se describe anteriormente.

En un aspecto, cuando se desea un copolímero, el etileno del monómero puede estar copolimerizado con un comonomero. En otro aspecto, los ejemplos del comonomero incluyen, pero no se limitan a, propilene, 1 butene, 2-butene, 3 metilo 1 butene, el isobutileno, 1 pentene, el pentene 2, 3-metil-1-pentene, 4 metil-1-pentene, 1 hexene, 2 hexene, 3 hexene, 3 etil-1-hexene, 1-heptene, el heptene 2 el heptene, 3, los cuatro octenes normales, los cuatro nonenes normales, o los cinco decenes normales. En otro aspecto, el comonomero puede ser 1-butene, 1 pentene, 1 hexene, 1 octene, 1 decene, o estireno.

En un aspecto, la cantidad de comonomero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es generalmente desde comonomero de 0.01 a 10 por ciento del peso basado en el peso total del monómero y comonomero. En otro aspecto, la cantidad de comonomero introducida en una zona del reactor es desde comonomero de 0.01 a 5 por ciento del peso, y en otro aspecto, desde comonomero de 0.1 a 4 por ciento del peso basado en el peso total del monómero y comonomero. Alternativamente, una cantidad suficiente dar las concentraciones arriba por peso descritas, en el copolímero producido puede ser utilizada.

Mientras que no se preponer estar limitado por esta teoría, en caso que las olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas sean utilizadas como reactivos, se cree que el obstáculo steric puede impedir y/o retardar el proceso de la polimerización. Así, las porciones ramificadas o cíclicas de la olefina removida del enlace doble del carbono-carbono obstaculizaran la reacción de la manera que los mismos sustituyentes del olefina situaron más próximo al carbón-carbón que pudo el enlace doble. En un aspecto, al menos un reactivo de la composición catalítica de esta invención es el etileno, de manera que tampoco son polimerizaciones u homopolimerizaciones o copolimerizaciones con un diverso olefina acíclico, cíclico, terminal, interno, linear, ramificado, sustituido, o sin sustituir. Además, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden utilizar en la polimerización de los compuestos del diolefina, incluyendo pero no se limitan a, 1.3 butadieno, isoprene, el pentadiene 1.4, y el hexadiene 1.5.

Preparación de la composición catalítica

Esta invención comprende una composición y un método catalizador que comprenden el producto del contacto de *ansa-metaloceno*, un óxido sólido activador-soporte, y un compuesto del organoaluminio. En un aspecto de esta invención, *ansa-metaloceno* es precontacto con un monómero de olefinas, el monómero del olefina no se polimerizará necesariamente, y un cocatalizador del organoaluminio por un primer período del tiempo antes de entrar en contacto con la mezcla precontactada con el óxido sólido activador-soporte. En un aspecto, el primer período de la hora para el contacto, el tiempo del precontacto, entre *ansa-metaloceno*, el monómero de olefinas, y el cocatalizador de organoaluminio de la gama generalmente desde de 1 minuto a 24 horas, y desde 0.1 a 1 hora. Los tiempos de precontacto desde de 10 minutos a 30 minutos, generalmente.

Una vez que la mezcla precontactada del *ansa-metaloceno*, monómero del olefina, y el cocatalizador del organoaluminio entre en contacto con el activador óxido sólido, esta composición (comprendiendo el activador óxido sólido) es llamado mezcla postcontactada. Típicamente, la mezcla postcontactada puede ser permitido para permanecer en el contacto por un segundo período del tiempo, antes de iniciar el proceso de la polimerización. En un aspecto, los tiempos del postcontacto entre el óxido sólido activador-soporte y precontacto de la mezcla la gama típicamente desde del tiempo 1 minuto a 24 horas, y desde 0.1 a 1 hora es típica. Los tiempos de Postcontacto desde de 10 minutos a 30 minutos son también típicos.

En otro aspecto de esta invención, varios componentes catalizadores (por ejemplo, *ansa-metaloceno*, el activador-soporte, el cocatalizador del organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo no saturado) pueden entrar en contacto en el reactor de la polimerización simultáneamente mientras que está procediendo la reacción de la polimerización. Alternativamente, cualquiera dos o más de estos componentes del catalizador pueden ser precontactados en un recipiente antes de su entrar en la zona de la reacción. Este paso de precontacto puede ser un proceso continuo, en el que el producto de precontacto se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un stepwise o por lotes el proceso en el cual una precontacto producto se puede agregar para hacer una composición catalítica. Este paso de precontacto se puede llevar hacia fuera sobre un período a el cual pueda extenderse desde de algunos segundos tanto como varios

ES 2 356 362 T3

días, o más de largo. En este aspecto, el paso de precontacto continuo puede durar generalmente de 1 segundo a 1 hora. También en este aspecto, el paso de precontacto continuo puede durar típicamente desde 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

5 El proceso de precontacto se puede realizar alternativamente en pasos múltiples, más que un solo paso, en el cual las mezclas múltiples están preparadas, cada uno que comprende un diverso sistema de componentes del catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes del catalizador pueden entrar en contacto formando una primera mezcla, seguida entrando en contacto con la primera mezcla con al menos un otro componente del catalizador que forma una segunda mezcla, y así sucesivamente.

10 Los pasos de precontacto múltiples se pueden realizar en un solo recipiente o en recipientes múltiples. Además, los pasos de precontacto múltiples se pueden realizar en serie (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de éstos. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes del catalizador se puede formar en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente adicional del catalizador se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se coloca típicamente río abajo del primer recipiente.

15 En otro aspecto, uno o más de los componentes del catalizador se puede partir y utilizar en diversos tratamientos de precontacto. Por ejemplo, la parte de un componente del catalizador se puede alimentar en el A. el primer recipiente de precontacto para de precontacto con al menos un otro componente del catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente del catalizador se puede alimentar en un segundo recipiente de precontacto para al menos con otro componente del catalizador, o se puede alimentar directamente en el reactor, o una combinación de éstos. El precontacto se puede realizar en cualquier equipo conveniente, tal como tanques, tanques revueltos de la mezcla, varios dispositivos que se mezclan estáticos, un frasco, un recipiente de cualquier tipo, o cualquier combinación de éstos.

25 En un aspecto, por ejemplo, una composición catalítica de esta invención es preparada por 1-hexene que entra en contacto con, trietilaluminum, y un circonio *ansa*-metaloceno tal como 1-(5-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1 (5-9-fluorenilo)- el dicloruro del circonio 1-feniletano al menos 30 minutos, seguidos entrando en contacto con esto mezcla precontactada con un alúmina sulfatado activador-soporte al menos 10 minutos hasta una hora para formar el catalizador activo.

30 El paso de precontacto aumenta generalmente la productividad del polímero según lo comparado con la composición catalítica que está preparada sin este paso de precontacto. La composición mejorada del catalizador de la actividad de esta invención se puede utilizar para la homopolimerización del monómero de α -olefina tal como etileno o copolimerización de α -olefina y un comonómero. Sin embargo, ni un paso de precontacto ni un paso postcontacting se requiere para esta invención.

35 La mezcla postcontactada puede ser calentada en una temperatura y en una duración suficiente que permitir la absorción, la impregnación, o la interacción de mezcla precontactada y el óxido sólido activador-soporte, tales que una porción de los componentes del mezcla precontactada está inmovilizada, por absorción, o depositada sobre estos. Por ejemplo, la mezcla postcontactada puede ser calentado entre de -17.8°C (0°F) a 65.5°C (150°F). Las temperaturas entre 4.4°C (40°F) a 35°C (95°F) son típicas si la mezcla se calienta.

40 En un aspecto, el cociente molar del compuesto *ansa*-metaloceno al compuesto del organoaluminio puede ser desde de la 1: 1 a 1: 10.000. En otro aspecto, el cociente molar del compuesto del *ansa*-metaloceno al compuesto del organoaluminio puede ser desde de la 1: 1 a 1: 1.000, y en otro aspecto, desde de la 1: 1 a 1: 100. Estos cocientes molares reflejan el cociente de compuesto *ansa-metaloceno* a la cantidad total de compuesto del organoaluminio en mezcla precontactada y la mezcla postcontactada combinada.

45 Cuando un paso de precontacto es usado, generalmente, el cociente molar del monómero del olefina al compuesto del *ansa*-metaloceno en mezcla precontactada puede ser de 1:10 a 100,000:1, o de 10:1 a 1,000:1.

50 En otro aspecto de esta invención, el cociente del peso del activador óxido sólido al compuesto del organoaluminio puede extenderse de 1:5 a 1,000:1. En otro aspecto, el cociente del peso del activador óxido sólido al compuesto del organoaluminio puede ser de 1:3 a 100:1, y en otro aspecto, de 1:1 a 50:1.

55 En otro aspecto de esta invención, el cociente del peso del *ansa*-metaloceno al óxido sólido activador-soporte puede ser desde de la 1: 1 a 1: 1.000.000. Otro aspecto de esta invención es el cociente del peso del *ansa*-metaloceno al sólido el óxido activador-soporte que puede ser de 1:10 a 1:100,000, y en otro aspecto, de 1:20 a 1:1000.

60 Un aspecto de esta invención es que el aluminóxano no está requerido para formar la composición catalítica divulgada adjunto, una característica que permita costes de producción más bajos del polímero. Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención puede utilizar compuestos del organoaluminio de AIR3-type y activador-soporte en ausencia de aluminóxanos. Mientras que no se prepone ser limitado por la teoría, se cree que los compuestos del organoaluminio no activan probablemente el catalizador del metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.

65 Adicionalmente, no se requiere ningunos compuestos del borato o MgCl_2 costosos para formar la composición catalítica de esta invención, aunque el aluminóxano, los compuestos del borato, el MgCl_2 , o cualquier combinación de éstos se pueden utilizar opcionalmente en la composición catalítica de esta invención. Además, en un aspecto, los

ES 2 356 362 T3

cocatalizadores tales como aluminóxanos, los compuestos del organoboro, los compuestos iónicos de ionización, o cualquier combinación de éstos se pueden utilizar como cocatalizadores con el *ansa-metaloceno*, en la presencia o en ausencia del activador-soporte, y en la presencia o en ausencia de los compuestos del organoaluminio.

5 Así, en un aspecto, esta invención proporciona un proceso para producir una composición catalítica, comprendiendo: el entrar en contacto con *ansa-metaloceno*, un olefina, y un compuesto del organoaluminio por un primer período de tiempo para de formar una mezcla precontactada que comprende un *ansa-metaloceno* de precontacto, a el compuesto de precontacto de organoaluminio, y a olefina de precontacto; y el entrar en contacto con mezcla precontactada con activador-soporte y opcionalmente el compuesto adicional del organoaluminio por un segundo período de tiempo para formar una mezcla postcontactada que comprende a *ansa-metaloceno* de postcontacto, a el compuesto del organoaluminio de postcontacto, olefina de postcontacto, y un activador-soporte de postcontacto. En este aspecto, el *ansa-metaloceno* de precontacto puede comprender un compuesto con la fórmula $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde M^1 es titanio, circonio, o el hafnio; (X^1) y (X^2) están independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos, uno de (X^1) y (X^2) se substituye; al menos un sustituto de sustituido (X^1) o (X^2) comprende a grupo no saturado que tiene la fórmula $SiR^4_2R^5$, en donde cada R^4 es independencia al grupo hidrocarbilo o un grupo sustituido del hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; R^5 es un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, o un análogo sustituido de éstos que tiene desde 2 a 20 átomos de carbono; (X^1) y (X^2) son conectados por un grupo que tiende un puente sobre sustituido o sin sustituir que comprende un átomo enlazado a (X^1) y (X^2) , en donde el átomo es carbono, silicio, germanio, o estaño; y cualquier sustituto en R^4 , cualquier sustituto en R^5 , cualquier sustituto en el grupo que tiende un puente sobre sustituido, cualquier sustituto adicional encendido (X^1) o (X^2) , y (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, de un grupo oxígeno, de un grupo sulfuro, de un grupo nitrógeno, de un grupo fósforo, de un grupo arsénico, de un grupo carbono, de un grupo silicio, de un grupo germanio, de un grupo la estaño, de un grupo plomo, de un grupo boro, de un grupo aluminio, de un grupo inorgánico, de un grupo organometálico, o derivado sustituidos de éstos, cualquiera de el cual que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En un aspecto, la actividad catalítica del catalizador de esta invención es típicamente mayor o igual a 100 gramos de polietileno por gramo del óxido sólido químicamente tratado por la hora (gP/abreviado (gCTSO-hora)): En otro aspecto, el catalizador de esta invención se puede caracterizar por una actividad mayor o igual de gP/250 (gCTSO-hora), y en otro aspecto, una actividad mayor o igual de gP/500 (gCTSO-hora), en inmóvil otro aspecto, el catalizador de esta invención se puede caracterizar por una actividad mayor o igual de gP/1000 (gCTSO-hora), y en otro aspecto, una actividad mayor o igual de gP/2000 (gCTSO-hora). Esta actividad se mide bajo condiciones de la polimerización, usando el isobutano como diluyente, y con una temperatura de polimerización de 90°C, y una presión del etileno de la barra 37.92 (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente indicación de cualquier escala, cobertura u otras formas de residuos de fabricación de estas medidas.

Utilidad de la composición catalítica en los procesos de la polimerización

Las polimerizaciones que usan los catalizadores de esta invención se pueden realizar de cualquier manera conocida en la práctica. Tales procesos de la polimerización incluyen, pero no se limitan a las polimerizaciones de la mezcla, a las polimerizaciones de la fase de gas, a las polimerizaciones de la solución, y a similares, incluyendo combinaciones del multi-reactor de estos. Así, cualquier zona de la polimerización conocida en la práctica para producir polímeros etileno los polímeros puede ser utilizada. Por ejemplo, un reactor mezclado se puede utilizar para un proceso batch, o la reacción se puede realizar continuamente en un reactor loop o en un reactor de mezcla continua.

Después de la activación del catalizador, la composición catalítica es usada para homopolimerizar el etileno, o copolimerizar el etileno con un comonomero. En un aspecto, un método típico de la polimerización es un proceso de la polimerización de la mezcla (también conocido como el proceso de la forma de la partícula), que es conocido en la práctica y se divulga, por ejemplo en US Patent. 3.248.179, que es incorporada por la referencia en su totalidad. Otros métodos de la polimerización de la presente invención para los procesos de la mezcla emplean un reactor loop del tipo divulgado en la US Patent 3.248.179, y éstos utilizados en una pluralidad de reactores mezclados en serie, de paralelo, o de combinaciones de estos, en donde las condiciones de la reacción son diferentes en los diversos reactores, que también son incorporadas por la referencia en su totalidad.

En un aspecto, la temperatura de la polimerización para esta invención puede extenderse de 60°C a 280°C, y en otro aspecto, la temperatura de la reacción de la polimerización puede extenderse de 70°C a 110°C.

La reacción de la polimerización ocurre típicamente en una atmósfera inerte, es decir, atmósfera libre de oxígeno y bajo condiciones sustancialmente anhídrica, así, en ausencia del agua mientras la reacción comienza. Una atmósfera por lo tanto seca, inerte, por ejemplo, nitrógeno seco o argón seco, se emplea típicamente en el reactor de la polimerización.

La presión de la reacción de la polimerización puede ser cualquier presión que no termine la reacción de la polimerización, y conduzca típicamente en una presión más alta que las presiones del tratamiento previo. En un aspecto, las presiones de la polimerización puede ser desde presión atmosférica a 68.95 bar (1000 psig). En otro aspecto, las presiones de la polimerización pueden ser desde de 3.45 bar (50 psig) a 55.16 bar (800 psig). Además, el hidrógeno se puede utilizar en el proceso de la polimerización de esta invención para controlar el peso del polímero molecular.

ES 2 356 362 T3

Las polimerizaciones que usan los catalizadores de esta invención se pueden realizar de cualquier manera conocida en la práctica. Tales procesos que pueden polimerizar los monómeros en polímeros incluyen, pero no se limitan a las mezcla de polimerizaciones, polimerizaciones de la fase de gas, polimerizaciones de la solución, y las combinaciones del multi-reactor, cualquier zona de la polimerización conocida en el arte para producir olefina-contener los polímeros pueden ser utilizadas. Por ejemplo, un reactor mezclado puede ser utilizado en un proceso batch, o la reacción se puede realizar continuamente en un reactor del loop o en un reactor mezclado continuo. Típicamente, las polimerizaciones divulgadas se realizan usando un proceso de la polimerización de la mezcla en una zona de la reacción loop. Los diluyentes convenientes usados en la polimerización de la mezcla son conocidas en la práctica e incluyen los hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de la reacción. El término "diluyente" según lo utilizado en este acceso no significa necesariamente un material inerte, pues este término se significa para incluir los compuestos y las composiciones que pueden contribuir al proceso de la polimerización. Los ejemplos de los hidrocarburos que se pueden utilizar como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexane, isobutano, n-butano, propano, n-pentane, isopentane, neopentane, y n-hexane. Típicamente, el isobutano se utiliza como el diluyente en una polimerización de la mezcla. Los ejemplos de esta tecnología se encuentran en la US Patent No. 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280; y 5.597.892; que son incorporados por la referencia en su totalidad.

Para esta invención, el término reactor de polimerización incluye algún sistema reactor de polimerización o reactor de la polimerización conocido en la práctica capaz de polimerizar los monómeros del olefina para producir los homopolímeros o los copolímeros de la presente invención. Tales reactores pueden comprender los reactores de la mezcla, los reactores en fase gaseosa, los reactores de la solución, o cualquier combinación de éstos. Los reactores de la fase de gas pueden comprender los reactores de estrato fluidificado o los reactores tubulares. Los reactores de la mezcla pueden comprender loppes verticales o loops horizontales. Los reactores de la solución pueden comprender los reactores revueltos del tanque o de la autoclave.

Los reactores de la polimerización convenientes para la presente invención pueden comprender al menos sistema de alimentación de la materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador, al menos un sistema de reactor, al menos un sistema de la recuperación del polímero o cualquier combinación conveniente de estos. Los reactores convenientes para la presente invención pueden comprender una combinación de, un sistema del almacenaje del catalizador, un sistema de protuberancia, sistemas de un enfriamiento, un diluyente que recicla el sistema, o un sistema de control. Tales reactores pueden comprender despegue continuo y dirigir el reciclaje del catalizador, del diluyente, y del polímero. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, de un catalizador, y de un diluyente en un reactor de la polimerización y del retiro continuo de este reactor de una suspensión que comprende partículas del polímero y el diluyente.

Los sistemas del reactor de la polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo del reactor por el sistema o los sistemas múltiples del reactor que comprenden dos o más tipos de reactores funcionados en paralelo o en serie. Los sistemas múltiples del reactor pueden comprender los reactores conectados para realizar la polimerización, o los reactores que no están conectados. El polímero se puede polimerizar en un reactor bajo un sistema de condiciones, y entonces el polímero se puede transferir a un segundo reactor para la polimerización bajo diverso sistema de condiciones.

En un aspecto de la invención, el sistema del reactor de la polimerización puede comprender al menos un reactor de mezcla loop. Tales reactores son conocidos en la práctica y pueden comprender loops verticales u horizontales. Tales loops pueden comprender un solo loop o una serie de loops. Los reactores loop múltiples pueden comprender loops verticales y horizontales. La polimerización de la mezcla se puede realizar en un solvente orgánico que pueda dispersar el catalizador y el polímero. Los ejemplos de solventes convenientes incluyen el butano, el hexane, el ciclohexane, el octano, y el isobutano. El Monómero, el solvente, el catalizador y cualquier comonómero se alimentan continuamente a un reactor loop donde ocurre la polimerización. La polimerización puede ocurrir en las bajas temperaturas y las presiones. El reactor efluente puede destellar para remover la resina sólida.

En otro aspecto de esta invención, el reactor de la polimerización puede comprender al menos un reactor de la fase de gas. Tales sistemas pueden emplear un continua corriente de reciclaje que contiene unos o más monómeros completados un ciclo continuamente a través del estrato fluidificado en presencia del catalizador bajo condiciones de la polimerización. La corriente del reciclaje se puede retirar del estrato fluidificado y reciclar nuevamente dentro del reactor. Simultáneamente, el producto del polímero se puede retirar del reactor y el monómero nuevo o fresco se puede agregar para substituir el monómero polimerizado. Tales reactores de la fase de gas pueden comprender un proceso para la polimerización multi-step, en fase gaseosa de los olefinas, en los cuales las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas en fase gaseosa independientes de la polimerización mientras que alimentan un polímero catalizador que contiene formado en una primera zona de la polimerización a una segunda zona de la polimerización.

En otro aspecto de la invención, el reactor de la polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden hacer los polímeros por la iniciación del radical libre, o empleando los catalizadores usados típicamente para la polimerización de la coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde se agregan el monómero, los iniciadores, o los catalizadores frescos. El monómero se puede arrastrar en una corriente gaseosa inerte e introducir en una zona del reactor. Los iniciadores, los catalizadores, y/o los componentes de los catalizadores se pueden arrastrar en una corriente gaseosa e introducir en otra zona del reactor. Las corrientes del gas se entremezclan para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear apropiadamente para obtener condiciones óptimas de la reacción de la polimerización.

ES 2 356 362 T3

En otro aspecto de la invención, el reactor de la polimerización puede comprender un reactor de la polimerización de la solución. Durante la polimerización de la solución, el monómero se entra en contacto con la composición catalítica por medios de revolvimiento u otros convenientes. Un portador que comprende un monómero orgánico inerte del diluyente o del exceso puede ser empleado. Si se desea, el monómero puede ser entregado en la fase en que el vapor
5 entre en contacto con el producto catalítico de la reacción, en la presencia o la ausencia del material líquido. La zona de la polimerización se mantiene en las temperaturas y las presiones que darán lugar a la formación de una solución del polímero en un medio de la reacción. La agitación se puede emplear durante la polimerización para obtener un control de la temperatura y para mantener mezclas uniformes de la polimerización a través de la zona de la polimerización. Los medios adecuados se utilizan para disipar el calor exotérmico de la polimerización. La polimerización se puede
10 efectuar de de manera de batch, o de una manera continua. El reactor puede comprender una serie al menos de un separador que emplee presión alta y baja para separar el polímero deseado.

En otro de la invención, el sistema del reactor de la polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores separados de la polimerización interconectado por un dispositivo de la transferencia que permite transferir los polímeros resultando del primer reactor de la polimerización en el segundo reactor. Las condiciones deseadas de la polimerización en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero a partir de un reactor a los reactores subsecuentes para la polimerización continuada. Tales reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, los reactores múltiples loop, reactores múltiples del gas, una combinación de los reactores del loop y del gas, una combinación de los reactores de la autoclave o de los reactores de la solución con los reactores del gas o del loop, los reactores múltiples de la solución, o los reactores múltiples de la autoclave.
15

Después que los polímeros son producidos, pueden ser formados en varios artículos, incluyendo pero no ser limitados a contenedores de casa, los utensilios, los productos de la película, los tambores, los depósitos de gasolina, las pipas, los geomembranas, y los trazadores de líneas. Los varios procesos pueden formar estos artículos. Generalmente, los aditivos y los modificantes se agregan al polímero para proporcionar efectos deseados. Usando la invención descrita adjunto, los artículos se pueden producir probablemente en un costo más bajo, mientras que mantienen la mayoría o todas las características únicas de los polímeros producidos con los catalizadores de metallocenos.
20
25
30

Los polímeros del etileno preparados según esta invención

En un aspecto, el polímero del etileno producido con la composición catalítica de esta invención se puede caracterizar por los niveles inferiores de la cadena larga que ramificaban (LCB) que se observa típicamente al usar *ansa*-catalizadores del metalloceno sin un resto insaturado pendiente puente, o cuando es usados soportes como el activador-soportes sólidos del óxido de esta invención. Los cuadros 2 y 3 ilustran los varios aspectos del homopolímero de olefina producidos según esta invención.
35
40

Generalmente, la Figura 2 y 3 del logaritmo (M_w) para los polímeros preparados según los ejemplos y la tabla 1, e ilustra cómo se manifiestan los niveles reducidos de LCB. El cuadro 2 proporciona una comparación de los polímeros formado usando comprender del catalizador *ansa*-metalloceno sin el olefina pedant (compuesto A) contra comprender del catalizador *ansa*-metalloceno con olefinas puente pendiente entre dos el ligando tipo ciclopentadienilos (compuesto B). El cuadro 3 proporciona una comparación de los polímeros formado usando comprender del catalizador *ansa*-metalloceno con un olefina pendiente en el puente entre dos el ligando tipo ciclopentadienilos (compuesto B) contra comprender del catalizador *ansa*-metalloceno con un olefina pendiente en un ligando tipo ciclopentadienilo, específicamente, un ligand del indenilo (compuesto C).
45
50

Los polímeros lineares del polietileno se observan para seguir una relación de la ley de la energía entre su viscosidad cero shear, y su peso molecular del promedio del peso, MW , con una energía muy cerca de 3.4. Esta relación es demostrada por una línea recta con una cuesta de 3.4 cuando el logaritmo 0 se traza contra el logaritmo de MW . Desviaciones de este polímero lineal la línea está generalmente aceptada como siendo causado por la presencia de la ramificación de larga cadena (LCB). Janzen y Colby presentaron un modelo que predice la desviación prevista del diagrama lineal del logaritmo 0) contra logaritmo (M_w) para las frecuencias dadas de LCB en función del peso molecular del promedio del peso del polímero. Vea: ["Diagnosticando la ramificación de larga cadena en polyetililenes", J. Mol. Struct. 485-486, 569-584 (1999)], que es incorporada por la referencia, en su totalidad.
55

Líneas de las demostraciones de los cuadros 2 y 3 para el comportamiento previsto para los polímeros lineares y para los aumentos previstos en la viscosidad cero shear para las frecuencias de los carbones 1 LCB/106, de los carbones 1 LCB/105, y de los carbones 1 LCB/104 en función de M_w . Los puntos corresponden a las viscosidades cero shear según lo obtenido de los ajustes de los datos de la viscosidad del derretimiento a la ecuación de Carreau-Yasuda en función de MW obtenido de las medidas de la cromatografía de la tamaño-exclusión para los polímeros preparó acordar a esta invención y a sus ejemplos comparativos. La reducción en la cantidad de desviación de las viscosidades cero shear de la línea lineal del polímero para los polímeros según esta invención comparada sus ejemplos comparativos de .to indica los niveles inferiores de LCB para estos polímeros. Así, los ejemplos 1 y 4 exhiben el del más alto nivel de LCB de éstos demostrados en los cuadros 2 y 3, con el ejemplo inventivo 5 exhibiendo el nivel más bajo de LCB con respecto a los otros ejemplos.
60
65

ES 2 356 362 T3

Definiciones

Para definir más claramente los términos usados adjunto, se proporcionan las siguientes definiciones. El alcance de cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado por conflictos de referencia de la definición o del uso proporcionado adjunto, la definición o el uso proporciona controles.

El término “polímero” se utiliza adjunto para significar homopolímeros que comprenden el etileno y/o los copolímeros del etileno y de otro comonómero olefinaic. El “polímero” también se utiliza adjunto para significar los homopolímeros y los copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable divulgado adjunto.

El término “cocatalizador” se utiliza generalmente, adjunto para referir a los compuestos del organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalítica, pero no limitado a, los aluminóxanos, componentes de organoboro, o los compuestos iónicos de ionización, según lo divulgado. En un aspecto, los cocatalizadores pueden ser compuestos del organoaluminio del Al día fórmula $(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es el alcoxido o el ariloxido, cualesquiera de los cuales que hacen heno desde 1 a 20 átomos de carbono, el haluro, o el hidruro; y n es un número desde de la 1 a 3, inclusivo. El término cocatalizador se puede utilizar sin importar la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual el compuesto pueda funcionar.

El término “mezcla precontactada es utilizado para describir una primera mezcla de los componentes del catalizador que entran en contacto por un primer período de tiempo antes de la primera mezcla sea utilizada para formar una mezcla de “postcontacto” o segunda de los componentes del catalizador que entran en contacto con por un segundo período del tiempo. Típicamente, mezcla precontactada describe una mezcla del metaloceno, monómero del olefina, y el compuesto del organoaluminio, antes de que esta mezcla entre en contacto con el ácido activador-soporte y opcionalmente un compuesto del organoaluminio. Así, “precontacto” describe los componentes que se utilizan para entrar en contacto con cada otro, pero antes de entrar en contacto con los componentes en el segundo, postcontacto la mezcla. Por consiguiente, esta invención puede distinguir de vez en cuando entre un componente usado para preparar mezcla precontactada y ese componente después de que la mezcla haya estado preparada. Por ejemplo, según esta descripción, es posible el compuesto del organoaluminio de precontacto, una vez que entre en contacto con el metaloceno y el monómero del olefina, para haber reaccionado de la forma al menos un diverso compuesto químico, formulación, o la estructura del compuesto distinto del organoaluminio usado para preparar mezcla precontactada. En este caso, el compuesto del organoaluminio de precontacto o el componente se describe para comprender un compuesto del organoaluminio que fue utilizado para preparar la mezcla precontactada.

Semejantemente, el término mezcla de “postcontacto” es usado para describir una segunda mezcla de los componentes del catalizador que entran en contacto por un segundo período del tiempo, y un componente de el cual es “precontacto” o primera mezcla de los componentes del catalizador que fueron entrados en contacto con por un primer periodo del tiempo. Típicamente, el término mezcla de “postcontacto” se utiliza adjunto para describir la mezcla del metaloceno, monómero del olefina, compuesto del organoaluminio, y ácido activador-soporte, formado de entrar en contacto con mezcla precontactada de una porción de estos componentes con el cualquier componente adicional agregado para componer postcontacto. Generalmente, el componente adicional agregado para componer la mezcla postcontactada la mezcla es el activador óxido sólido, y puede incluir opcionalmente un compuesto del organoaluminio iguales o diferentes del compuesto del organoaluminio usado para preparar mezcla precontactada, según lo descrito adjunto. Por consiguiente, esta invención puede también distinguir de vez en cuando entre un componente usado para preparar la mezcla postcontacto y ese componente después de que la mezcla haya estado preparada.

El término *ansa-metaloceno* apretado-puente un puente sobre metaloceno describe un compuesto del metaloceno en el cual los dos (5 el cicloalcadienilo-tipo ligandos en la molécula es ligado por un moiety que tiende un puente sobre, en donde el acoplamiento más corto del moiety que tiende un puente sobre comprende un átomo. Así, la longitud del puente o de la cadena entre dos el ligando tipo ciclopentadienilos es un solo átomo, aunque se substituye este átomo que tiende un puente sobre, así, los metalocenos de esta invención son bis tendido un puente sobre ((5 cicloalcadienilo) - tipo compuestos, en donde (5 porciones del cicloalcadienilo incluyen ligandos del ciclopentadienilo, ligandos del indenilo, ligandos del fluorenilo, y los similares, incluyendo derivados sustituidos o análogos de ninguno de estos. Los sustituyentes posibles en estos ligandos incluyen el hidrógeno, por lo tanto los derivados sustituidos de la descripción “de eso en esta invención comprenden los ligandos parcialmente saturados tales como tetrahydroindenil, tetrahydrofluorenil, octahydrofluorenil, saturaron parcialmente indenilo, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido, y el gusto. En algunos contextos, el metaloceno se refiere simplemente como el “catalizador”, más o menos de la misma manera el término “cocatalizador” se utiliza adjunto referir al compuesto del organoaluminio.

Los términos “composición catalítica”, “mezcla del catalizador”, y los similares no dependen del producto real de la reacción de los componentes de las mezclas, de la naturaleza del sitio catalítico activo, o del sino de los cocatalizadores de aluminio, ansa-metaloceno, cualquier monómero del olefina usado para preparar a mezcla precontactada, o el activador óxido sólido después de combinar estos componentes. Por lo tanto, la composición catalítica de los términos, la mezcla del catalizador, y los similares incluyen las composiciones heterogéneas y las composiciones homogéneas.

ES 2 356 362 T3

El término “hidrocarbilo” se utiliza para especificar un grupo radical de hidrocarburo que incluya, pero no se limita al aril, al alquilo, al cicloalquilo, al alqueno, al cicloalqueno, al cicloalcadieno, al alquino, al aralquilo, al aralqueno, al aralquino, y al grupo, e incluye sustituido todo, sin sustituir, ramificado, linear, los derivados sustituidos heteroatom de eso.

5 El óxido sólido de los términos activador-soporte, ácido activador-soporte, activador-soporte, compuesto sólido tratado del óxido, o simplemente “activador”, y los similares se utilizan adjunto para indicar haber tratado, sólido, óxido inorgánico de la porosidad relativamente alta, que exhibe a Lewis ácido o comportamiento ácido de Brønsted, y que se ha tratado con un componente electroceptor, típicamente un anión, y se calcina que. El componente electroceptor es típicamente un compuesto retirada de electrones de la fuente del anión. Así, el compuesto sólido tratado del óxido comprende el producto calcinado del contacto al menos de un compuesto óxido sólido con al menos un compuesto de la fuente del anión electroceptor. Típicamente, activador-soporte o el “compuesto sólido tratado del óxido” comprende al menos uno que ioniza, compuesto sólido ácido del óxido. Los términos apoyan o activador-soporte no se utilizan implicar estos componentes son inertes, y este componente no se debe interpretar como componente inerte de la composición catalítica.

10 El término “arcilla” se utiliza adjunto para referir a ese componente de la composición catalítica, una porción substancial de la cual constituye un mineral de la arcilla o una mezcla de los minerales de la arcilla que han sido pretratados intercambiando los cationes, pillaring o mojado simplemente, que se pueden utilizar como activador-soporte en la composición catalítica descrita adjunto. El cocatalizador del compuesto y organometálico del metal de la transición reacciona con la arcilla activador-soporte para formar el catalizador activo mientras que no se prepone ser limitado por la declaración siguiente, el componente de la arcilla de la composición catalítica de esta invención funciona probablemente como activador-soporte para el compuesto del metal de la transición, así como un cocatalizador del punto de vista que está en contacto fisicoquímico íntimo con el componente del metal de la transición.

15 Según lo utilizado adjunto, el término colectivo “mineral de la arcilla” se utiliza adjunto para describir el grupo grande de fino-cristalino, hoja como los minerales de la arcilla que se encuentran en naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y los similares. Los minerales de la arcilla son una clase de los minerales acuosos del silicato y del aluminosilicato con hoja-como las estructuras y áreas superficiales muy altas. Este término también se utiliza para describir los silicatos acuosos del magnesio con una estructura del phyllosilicate. Muchos minerales comunes de la arcilla pertenecen a la caolinita, al montmorillonite, o a los grupos del illite de arcillas. Así, el término “mineral de la arcilla” no se utiliza adjunto para referir al suelo de grano fino que consiste en las partículas mineral, no no necesariamente los minerales de la arcilla, que son menos de 0.002 milímetros de tamaño.

20 El término “pillared la arcilla” se utiliza adjunto referir a un componente de la composición catalítica que comprende los minerales de la arcilla, típicamente del del grupo smectite y de otros phyllosilicates además de los sepiolites y de los palygorskites, que ha sido ion intercambiado por grande, los cationes típicamente polinucleares, altamente cargados del complejo del metal. Los ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, los iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polyoxometallates, y otros iones grandes. Así, el término pillaring refiere a una reacción simple del intercambio en la cual los cationes cambiables de un material de la arcilla se substituyan por los iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos entonces se inmovilizan dentro de las capas intermediarias de la arcilla y cuando está calcinado se convierten al óxido de metal “pilares”, con eficacia apoyando la arcilla acoda como columna-como las estructuras. Los ejemplos de pillaring y pillared las arcillas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, ciencia 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, química del Intercalation, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, prensa académica, inc., (1972); LOS US Patent. 4.452.910; US Patent. 5.376.611; y US Patent, 4.060.480; que se incorpora adjunto en su totalidad.

25 Aunque cualquier método, los dispositivos, y los materiales similares o el equivalente a éstos descritos adjunto se pueden utilizar en la práctica o la prueba de la invención, los métodos, los dispositivos y los materiales típicos adjunto se describen.

30 Todas las publicaciones y patentes mencionadas adjunto son incorporadas por la referencia con el fin de describir y de divulgar, por ejemplo, las construcciones y las metodologías que se describen en las publicaciones, que se pudieron utilizar con respecto a la invención actualmente descrita. Las publicaciones discutidas sobre y a través del texto se proporcionan solamente para su acceso antes de la fecha de limadura del actual uso. Nada adjunto debe ser interpretada como admisión que no dan derecho los inventores al antedate tal acceso en virtud de la invención anterior.

35 Para cualquier compuesto particular divulgado adjunto, cualquier estructura general presentada también comprende de todos los isómeros, regioisómeros, y estereoisómeros del conformacional que puedan presentarse de un sistema particular de sustituyentes. La estructura general también comprende todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos si en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como el contexto requiere.

40 La presente invención es ilustrada más a fondo por los ejemplos siguientes, que no deben ser interpretados de ninguna manera como limitaciones imponentes sobre el alcance de eso. En el contrario, debe ser entendido claramente que tuvo que el recurso puede ser aspectos, encarnaciones, modificaciones, y equivalentes otros de eso que, después de leer la descripción adjunto, pueden sugerir ellos mismos a una de habilidad ordinaria en el arte sin salir del alcohol de la presente invención o del alcance de las reivindicaciones añadidas.

ES 2 356 362 T3

En los ejemplos siguientes, salvo especificación de lo contrario, las síntesis y las preparaciones descritas adjunto fueron realizadas bajo atmósfera inerte tales como el nitrógeno y/o argón. Los solventes fueron comprados de fuentes comerciales y eran alúmina activado excedente típicamente secado antes de uso. A menos que estuvieran especificados de otra manera, los reactivos fueran: obtenido de fuentes comerciales.

Ejemplos

Métodos de prueba generales

El índice del derretimiento (MI, g/10 minuto) fue determinado de acuerdo con la condición F de ASTM D1238 en 190°C con un peso de 2.160 gramos.

El alto índice del derretimiento de la carga (HLMI, g/10 minuto) fue determinado de acuerdo con la condición E de ASTM D1238 en 190°C con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero fue determinada en gramos por el centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada compresión, refrescada en 15°C por hora, y condicionada por 40 horas en la temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D 1928, procedimiento C.

El peso molecular y las distribuciones del peso molecular fueron obtenidos usando un sistema de PL-GPC 220 (los laboratorios del polímero, Reino Unido) equipado de un detector diferenciado del índice refractivo y tres 7.5 milímetros x 300 milímetros 20 um mezclaron las columnas de A-LS (laboratorios del polímero) que funcionaban en 145°C. El caudal de la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0.5 g/l 2.6 di-t-butil-4-metilphenol (BHT), fue fijado en 1 mL/min y la concentración de las soluciones del polímero fue mantenida generalmente el radio de acción de 1.0-1.5 mg/ml, dependiendo de los pesos moleculares. La preparación de la muestra fue conducida en el °C 150 para 4 h con la agitación ocasional y apacible antes de que las soluciones que eran transferidas a los frascos de la muestra para la inyección. Para reducir al mínimo el pico solvente desequilibrado, el solvente con la misma composición que la fase móvil fue utilizada para la preparación de la solución. El método integral de la calibración fue empleado para deducir pesos moleculares y distribuciones del peso molecular usando el amplio polietileno lineal del galón de una compañía Phillips de los productos químicos, Marlex BHB5003, como el amplio estándar. La tabla integral del amplio estándar fue predeterminada en un experimento separado con SEC-MALS. Medidas de viscosidad del derretimiento para determinar características de la viscosidad transversal las medidas oscilatorias transversal de la Pequeño-tensión fueron realizadas en un reómetro del oscilador de ARES usando la geometría del parallelplate (instrumentos de TA, antes Rheometrics Inc.). Los datos fueron obtenidos típicamente sobre una gama de la frecuencia angular de 0.03 a 100 rad/s en una temperatura de 190°C.

Las muestras de la pelusa fueron estabilizadas con 0.1% peso de BHT dispersado en acetona y después limpian con la aspiradora secado antes de moldear. Las muestras eran compresión moldeada en 184°C para un total de tres minutos. Las muestras fueron permitidas derretir en una presión relativamente baja para un minuto y después sujetadas a una alta presión del moldeado para los dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas entonces fueron apagadas en (temperatura ambiente) una presión fría. 2 milímetros x los discos de 25.4 milímetros de diámetro fueron estampados fuera de las losas moldeadas para la caracterización rheological.

El compartimiento de la prueba del reómetro fue cubierto en nitrógeno para reducir al mínimo la degradación del polímero. El reómetro fue precalentado a la temperatura inicial del estudio. Sobre el cargamento de la muestra y después del equilibrio termal del horno, los especímenes fueron exprimidos entre las placas a un grueso de 1.6 milímetros y el exceso fue ajustado.

Las tensiones fueron mantenidas generalmente en un solo valor a través de un busto del barrido de la frecuencia que valores más grandes de la tensión fueron utilizados para las muestras de la viscosidad baja para mantener un esfuerzo de torsión mensurable. Valores más pequeños de la tensión fueron utilizados para las muestras de gran viscosidad para evitar de sobrecargar el transductor del esfuerzo de torsión y para guardar dentro de los límites viscoelásticos lineares de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la tensión en los de alta frecuencia en caso de necesidad a la subsistencia de sobrecargar el transductor del esfuerzo de torsión.

Los datos de la viscosidad fueron cabidos con un modelo modificado de Carreau-Yasuda [R. Pájaro de Byron, Roberto C. Armstrong, y Hassager Ole, dinámica de líquidos poliméricos, del volumen 1, de los mecánicos fluidos, (Juan Wiley & Sons, New York, 1987), p 171-172], que es incorporado por la referencia adjunto para obtener estimaciones de la viscosidad cero transversal, del tiempo viscoso de la relajación, y de un parámetro de la anchura, como bramido indicado.

$$|\eta^*| = \eta_0 / [1 + (\omega \tau_\eta)^a]^{(1-n)/a},$$

en donde: $|\eta^*|$ = magnitud de la viscosidad compleja en el PA-s ((= frecuencia angular en rad/s (0 = cero viscosidad transversal en el PA-s (((= tiempo viscoso de la relajación en s a = parámetro de la anchura n = parámetro de la ley de la energía, fijado en 0.1818.

Peso molecular absoluto según lo determinado por la dispersión ligera

Los datos del peso molecular fueron determinados usando SEC-MALS, que combina los métodos de la cromatografía de la exclusión del tamaño (SEC) con la detección de la dispersión ligera del multi-ángulo (MALS). Un fotómetro de la dispersión ligera del ángulo del A DAWN EOS 18 (tecnología de Wyatt, Santa Barbara, CA) fue unido a un sistema de PL-210 SEC (laboratorios del polímero, Reino Unido) o a un CV de las aguas 150 Sistema plus (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, controlada termal en la misma temperatura que las columnas y su detector del índice de refracción del diferencial (DRI) (del SEC °C 145). En un ajuste del caudal de 0.7 mL/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), fue enjuagada con tres, 7.5 mm x 300 milímetros, 20 mm Mixed las columnas de A-LS (laboratorios del polímero). Soluciones del polietileno (el PE) con concentraciones de 1.2 mg/ml, dependiendo de muestras, fueron preparados en el °C 150 para 4 h antes de ser transferida a los frascos de la inyección del SEC que se sentaban en un carrusel calentado en 145°C. Para los polímeros de un peso molecular más alto, tiempos de calefacción más largos eran necesarios para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de la concentración, diecisiete cromatogramas de la luz-dispersión a diversos ángulos también fueron adquiridos para cada inyección usando el software de Astra® de Wyatt. En cada rebanada cromatográfica, ambos el peso molecular absoluto (M) y radio de la media cuadrada de la raíz (RMS), también conocido como radio del giro (Rg) fueron obtenidos de la intercepción de un diagrama de Debye y se inclinan, respectivamente. Los métodos para este proceso se detallan en Wyatt, P.J., anal. Chim. Acta, 272, 1 (1993), que es incorporado por este medio adjunto por la referencia en su totalidad. El control linear del PE empleado era una amplia muestra linear, de alta densidad del polietileno de MWD (producto químico Phillips Co. del galón). El peso molecular del promedio del peso (MW), peso molecular medio del número (Mn), peso molecular z-medio (Mz) y distribución del peso molecular (Mcon Mn) eran computados de estos datos, y se presentan en varias tablas.

El acercamiento de Zimm-Stockmayer fue utilizado para determinar la cantidad de LCB en polímeros del etileno. Desde medidas de SEC-MALS M y Rg en cada rebanada de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación, gM, en función de M podía ser determinado en cada rebanada directamente determinando el cociente de la media cuadrada Rg de moléculas ramificadas a las lineares, en igual M, según las indicaciones de la ecuación 1:

$$g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2} \quad (1)$$

donde los subíndices Br y lin represente los polímeros ramificados y lineares, respectivamente.

La gM, molécula del número (B_{3w}) peso-promedio del ofLCBper era computado usando la ecuación de Zimm-Stockmayer, demostrado en la ecuación 2, donde los ramas fueron asumidos para ser trifuncional, o en forma de Y.

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[\frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\} \quad (2)$$

Frecuencia de LCB (LCB_{Mi}), el número de LCB por 1 000 C, de i la rebanada del th entonces era computada directo usando la ecuación 3:

$$LCB_{Mi} = 1.000 * 14 * B_{3w} / M_i \quad (3)$$

donde M_i es el MW de irebanada del th. La distribución de LCB a través de la distribución del peso molecular (LCBD), se establece así para un polímero lleno.

“Un instrumento de la distribución de tamaño pore del nitrógeno de Quantachrome Autosorb-6” fue utilizado al área superficial específica resuelta (“área superficial”) y al volumen específico pore (“volumen pore”). Este instrumento fue adquirido del Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

ES 2 356 362 T3

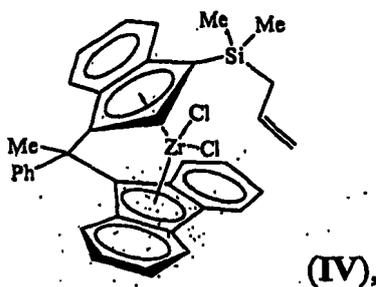
La preparación de un Sílice-alumina de Fluoruro Activador-soporte

El sílice-alumina usado para preparar fluoruro el sílice-alumina ácido activador-soporte en este ejemplo era típicamente sílice-alumina de Davison obtenido de W.R. Tolerancia como grado MS13-110, conteniendo el alúmina del 13%, teniendo un volumen del poro de 1.2 cc/g y un área superficial de 400 m²/g. El material fue fluorizado por la impregnación a la humedad incipiente con una solución que contenía el bifluoruro del amonio en cantidad suficiente para igualar 10% peso del peso del silicocalumina. Este material impregnado entonces fue secado en un horno del vacío por 8 horas en 100°C. Así, las muestras del silicocalumina de fluoruro fueron calcinadas como siguen. 10 gramos del alúmina fueron colocados en un tubo del cuarzo de 1.75 pulgadas cabido con un disco sinterizado del cuarzo en el fondo. Mientras que la silicona fue apoyada en el disco, el aire seco fue hecho saltar a través del disco en el índice lineal de 0.045 a 0.051 metros cúbicos por hora (1.6 a 1.8 pies cúbicos estándares por hora). Un horno eléctrico alrededor del tubo del cuarzo fue utilizado para aumentar la temperatura del tubo en el índice de 400°C por hora a una temperatura final de 500°C. En esta temperatura, el sílice-alumina fue permitido fluidificar por tres horas en el aire seco. Luego, el sílice-alumina fue recogido y almacenado debajo del nitrógeno seco, y fue utilizado sin la exposición a la atmósfera.

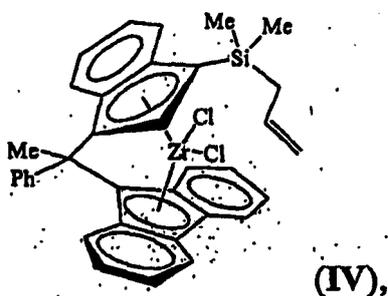
Preparaciones de Metaloceno

Todas las manipulaciones que implicaban los reactivos y los materiales aire-sensibles fueron realizadas debajo del nitrógeno usando la línea estándar de Schlenk o técnicas secas de la caja. El solvente THF fue destilado del potasio, mientras que el éter dietil, el cloruro de metileno, el pentane, y el tolueno anhidros (Fisher Scientific Company) eran alúmina activado excedente almacenado. Todos los solventes fueron desgasificados y almacenados debajo del nitrógeno. El cloruro del circonio (intravenoso) (99.5%) y el n-butillitio fueron comprados de Aldrich que Chemical Company and fue utilizado según lo recibido. Los productos eran analizados por ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, referidos contra el pico residual CHCl₃ en 7.24 PPM) o ¹³C NMR (75 megaciclos, CDCl₃, referidos contra la línea central de CDCl₃ en 77.00 PPM).

1-((5-3-(2-Propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-9-fluorenilo)-1-feniletane dicloruro del circonio (iv)



fue preparado según el procedimiento detallado en Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Quim. 1998, 562, 153-181, que es incorporado adjunto por la referencia en su totalidad.



Compone análogo a IV podía ser preparado según un método análogo a ése divulgado para IV en el Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Quim. 1998, 562, 153-181, usando comenzando los compuestos que serán entendidos fácilmente por uno de habilidad ordinaria. Los compuestos siguientes del ansa-metaloceno podrían preparado de este modo, y utilizado de manera semejante como IV se utiliza proveer de los polímeros los niveles bajos de LCB: 1-((5-3-(2-Propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-2,7-di-t-butil-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-feniletane; 1-((5-3-(2-Propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-metiletane; y 1-((5-3-(2-Propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-2,7-di-t-butil-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-metiletane.

ES 2 356 362 T3

Ejemplos 1-5

Los funcionamientos catalíticos comparativos que varían el Metaloceno, Activador-soporte, y Alkene de Pendent de metalocenos.

5

Los ejemplos 1-5 en la tabla 1 ilustran los funcionamientos de la polimerización del etileno realizados en un reactor de la autoclave del un galón a 100°C, con dos litros de diluyente del isobutano y de cocatalizador del triisobutilaluminum o del trietilaluminum. No se agregó ningún hidrógeno o comonomero. El etileno fue alimentado en reivindicación para mantener la presión especificada para la longitud especificada del funcionamiento de la polimerización (tabla 1). Las soluciones de *Ansa*-Metaloceno fueron preparadas generalmente disolviendo el magnesio 20-25 del metaloceno en una mezcla de 0-5 ml de 1 hexene, de 0-5 ml de 1 M TIBA (Aldrich) o TÉ (AKZO), y de 15-25 ml de heptano.

10

En caso de que no se utilizara el ningún de precontacto, o de precontacto fue realizado en el reactor, el reactor fue cargado típicamente con TÉ o TIBA, una parte alícuota de la solución del metaloceno, y el óxido sólido. Todos los materiales fueron agregados a través de un puerto de la carga mientras que expresaban el isobutano. Un método de cargar el catalizador al reactor era cargar TÉ o TIBA, sólido-óxido, y una parte alícuota de la solución del metaloceno a través de un puerto de la carga mientras que expresaba el isobutano.

15

Después del tiempo asignado de la polimerización, el flujo del etileno fue parado, y el reactor despresurizado y fue abierto lentamente para recuperar un polímero granular. En todos los casos, el reactor estaba limpio sin la indicación de cualquier escala de la pared, de la capa o de otras formas de ensuciar. El polímero después fue quitado y pesado. La actividad fue especificada como gramos del polímero producidos por gramo del compuesto óxido sólido cargado por hora ((g/g)/hr).

20

La reacción de la polimerización fue realizada en una autoclave de 1 galón como sigue. Las soluciones apropiadas, incluyendo cualquier acción precontacto soluciones, fueron cargadas a la autoclave. La autoclave fue sellada, y 2 litros de isobutano fueron agregados junto con cualquier 1 hexene usado. El revolvimiento fue iniciado y mantenido en 700 RPM mientras que el reactor fue calentado a la temperatura del funcionamiento del reactor sobre un período de 5 minutos. La presión total fue traída a la presión deseada del funcionamiento del reactor con con etileno, y el etileno fue alimentado al reactor en reivindicación para mantener la presión deseada. Después del tiempo de realizada la polimerización, el agitador y la calefacción entonces fueron parados y el reactor fue despresurizado rápidamente. La autoclave entonces fue abierta y el polietileno sólido fue quitado físicamente.

25

30

Constante con el Carreau-Yasuda a parámetros adentro (tabla 1) y un diagrama de la viscosidad transversal del logaritmo cero contra registre el peso molecular medio del peso (cuadros 2 y 3), ejemplo comparativo 1, no conteniendo ningún moiety olefinaic atado en la estructura del metaloceno, contiene más LCB que los ejemplos comparativos 2-4, que también contienen más LCB que el ejemplo inventivo 5.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 356 362 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición de Acatalyst que comprende el producto del contacto de al menos una *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos uno activador-soporte, en donde:

a) *ansa-metaloceno* comprende un compuesto que tiene la fórmula: (X1) (X2) (X3) (X4) M1, en donde M1 es titanio, circonio, o hafnio; (X1) y (X2) están independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X1) y (X2) se substituye; al menos un sustituto de sustituido (X1) o (X2) comprende a grupo no saturado que tiene la fórmula $-\text{SiR}^4_2\text{R}^5$, en donde cada R4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o grupo sustituido del hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; R5 es un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, o un análogo sustituido de éstos que tiene desde 2 a 20 átomos de carbono; (X1) y (X2) son conectados por un grupo que tiende un puente sobre sustituido o sin substituir que comprende un átomo enlazado a (X1) y (X2), en donde el átomo es carbono, silicio, germanio, o estaño; y cualquier sustituto en R4, cualquier sustituto en R5, cualquier sustituto en el grupo que tiende un puente sobre sustituido, cualquier sustituto adicional encendido (X1) o (X2), y (X3) y (X4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos; un grupo oxígeno, un grupo sulfuro, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo la estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de éstos, cualquiera de el cual que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el compuesto del organoaluminio comprende un compuesto con la fórmula: $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$, en donde (X5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; (X6) es un alcoxido o un arilóxido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, el haluro, o hidruro; y n es un número desde de la 1 a 3, inclusivo; y

c) activador-soporte comprende: un óxido sólido trató con un anión electroceptor; un mineral en capas, un ion-cambiable activador-soporte, o cualquier combinación de éstos.

2. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el óxido sólido es silicona, alúmina, sílice-alumina, aluminophosphate, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolytungstos, titania, circonio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de eso, o de mezclas de eso.

3. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el anión electroceptor es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfate, trifluoroacetato, fosfato, fluorophosphate, fluorozirconate, fluorosilicate, fluorotitanate, permanganato, substituyó el sulfonate, el sulfonato sin substituir, o cualquier combinación de éstos.

4. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el anión electroceptor está presente en activador-soporte, después de calcinar, desde de la 0.1, de % hasta el 50% por peso concerniente al peso del óxido sólido.

5. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el anión electroceptor está presente en activador-soporte, después de calcinar, desde la 0.5% a el 40% por peso concerniente al peso del óxido sólido.

6. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde activador-soporte comprende más lejos un metal o un ion del metal tal como cinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, pestaño, estaño, o cualquier combinación de éstos.

7. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde activador-soporte es un mineral de la arcilla, a pillared la arcilla, exfoliated la arcilla, exfoliated la arcilla gelificada en otra matriz del óxido, un mineral en capas del silicato, un mineral sin capas del silicato, un mineral en capas de aluminosilicate, un mineral sin capas de aluminosilicate, o cualquier combinación de éstos.

8. La composición catalítica de la reivindicación 7, en donde el mineral de la arcilla comprende un allophane; un smectite; un montmorillonite; un nontronite; un hectorite; un laponite; un halloysite; un vermiculite; una mica; un fluoromica; un cloruro; una arcilla de la mezclar-capa; una arcilla fiberos; un sepiolite, un attapulgitte, un palygorskite; una arcilla serpentina; un illite; un saponite; o cualquier combinación de éstos.

9. La composición catalítica del butenil 3 ($\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4-pentenil ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), octenil 5 hexenil ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6 heptenil ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-metil-3-butenil ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 4 metil-3-pentenil ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), o un análogo sustituido de la reivindicación 1, en donde R5 es 2 propenil ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), de eso.

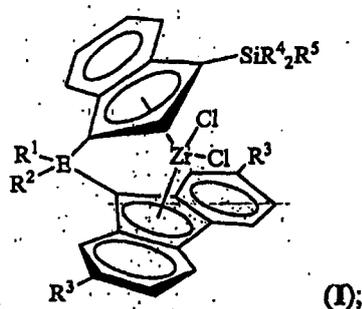
ES 2 356 362 T3

10. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde *ansa-metaloceno* es un compuesto con la fórmula siguiente:

5

10

15



20

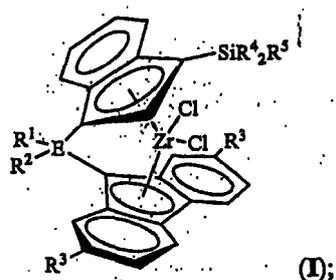
en donde E es carbono, silicio, germanio, o estaño; R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente H o un grupo hidrocabilo que tiene desde 1 a 12 átomos de carbono; y R⁵ es un grupo alquenilo que tiene desde 3 a 12 átomos de carbono.

11. La composición catalítica, de la reivindicación 1, en donde *ansa-metaloceno* es un compuesto con la fórmula siguiente:

25

30

35



40

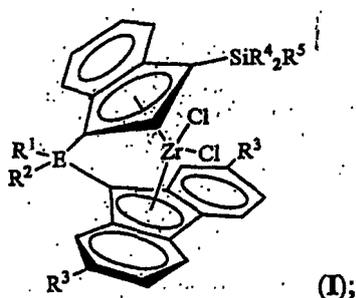
en donde E es carbono o silicio; R¹, R², y R⁴ son independientemente metilo o fenilo; R³ es H o *t*-butílico; y R⁵ es 2-propenil (CH₂CH=CH₂), 3-butenil (CH₂CH₂CH=CH₂), 4 el pentenil (CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 5-hexenil (CH₂CH₂CH₂-CH₂CH=CH₂), 6-heptenil (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), el octenil 7 (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 3-butenil 3-metil-(CH₂CH₂C(CH₃)=CH₂), o 4 metil-3-pentenil (CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂).

45

12. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde *ansa-metaloceno* es un compuesto con la fórmula siguiente:

50

55



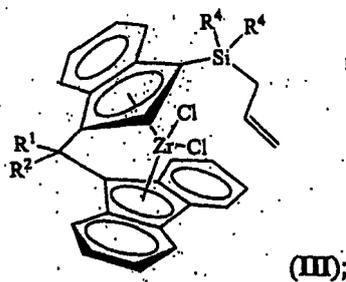
60

en donde R¹ y R² son independientemente metilo o fenilo; R³ es H o *t*-butilo; cada R⁴ es independientemente metilo, etilo, propil, o butilo; y R⁵ es 2-propenil(CH₂CH=CH₂), 3-butenil(CH₂CH₂CH=CH₂), 4-pentenil (CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 5-hexenyl(CH₂CH₂CH₂-CH₂CH=CH₂), 6-heptenyl (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 7-octenil (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 3-metil-3-butenil (CH₂CH₂C(CH₃)=CH₂), o 4-metil-3-pentenil (CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂).

65

ES 2 356 362 T3

13. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde *ansa-metaloceno* es un compuesto con la fórmula siguiente:



en donde R1 y R2 son independientemente metilo o fenilo; y cada R4 es independientemente metilo, etilo, propil, o butilo.

14. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde *ansa-metaloceno* es: 1-((5-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-feniletane; 1-((5-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-2,7-di-t-butil-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-feniletane; 1-((5-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-metiletane; 1-((5-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-2,7-di-t-butil-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-metiletane; o cualquier combinación de éstos.

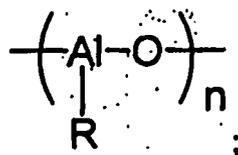
15. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde (X5) es metilo, el etilo, el isopropil, n-propil, n-butil, sec-butílicos, isobutílicos, 1 hexil, 2 hexil, 3 hexil, isohexil, heptil u octil.

16. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde (X6) es el fluoruro, el cloruro, el bromuro, el metóxido, el etóxido, o el hidruro.

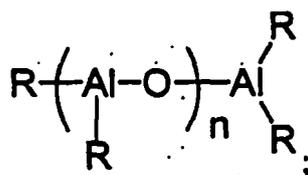
17. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el Al (X5) n (X6) 3-n es trimetilaluminum, trietilaluminum, tripropilaluminum, tributilaluminum, triisobutilaluminum, trihexilaluminum, triisohexilaluminum, triocetilaluminum, etóxido del dietilaluminum, hidruro del diisobutilaluminum, cloruro del dietilaluminum, o cualquier combinación de éstos.

18. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde activador-soporte es cloruro el alúmina, fluoruro el alúmina, alúmina sulfatado, fluoruro el sílice-alumina, fluoruro el aluminophosphate, a pillared la arcilla, o cualquier combinación de éstos.

19. Composición de Tecatalyst de la reivindicación 1, comprendiendo un cocatalizador que comprende al menos un compuesto de aluminóxane, en donde el aluminóxane comprende un aluminóxane cíclico que tiene la fórmula:



en donde R es un linear o el alquilo ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero desde del 3 a 10; un aluminóxane linear que tiene la fórmula:



en donde R es un linear o el alquilo ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero desde de la 1 a 50; un aluminóxane de la jaula que tiene la fórmula $R_t 5m + \alpha R_{bm} - \alpha Al_4 m O_3 m$, en donde m es 3 o 4 y ((es = nAl (3) - nO (2) + nO (4); en donde nEl Al (3) es el número de tres átomos de aluminio coordinados, nO (2) es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, nO (4) es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, Rt

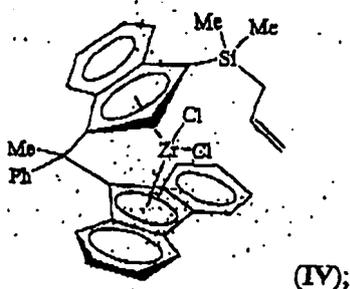
ES 2 356 362 T3

representa a grupo alquilo terminal, y el Rb representa a grupo alquilo que tiene un puente sobre; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 a 10 átomos de carbono; o cualquier combinación de éstos.

5 20. La composición catalítica de la reivindicación 1, - comprendiendo un cocatalizador que comprende compuestos de un organoboro, en donde el compuesto del organoboro es boro de los tris (pentafluorofenil), boro de los tris [3,5-bis(trifluorometil)-fenilo adicional], N, nborato de los tetrakis del dimetilanilinium (pentafluorofenil), tetrakis del trifenilcarbenio (pentafluorofenil) borato, borato del tetrakis- del litio (pentafluorofenil), N, nborato de los tetrakis del dimetilanilinium [fenilo 3,5-bis(trifluorometil)], borato de los tetrakis del trifenilcarbenio[3,3-bis(trifluorometil)-fenilo], o cualquier mezcla de eso.

15 21. Las composiciones catalíticas de la reivindicación 1, comprendiendo un cocatalizador que comprende un compuesto iónico de ionización, en donde el compuesto iónico de ionización es tri borato (n-butil) de los tetrakis del amonio (p-tolil), tri-borato (n-butil) de los tetrakis del amonio (m-tolil), tri borato (n-butyl) de los tetrakis del amonio (2,4-dimetilfenil), tri borato (n-butyl) de los tetrakis del amonio (3,5-dimetilfenil), tri borato (n-butyl) de los tetrakis del amonio [fenilo 3,5-bis(trifluorometil)], tri borato (n-butyl) de los tetrakis del amonio (pentafluorofenil), N, borato de los tetrakis de N-dimetilanilinium(p-tolil), -N, borato de los tetrakis de N-dimetilanilinium(m-tolil), N, tetrakis de N-dimetilanilinium(2,4-dimetilfenil)borato, N, borato de los tetrakis de N-dimetilanilinium(3,5-dimetilfenil), N, borato de N-dimetilaniliniumtetrakis [fenilo 3,5-bis (trifluorometil)], borato de NN-dimetilaniliniumtetrakis-(pentafluorofenil), borato de los tetrakis del trifenilcarbenio (p-tolil), borato de los tetrakis del trifenilcarbenio(m-tolil), borato de los tetrakis del trifenilcarbenio (2,4-dimetilfenil), borato de los tetrakis del trifenilcarbenio(3,5-dimetilfenil), borato de los tetrakis del trifenilcarbenio [fenilo (trifluoro-metilico) 3,5-bis], borato de los tetrakis del trifenilcarbenio (pentafluorofenil), borato de los tetrakis del tropilio (p-tolil), borato de los tetrakis del tropilio (m-tolil), borato de los tetrakis del tropilio (2,4-dimetilfenil), tropilio, borato de los tetrakis (3,5-dimetilfenil), tetrakis del tropilio [fenilo 3,5-bis (trifluorometil)]-borato, tetrakis del tropilio (pentafluorofenil) borato, tetrakis del litio (pentafluorofenil) borato, tetrafenilborato del litio, tetrakis del litio (p-tolil) borato, tetrakis del litio (m-tolil) borato, tetrakis del litio (2,4-dimetilphenil) borato, tetrakis del litio (3,5-dimetilfenil)borato, tetrafluoroborato del litio, tetrakis del sodio (pentafluorofenil) borato, borato del tetrafenil del sodio, tetrakis del sodio (p-tolil) borato, tetrakis del sodio (m-tolil) borato, tetrakis del sodio (2,4-dimetilfenil)borato, tetrakis del sodio (3,5-dimetilfenil) borato, tetrafluoroborato del sodio, borato del tetrakis-del potasio (pentafluorofenil), tetrafenilborato del potasio, tetrakis del potasio (p-tolil) borato, potasio aluminato de los tetrakis (2,4-dimetilfenil), aluminato de los tetrakis del trifenilcarbenio (3,5-dimetil), aluminato de los tetrakis del trifenilcabenium (pentafluorofenil), aluminato de los tetrakis del tropilio (p-tolil), aluminato de los tetrakis del tropilio (m-tolil), aluminato de los tetrakis del tropilio (2,4-dimetilfenil), aluminato de los tetrakis del tropilio (3,5-dimetilfenil), aluminato de los tetrakis del tropilio (pentafluorofenil), aluminato de los tetrakis del litio (pentafluorofenil), aluminato del tetrafenil del litio, aluminato de los tetrakis del litio (p-tolil), aluminato de los tetrakis del litio (m-tolil), aluminato de los tetrakis de aluminatolitio de los tetrakis del litio (2,4-dimetilfenil) (dimetilfenil 3,5), tetrafluoroaluminato del litio, luminato de los tetrakis del sodio (pentafluorofenil), sodio, aluminato del tetrafenil, aluminato de los tetrakis del sodio (p-tolil), tetrakis del sodio (m-tolil)aluminato, aluminato de los tetrakis del sodio de aluminato de los tetrakis del sodio (2,4-dimetilfenil) (3,5-dimetilfenil), tetrafluoroaluminato del sodio, aluminato de los tetrakis del potasio (pentafluorofenil), aluminato del tetrafenil del potasio, aluminato de los tetrakis del potasio (p-tolil), aluminato de los tetrakis del potasio (m-tolil), aluminato de los tetrakis del potasio (2,4-dimetyfenil), aluminato de los tetrakis del potasio (3,5-dimetilfenil), tetrafluoroaluminato del potasio, o cualquier combinación de éstos.

45 22. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde: a) *ansa-metaloceno* comprende: b) el compuesto del organoaluminio comprende trietilaluminum, triisobutilaluminum, o una combinación de éstos; y c) activador-soporte comprende el alúmina sulfatado, fluoruro el alúmina, fluoruro el sílice-alumina, o cualquier combinación de éstos.



60 23. Una composición catalítica que comprende al menos uno *ansa-metaloceno*, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos uno activador-soporte, en donde: a) *ansa-metaloceno* comprende un compuesto que tiene la fórmula: (X1) (X2) (X3) (X4) M1, en donde M1 es titanio, circonio, o el hafnio, (X1) y (X2) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X1) y (X2) se substituye; al menos un sustituto de sustituido (X1) o (X2) comprende a grupo no saturado que tiene la fórmula -SiR⁴₂R⁵, en donde cada R4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo sustituido del hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; R5 es un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadienilo, o un

ES 2 356 362 T3

análogo sustituido de éstos que tiene desde 2 a 20 átomos de carbono; (X1) y (X2) son conectados por un grupo que tiende un puente sobre sustituido o sin sustituir que comprende un arom enlazado a (X1) y (X2), en donde el átomo es carbono, silicio, germanio, o estaño; y cualquier sustituto en R4, cualquier sustituto en R5, cualquier sustituto en el grupo que tiende un puente sobre sustituido, cualquier sustituto adicional encendido (X1) o (X2), y (X3) y (X4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un cíclico grupo, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, de un grupo oxígeno, de un grupo sulfuro, de un grupo nitrógeno, de un grupo fósforo, de un grupo arsénico, de un grupo carbono, de un grupo silicio, de un grupo germanio, de un grupo la estaño, de un grupo plomo, de un grupo boro, de un grupo aluminio, de un grupo inorgánico, de un grupo organometálico, o de un derivado sustituido de éstos, cualquiera de el cual que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; b) el compuesto del organoaluminio comprende un compuesto con la fórmula: $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, en donde (X5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; (X6) es un alkóxido o un arilóxido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, el haluro, o hidruro; y n es un número desde de la 1 a 3, inclusivo; y c) activador-soporte comprende; un óxido sólido trató con un anión electroceptorba; un mineral en capas, un ion-cambiable activador-soporte, o cualquier combinación de éstos.

24. La composición catalítica de la reivindicación 23, en donde el óxido sólido es silicona, alúmina, sílice-alumina, aluminophosphate, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolytungstos, titania, circonio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de eso, o de mezclas de eso.

25. La composición catalítica de la reivindicación 23, en donde el anión electroceptor es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfate, trifluoroacetato, fosfato, fluorophosphate, fluorozirconate, fluorosilicate, fluorotitanate, permanganato, substituyó el sulfonate, el sulfonato sin sustituir, o cualquier combinación de éstos.

26. La composición catalítica de la reivindicación 23, en donde activador-soporte comprende más lejos un metal o un ion del metal tal como cinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, pestaño, estaño, o cualquier combinación de éstos.

27. La composición catalítica de la reivindicación 23, en donde activador-soporte comprende un mineral de la arcilla, a pillared la arcilla, exfoliated la arcilla, exfoliated la arcilla gelificada en otra matriz del óxido, un mineral en capas del silicato, un mineral sin capas del silicato, un mineral en capas de aluminosilicate, un mineral sin capas de aluminosilicate, o cualquier combinación de éstos.

28. Una composición catalítica que comprende al menos un precontacto de ansa-metaloceno, a menos un precontacto de compuesto del organoaluminio, al menos un precontacto el olefina, y al menos un postcontacto activador-soporte, en donde: a) *ansa-metaloceno* comprende un compuesto que tiene la fórmula: (X1) (X2) (X3) (X4) M1, en donde M1 es titanio, circonio, o hafnio; (X1) y (X2) están independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X1) y (X2) se substituye; al menos un sustituto de sustituido (X1) o (2) comprende a grupo no saturado que tiene la fórmula $-SiR^4_2R^5$, en donde cada R4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo sustituido del hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; R5 es un grupo alqueno al grupo alquino, un grupo alcadienilo, o un análogo sustituido de éstos que tiene desde 2 a 20 átomos de carbono; (X1) y (X2) son conectados por un grupo que tiende un puente sobre sustituido o sin sustituir que comprende un átomo enlazado a (X1) y (X2) que comprende el carbono, el silicio, el germanio, o la estaño; y cualquier sustituto en R4, cualquier sustituto en R5, cualquier sustituto en el grupo que tiende un puente sobre sustituido, cualquier sustituto adicional encendido (X1) o (X2), y (X3) y (X4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de los grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo sulfuro, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, grupos de un silicio, un grupo germanio, un grupo la estaño, un plomo grupo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de éstos, cualquiera de el cual que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; b) el compuesto del organoaluminio comprende un compuesto con la fórmula: $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, en donde (X5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; (X6) es un arilóxido del órgano del alkóxido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, el haluro, o hidruro; y n es un número desde de la 1 a 3, inclusivo; c) precontacto de olefina comprende al menos un enlace doble del carbono-carbono y desde 2 a 30 átomos de carbono; y d) activador-soporte comprende: un óxido sólido trató con un anión electroceptorba; un mineral en capas, un ion-cambiable activador-soporte, o cualquier combinación de éstos.

29. La composición catalítica de la reivindicación 28, en donde el óxido sólido es silicona, alúmina, sílice-alumina, aluminophosphate, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolytungstos, titania, circonio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de eso, o de mezclas de eso.

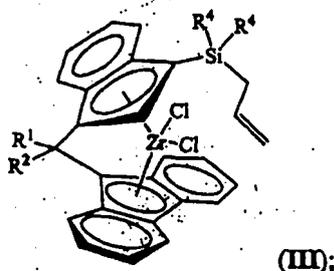
30. La composición catalítica de la reivindicación 28, en donde el anión electroceptor es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfate, trifluoroacetato, fosfato, fluorophosphate, fluorozirconate, fluorosilicate, fluorotitanate, permanganato, substituyó el sulfonate, el sulfonato sin sustituir, o cualquier combinación de éstos.

31. La composición catalítica de la reivindicación 28, en donde activador-soporte comprende más lejos un metal o un ion del metal tal como cinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, pestaño, estaño, o cualquier combinación de éstos.

ES 2 356 362 T3

32. La composición catalítica de la reivindicación 28, en donde activador-soporte comprende un mineral de la arcilla, a pillared la arcilla, exfoliated la arcilla, exfoliated la arcilla gelificada en otra matriz del óxido, un mineral en capas del silicato, un mineral sin capas del silicato, un mineral en capas de aluminosilicate, un mineral sin capas de aluminosilicate, o cualquier combinación de éstos.

33. Las composiciones catalíticas de la reivindicación 28, en donde: precontacto *ansa-metaloceno* tiene la fórmula general



en donde R1 y R2 son independientemente metilo o, fenilo; y cada R4 es independientemente metilo, etilo, propil, o butilo; precontacto el compuesto del organoaluminio es aluminio del triisobutil o aluminio trietil; precontacto el olefina es etileno o 1 hexene; y postcontacto ácido activador-soporte comprende el alúmina que se ha tratado con el ion del sulfato, el ion del cloruro, o el ión de fluorita; sílice-alumina que se ha tratado con el ión de fluorita, o cualquier combinación de éstos.

34. Un proceso para producir una composición catalítica, comprendiendo: el entrar en contacto con *ansa-metaloceno*, un olefina, y un compuesto del organoaluminio por un primer período de la tiempo para formar una mezcla precontactada que comprende un precontacto de *ansa-metaloceno*, un precontacto del compuesto del organoaluminio, y un precontacto de olefina; y al entrar en contacto con la mezcla precontactada activador-soporte y opcionalmente el compuesto adicional del organoaluminio por un segundo período de tiempo para formar la mezcla postcontactada que comprende a postcontacto de *ansa-metaloceno*, un postcontacto del compuesto del organoaluminio, un postcontacto de olefina y un postcontacto activador-soporte.

35. El proceso de la reivindicación 34, en donde precontacto *ansa-metaloceno* comprende un compuesto con la fórmula: (X1) (X2) (X3) (X4) M1, en donde M1 es titanio, circonio, o hafnio; (X1) y (X2) están independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X1) y (X2) se substituye; al menos un sustituto de sustituido (X1) o (X2) comprende a grupo no saturado que tiene la fórmula $-\text{SiR}^4_2\text{R}^5$, en donde cada R4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo sustituido del hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; R5 es un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadieniilo; o un análogo sustituido de éstos que tiene desde 2 a 20 átomos de carbono; (X1) y (X2) son conectados por un grupo que tiende un puente sobre sustituido o sin sustituir que comprende un átomo enlazado a (X1) y (X2), en donde el átomo es carbono, silicio, germanio, o estaño; y cualquier sustituto en R4, cualquier sustituto en R5, cualquier sustituto en el grupo que tiende un puente sobre sustituido, cualquier sustituto adicional encendido (X1) o (X2), y el aud (X3) (X4) son independientemente, el grupo alifático, grupo aromático, grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, de un grupo oxígeno, de un grupo sulfuro, de un grupo nitrógeno, de un grupo fósforo, de un grupo arsénico, de un grupo carbono, de un grupo silicio, de un grupo germanio, de un grupo la estaño, de un grupo plomo, de un grupo boro, de un grupo aluminio, de un grupo inorgánico, de un grupo organometálico, o de a derivado sustituido de éstos, cualquiera de el cual que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

36. El proceso de la reivindicación 34, en donde *ansa-metaloceno*, el olefina, y el compuesto del organoaluminio entran en contacto con la mezcla precontactada por un primer período del tiempo desde de 1 minuto a 24 horas.

37. El proceso de la reivindicación 34, en donde mezcla precontactada, activador-soporte, y el compuesto adicional opcional del organoaluminio se entra en contacto con en postcontacto la mezcla por un segundo período del tiempo desde de 1 minuto a 24 horas.

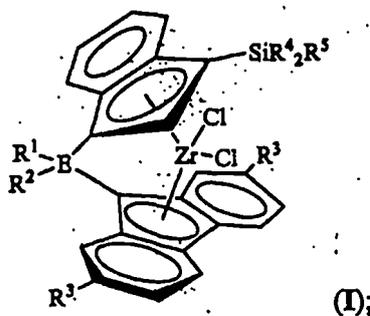
38. Un proceso para producir una composición catalítica de la polimerización que comprende entrar en contacto con al menos un compuesto del *ansa-metaloceno*, al menos un compuesto del organoaluminio; y al menos uno activador-soporte para producir la composición, en donde: a) el *ansa-metaloceno* comprende un compuesto que tiene la fórmula: (X1) (X2) (X3) (X4) M1, en donde M1 es titanio, circonio, o hafnio; (X1) y (X2) están independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X1) y (X2) se substituye; al menos un sustituto de sustituido (X1) o (X2) comprende a grupo no saturado que tiene la fórmula $-\text{SiR}^4_2\text{R}^5$, en donde cada R4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo sustituido del hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; R5 es un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo alcadieniilo, o un análogo sustituido de éstos que tiene desde del 2 a 20 átomos de carbono; (X1) y (X2) son conectados por el grupo que tiende

ES 2 356 362 T3

un puente sobre uno- sustituido o sin sustituir que comprende un átomo limitado con (X1) y (X2), en donde el átomo es carbono, el silicio; germanio o estaño; y cualquier sustituto en R4, cualquier sustituto en R5, cualquier sustituto en el grupo que tiende un puente sobre sustituido, cualquier sustituto adicional encendido (X1) o (X2), y (X3) y (X4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de los grupos alifáticos y cíclicos, grupos de un oxígeno, un grupo sulfuro; un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo la estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de éstos, cualquiera de el cual que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; b) el compuesto del organoaluminio comprende un compuesto con la fórmula: $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, en donde (X5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; (X6) es un alkóxido o un arilóxido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, el haluro, o hidruro; y n es un número desde de la 1 a 3; inclusivo; y c) activador-soporte comprende: un óxido sólido trató con un anión electroceptor; un mineral en capas, un ion-cambiable activador-soporte, o cualquier combinación de éstos.

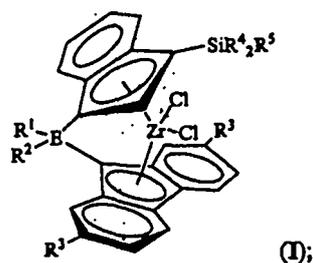
39. El proceso de la reivindicación 38, en donde activador-apoye comprende un óxido sólido tratado con un anión electroceptor; en donde el óxido sólido es silica, alúmina, sílice-alumina, aluminophosphate, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolytungstato, titania, circonio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de eso, o mezclas de eso; y el anión electroceptor es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfate, trifluoroacetato, fosfato, fluorophosphate, fluorozirconate, fluorosilicate, fluorotitanate, permanganato, sulfonato sustituido, sulfonato sin sustituir, o cualquier combinación de éstos.

40. El proceso de la reivindicación 38, en donde el *ansa*-metalloceno es un compuesto con la fórmula siguiente:



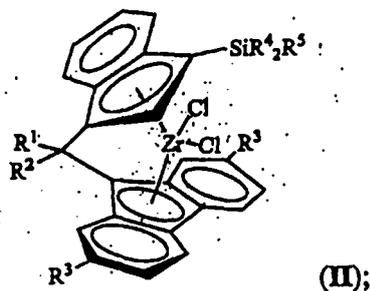
en donde E es carbono, silicio, germanio, o estaño; R1, R2, R3, y R4 son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene desde 1 a 12 átomos de carbono; y R5 es un grupo alqueno que tiene desde 3 a 12 átomos de carbono.

41. El proceso de la reivindicación 38, en donde *ansa*-metalloceno es un compuesto con la fórmula siguiente:



en donde E es carbono o silicio; R1, R2, y R4 son independientemente metilo o fenilo; R3 es H o t-butilo; y R5 es 2-propenil ($CH_2CH=CH_2$), el butenil 3 ($CH_2CH_2CH=CH_2$), 4-pentenil ($CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 5 hexenil ($CH_2CH_2CH_2-CH_2CH=CH_2$), heptenil 6 ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), octenil 7 ($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$), 3 butenil de metilo 3 ($CH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$), o 4 metil-3-pentenil ($CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$).

42. El proceso de la reivindicación 38, en donde el *ansa*-metaloceno es un compuesto con la fórmula 3 siguiente:



en donde R1, R2, y R4 son metílicos o fenilos; R3 es H o *t*-butilo; y R5 es el pentenil 2 propenil (CH₂CH=CH₂), 3 el butenil (CH₂CH₂CH=CH₂) o 4 (CH₂CH₂CH₂CH=CH₂).

43. El proceso de la reivindicación 38, en donde *ansa*-metaloceno es: 1-(15-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1 (5-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-feniletane; 1-((5-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-2,7-di-*t*-butil-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-feniletane; 1-((5-3-(2-propenildimetilsilil)indenilo)-1((5-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-metiletane; 1-((5)-3-indenilo(2-propenildimetilsilil))-1((5-2,7-di-*t*-butil-9-fluorenilo)-dicloruro del circonio 1-metiletane; o cualquier combinación de éstos.

44. Método de polimerizar los olefinas, comprendiendo: entrar en contacto con el etileno y un opcional (-como-número del olefina con una composición catalítica bajo condiciones de la polimerización para formar los polímeros o el copolímero; en donde la composición catalítica comprende el producto del contacto de al menos uno *ansa*-metaloceno, al menos un organoaluminio compuesto, y al menos uno activador-soporte, en donde: a) *ansa*-metaloceno comprende los compuestos que tienen la fórmula: (X1) (X2) (X3) (X4) M1, en donde M1 es circonio titanio, o hafnio; (X1) y (X2) están independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, o un análogo sustituido de éstos, en donde al menos uno de (X1) y (X2) se substituye; al menos un sustituto de sustituido (X1) o (X2) comprende a grupo no saturado que tiene la fórmula -SiR⁴₂R⁵, en donde cada R4 es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo sustituido del hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; R5 es un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, o un análogo sustituido de éstos que tiene desde 2 a 20 átomos de carbono; (X1) y (X2) son conectados por un grupo que tiende un puente sobre sustituido o sin substituir que comprende un átomo enlazado a (X1) y (X2), en donde el átomo es carbono, silicio, germanio, o estaño; y cualquier sustituto en R4 cualquier sustituto en R5, cualquier sustituto en el grupo que tiende un puente sobre sustituido, cualquier sustituto adicional encendido (X1) o (X2), y (X3) y (X4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, de un grupo oxígeno, de un grupo sulfuro, de un grupo nitrógeno, de un grupo fósforo, de un grupo arsénico, de un grupo carbono, de un grupo silicio, de un grupo germanio, de un grupo la estaño, de un grupo plomo, de un grupo boro, de un grupo aluminio, de un grupo inorgánico, de un grupo organometálico, o de un derivado sustituido de éstos, cualquiera de que que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; b) el compuesto del organoaluminio comprende un compuesto con la fórmula: Al(X⁵)_n(X⁶)_{3-n}, en donde (X⁵) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono; (X⁶) es un alkóxido o un arilóxido que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, el haluro, o hidruro; y n es un número desde de la 1 a 3, inclusivo; y c) activador-soporte comprende: un óxido sólido trató con un anión electroceptorba; un mineral en capas, un ion-cambiable activador-soporte; o cualquier combinación de éstos.

45. El método de la reivindicación 44, en donde activador-soporte comprende un óxido sólido tratado con un anión electroceptor; en donde: el óxido sólido es silica, alúmina, sílice-alumina, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolytungstato, titanio, circonio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de eso, o mezclas de eso; y el anión electroceptor es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorophosphate, fluorozirconate, fluorosilicate, fluorotitanate, permanganato; sulfonato sustituido, sulfonato sin substituir, o cualquier combinación de éstos.

46. Un polímero producido por el método de la reivindicación 44.

47. Un artículo que comprende un polímero producido por el método de la reivindicación 44. 93, vol. 272, 1.

Fig 1



Fig 2

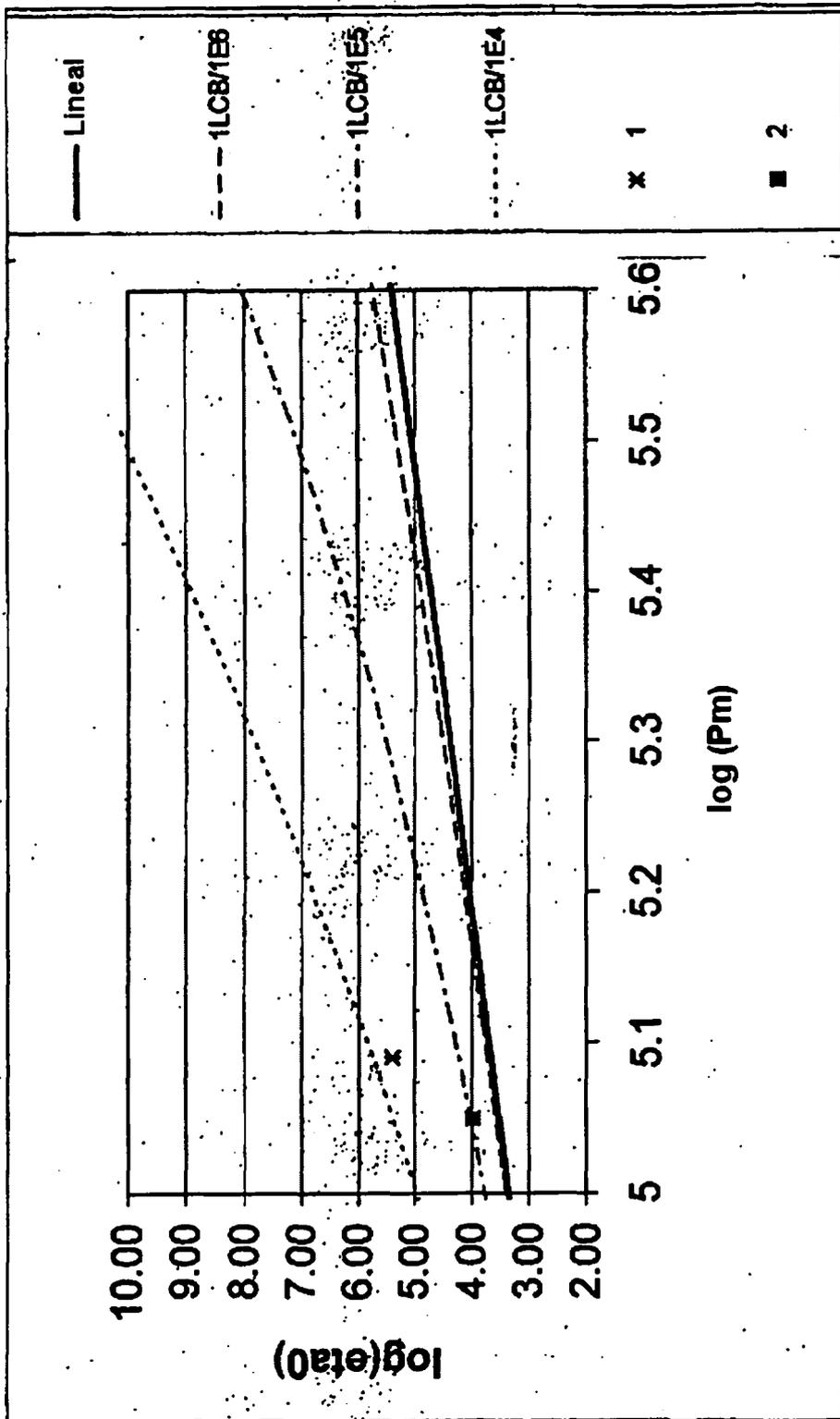


Fig 3

