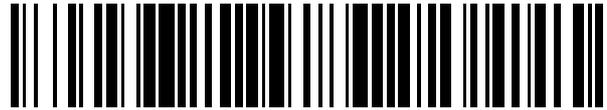


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 095**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2006 E 06801967 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **25.06.2008 EP 1933980**

54 Título: **Catalizadores de polimerización y proceso para la producción de polímeros bimodales en un reactor único**

30 Prioridad:

15.09.2005 US 208077

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

08.02.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**JAYARATNE, KUMUNDINI C.;
JENSEN, MICHAEL D. y
YANG, QING**

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio

ES 2 395 095 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

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de catalizadores de polimerización de olefinas, composiciones catalizadoras, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, poliolefinas, y resinas para película y tubería formadas a partir de las mismas, particularmente mediante la utilización de una composición catalizadora soportada. La presente invención también se refiere a los campos de síntesis orgánica y síntesis organometálica, que incluyen métodos sintéticos para semi-metalocenos.

Antecedentes de la invención

10 En la actualidad, puede utilizarse una variedad de resinas de polietileno (PE) para producir tubería de alta rigidez utilizada en aplicaciones de transporte de agua, gas, y otro fluido. La tubería de polietileno clasificada como PE-100, la clasificación típica de celda MRS 10, o ASTM D3350 345566C es especialmente deseable para el uso en condiciones que requieren clasificaciones de presión más altas. Para obtener una clasificación PE-100, se requiere que la tubería PE-100 cumpla con ciertos estándares que especifican rigidez, resistencia al crecimiento lento de grietas, resistencia al ataque químico, y fortaleza a baja temperatura (expresada como propagación rápida de grietas). Además, dicha tubería debe cumplir con un estándar de deformación que es determinado bajo presión a 15 temperaturas elevadas. También es deseable que la tubería PE-100 exhiba rigidez, por ejemplo, cuando la tubería es enterrada bajo tierra o cuando la tubería se utiliza para transportar suspensiones abrasivas o gruesas. Por consiguiente, existe una necesidad de una resina y una tubería PE-100 fabricada a partir del mismo que posea propiedades físicas mejoradas y propiedades de resistencia al impacto.

20 Con los procesos convencionales y resinas formadas mediante la utilización de sistemas catalizadores de metaloceno, hay una interrelación entre la alta rigidez y la alta resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR). Si bien pueden fabricarse artículos de alta rigidez o alta ESCR, los procesos convencionales no producen artículos que posean tanto alta rigidez como alta ESCR.

25 El documento WO 2004/087770 describe un catalizador de metaloceno soportado donde más que dos clases de compuestos de transición metalocénicos son soportados sobre un óxido de metal tal como óxido de silicio, un método para preparar el catalizador, y un método para preparar poliolefinas mediante la utilización del catalizador.

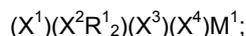
Hitchcock, et al., *Polyhedron*, 14(19), 2745-52 describe reacciones de redistribución de ligandos como una vía a tricloruros de ciclopentadienil- o 1-aza-alilzirconio(IV).

Compendio de la invención

30 La presente invención en general se refiere a una composición catalizadora que incluye dos compuestos de metaloceno, un activador, y un cocatalizador. La presente invención además se refiere a procesos para producir dicha composición catalizadora, procesos de polimerización, y polímeros producidos a partir de los mismos. Los compuestos de metaloceno se combinan con un activador, un compuesto de alquilo de aluminio, y monómeros olefínicos para producir una poliolefina que posee una distribución de peso molecular bimodal. Los polímeros resultantes ofrecen un equilibrio notable de rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas. Adicionalmente, los polímeros producidos en conformidad con la presente invención poseen excelente resistencia al impacto.

40 De acuerdo con la presente invención, los compuestos de dos metalocenos se seleccionan de manera tal que los polímeros producidos a partir de los mismos poseen dos pesos moleculares claramente diferentes. Uno de los metalocenos, típicamente un metaloceno con puente estrecho que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal, produce un componente de alto peso molecular. Otro metaloceno, que típicamente no tiene puente y a menudo es más sensible al hidrógeno que el primer metaloceno, produce un componente de bajo peso molecular de la resina.

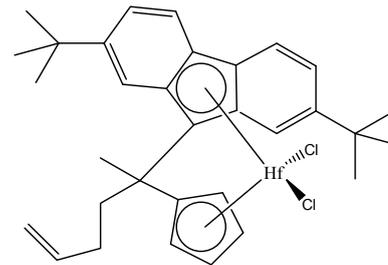
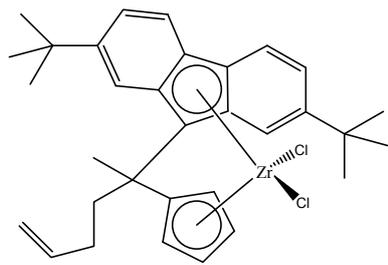
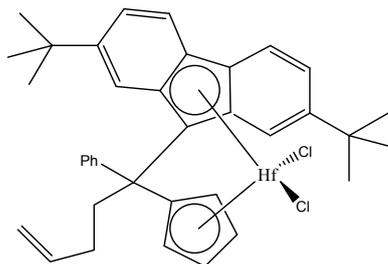
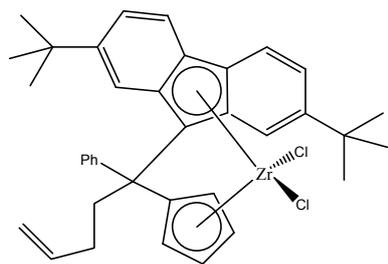
45 En conformidad con un aspecto de la presente invención, una composición catalizadora comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metaloceno posee la fórmula:



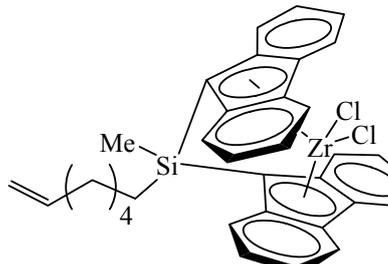
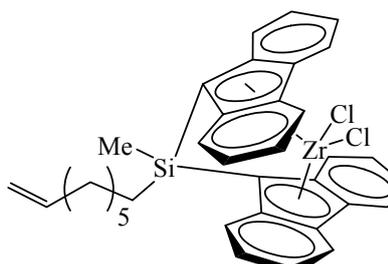
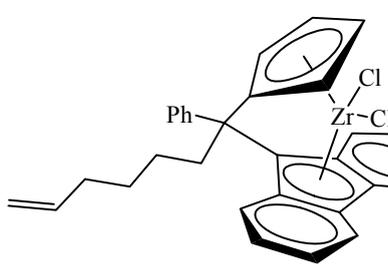
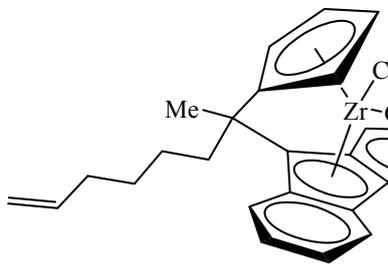
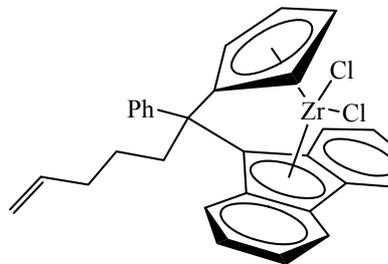
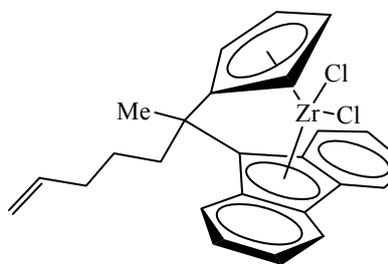
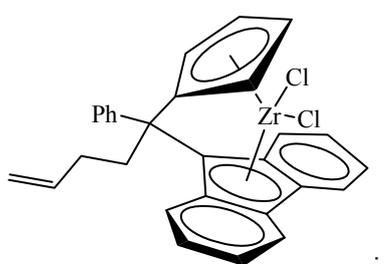
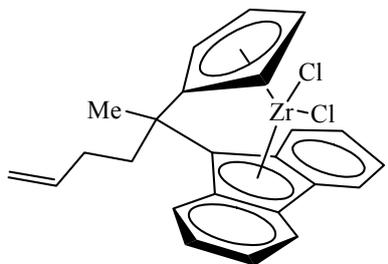
50 donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido a ambas (X^1) y (X^2) , donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático o aromático que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que posee de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alquilo que posee de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, (X^3) y (X^4) independientemente son un haluro, y

M¹ es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo puente disustituido puede ser fenilo o metilo. El segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser butenilo, pentenilo, o hexenilo.

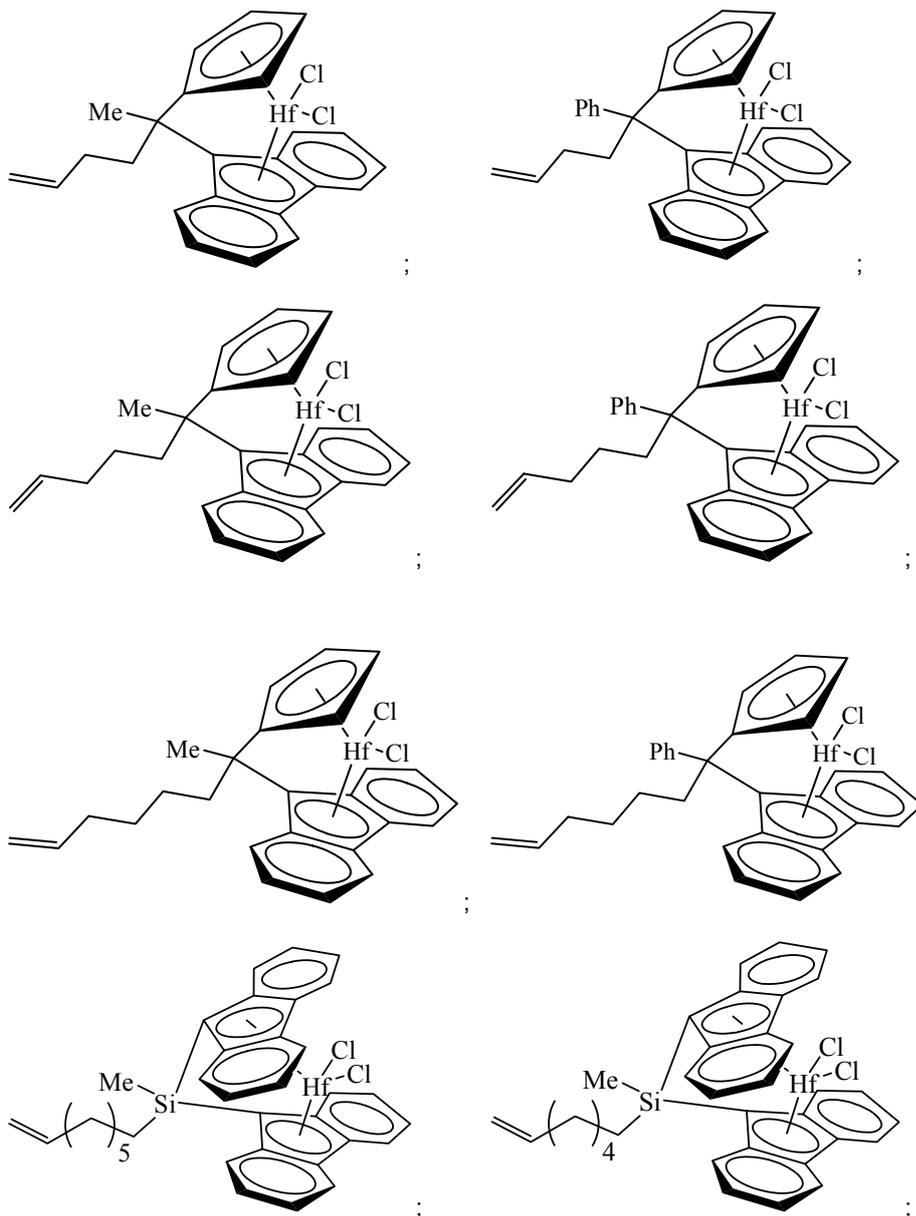
En conformidad con este y otros aspectos de la presente invención, el primer metaloceno puede ser:



5



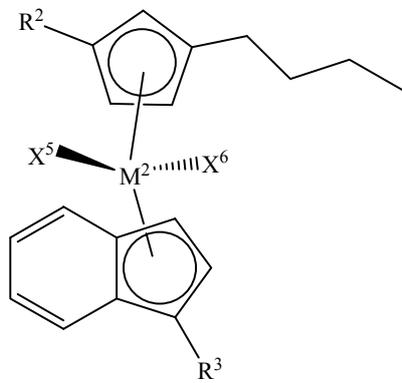
10



5

o cualquier combinación de los mismos.

El segundo compuesto de metaloceno posee la fórmula:



10

donde R^2 es H o $-CH_3$; R^3 es $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=CH(CH_2)_2-$, $Ph(CH_2)_3-$, $CH_3(CH_2)_3-$, o H; X^5 y X^6 independientemente son un haluro; y M^2 es Zr o Hf.

En conformidad con este y otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. En conformidad con otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. En conformidad

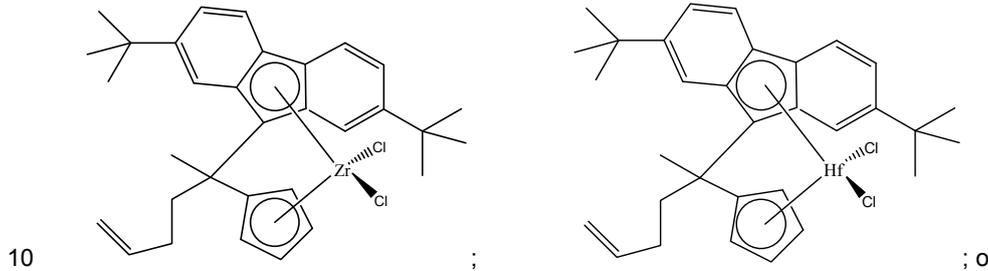
con aún otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno y el segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

El compuesto de organoaluminio utilizado con la presente invención puede tener la fórmula:



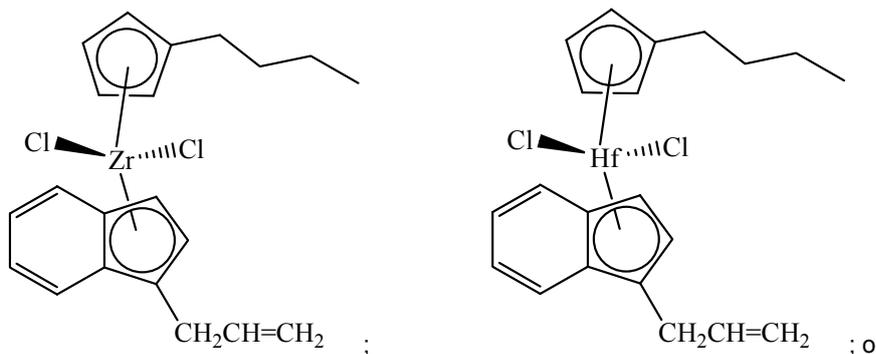
- 5 donde (R^2) es un grupo alifático que posee de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R^2) es un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, o un grupo isobutilo.

En conformidad con otro aspecto de la presente invención, una composición catalizadora comprende un compuesto de *ansa*-metalloceno, un compuesto de metalloceno sin puente, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. El compuesto de *ansa*-metalloceno es:



una combinación de los mismos.

El compuesto de metalloceno sin puente es:

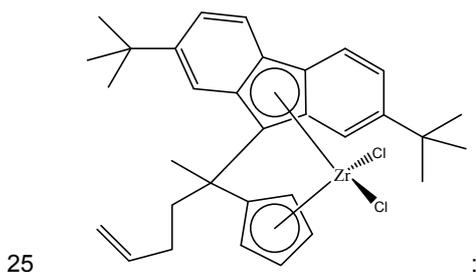


una combinación de los mismos.

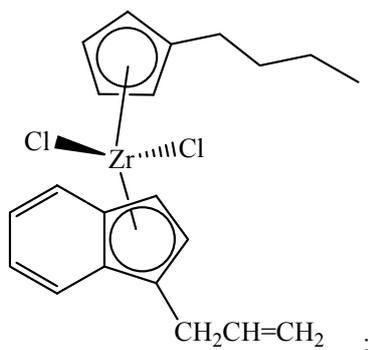
- 15 En conformidad con este y otros aspectos de la presente invención, el soporte activador puede ser óxido de aluminio fluorado, óxido de aluminio clorado, óxido de aluminio bromado, óxido de aluminio sulfatado, óxido de silicio y aluminio fluorado, óxido de silicio y aluminio clorado, óxido de silicio y aluminio bromado, óxido de silicio y aluminio sulfatado, óxido de silicio y zirconio fluorado, óxido de silicio y zirconio clorado, óxido de silicio y zirconio bromado, óxido de silicio y zirconio sulfatado, una arcilla pilareada, o cualquier combinación de los mismos.

- 20 La composición catalizadora de la presente invención de ese modo puede comprender un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un soporte activador, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde:

- (a) el primer compuesto de metalloceno es:

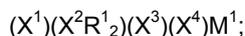


- (b) el segundo compuesto de metalloceno es:



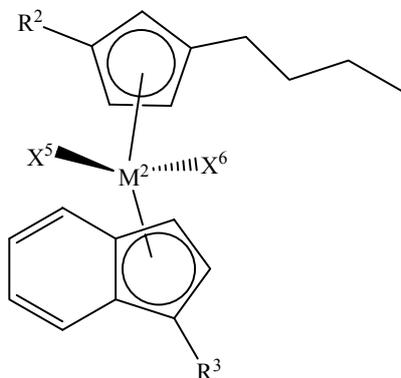
- (c) el soporte activador es óxido de aluminio sulfatado;
 (d) el compuesto de organoaluminio es tri-n-butilaluminio.

5 La presente invención también contempla un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalizadora. El proceso comprende contactar la composición catalizadora con al menos un tipo de monómero olefínico en condiciones de polimerización, donde la composición catalizadora comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno, un compuesto de metaloceno sin puente, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. El compuesto de *ansa*-metaloceno posee la fórmula:



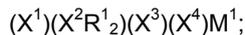
- 10 donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido a ambos (X^1) y (X^2) , donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático o aromático que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que posee de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alquilo que posee de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, (X^3) y (X^4) independientemente son un haluro, y M^1 es Zr o Hf.

El metaloceno sin puente posee la fórmula:



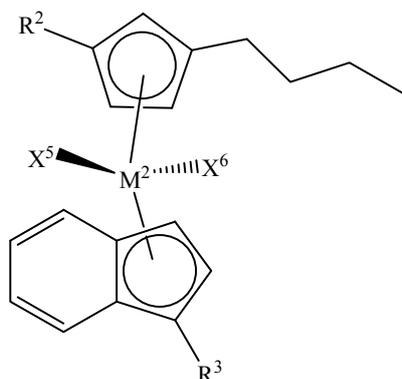
- 20 donde R^2 es H o $-CH_3$; R^3 es $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=CH(CH_2)_2-$, $Ph(CH_2)_3-$, $CH_3(CH_2)_3$, o H; X^5 y X^6 independientemente son un haluro; y M^2 es Zr o Hf.

La presente invención además contempla un proceso para producir una composición catalizadora que comprende contactar un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y al menos un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metaloceno posee la fórmula:



- 25 donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido a ambos (X^1) y (X^2) , donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puente disustituido comprende un grupo alifático o aromático que posee de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que posee de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alquilo que posee de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, (X^3) y (X^4) independientemente son un haluro, y M^1 es Zr o Hf.

El segundo metaloceno posee la fórmula:



donde R^2 es H o $-CH_3$; R^3 es $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=CH(CH_2)_2-$, $Ph(CH_2)_3-$, $CH_3(CH_2)_3$, o H; X^5 y X^6 independientemente son un haluro; y M^2 es Zr o Hf.

Breve descripción de las figuras

5 La **FIG. 1** representa el espectro de RMN para $Zr[\eta-C_5H_4-(nBu)]Cl_3$ formado en conformidad con el Ejemplo 1.

La **FIG. 2** representa el espectro de RMN para $Zr[\eta-C_5H_4-(nBu)]Cl_3$ formado en conformidad con el Ejemplo 2.

La **FIG. 3** representa una comparación del nivel de incorporación de monómero mediante la utilización de compuestos de metalloceno de la presente invención con aquel de dicloruro de bis-indenil zirconio.

10 La **FIG. 4** representa la distribución de peso molecular de un polímero ejemplar preparado en conformidad con la presente invención.

Definiciones

Para definir más claramente los términos utilizados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporada en la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, rige la definición o uso proporcionado en la presente memoria.

El término "polímero" se utiliza en la presente memoria para significar homopolímeros que comprende etileno y copolímeros de etileno y otro comonómero olefínico. "Polímero" también se utiliza en la presente memoria para significar homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en la presente memoria.

20 El término "cocatalizador" se utiliza en general en la presente memoria para referirse al compuesto de organoaluminios puede constituir un componente de la composición catalizadora. Adicionalmente, "cocatalizador" se refiere a los componentes opcionales de la composición catalizadora que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organozinc, o compuestos iónicos ionizantes, según lo que se describe en la presente memoria. El término "cocatalizador" puede ser utilizado sin importar la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que el compuesto puede operar. En un aspecto de la presente invención, el término "cocatalizador" se utiliza para distinguir ese componente de la composición catalizadora del compuesto de metalloceno.

25 El término "compuesto de fluororgano boro" se utiliza en la presente memoria con su significado común para referirse a compuestos neutrales de la forma BY_3 . El término "compuesto de fluoroorgano borato" también posee su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluororgano boro de la forma $[cación]^+[BY_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, los compuestos de fluororgano boro y fluoroorgano borato típicamente se denominan colectivamente "compuestos de organoboro", o por su nombre como el contexto lo requiera.

35 El término mezcla "precontactada" se utiliza en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo previo a que la primera mezcla sea utilizada para formar una mezcla "postcontactada" o segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto de metalloceno (o compuestos), monómero olefínico, y compuesto de organoaluminio (o compuestos), antes de que esta mezcla sea contactada con el soporte activador y compuesto de organoaluminio adicional opcional. De ese modo, precontactada describe componentes que son utilizados para poner en contacto uno con otro, pero previo a contactar los componentes de la segunda mezcla postcontactada. Por consiguiente, la presente invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que la mezcla se haya preparado. Por ejemplo, en conformidad con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se pone en contacto con el metalloceno y el monómero olefínico, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto utilizado para preparar la mezcla precontactada. E este caso, el compuesto o componente de organoaluminio precontactado se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se utilizó para preparar la mezcla precontactada.

De manera similar, el término mezcla “postcontactada” se utiliza en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo, y un constituyente del que es la mezcla “precontactada” o primera mezcla de componentes catalizadores que fueron contactados durante un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla “postcontactada” se utiliza en la presente memoria para describir la mezcla del compuesto de metaloceno, monómero olefínico, compuesto de organoaluminio, y óxido sólido tratado químicamente, formado a partir del contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para fabricar la mezcla postcontactada. En general, el componente adicional añadido para fabricar la mezcla postcontactada es el óxido sólido tratado químicamente, y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio igual o diferente del compuesto de organoaluminio utilizado para preparar la mezcla precontactada, según lo que se describe en la presente memoria. Por consiguiente, la presente invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que la mezcla se haya preparado.

El término “metaloceno”, según lo utilizado en la presente memoria, describe un compuesto que comprende dos ligandos del tipo η^5 -cicloaladienilo en la molécula. De ese modo, los metalocenos de la presente invención don compuestos de bis(ligando del tipo η^5 -ciclopentadienilo) según lo definido en las reivindicaciones anexadas. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente como el “catalizador”, del mismo modo el término “cocatalizador” se utiliza en la presente memoria para referirse al compuesto de organoaluminio. A menos que se especifique lo contrario, se utilizan las siguientes abreviaturas: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo; y Flu para fluorenilo.

Los términos “composición catalizadora”, “mezcla catalizadora”, y similares no dependen del producto real que resulta del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el desarrollo del cocatalizador de aluminio, el compuesto de metaloceno, cualquier monómero olefínico utilizado para preparar una mezcla precontactada, o el óxido sólido tratado químicamente después de combinar estos componentes. Por ello, los términos “composición catalizadora”, “mezcla catalizadora”, y similares puede incluir ambas composiciones heterogéneas y composiciones homogéneas.

El término “hidrocarbilo” se utiliza en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo que incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloaladienilo, alquino, aralquilo, aralqueno, aralquino, y similares, e incluye todos los derivados de los mismos sustituidos con heteroátomo, lineales, ramificados, sustituidos, no sustituidos.

Los términos “óxido sólido tratado químicamente”, “soporte activador de óxido sólido”, “soporte activador ácido”, “soporte activador”, “compuesto de óxido sólido tratado”, o simplemente “activador”, y similares se utilizan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe Comportamiento ácido Lewis o ácido Brønsted, y que ha sido tratado con un componente electrón atrayente, típicamente un anión, y que es calcinado. El componente electrón atrayente es típicamente un compuesto fuente de anión electrón atrayente. De ese modo, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión electrón atrayente. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos “soporte” y “soporte activador” no se utilizan para implicar que estos componentes son inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición catalizadora.

Aunque puede utilizarse cualquier método, dispositivo, y material similar o equivalente a aquellos descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la invención, en la presente memoria se describen los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria por referencia a los fines de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que pueden utilizarse en conexión con la invención ahora descrita. Las publicaciones debatidas más arriba y en todo el texto se proporcionan únicamente para su divulgación previo a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe interpretarse como una admisión de que los inventores no tienen derecho a adelantar dicha divulgación en virtud de la invención anterior.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros típicos ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según el contexto lo requiera.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida en general a nuevas composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, y métodos para utilizar las composiciones catalizadoras para polimerizar olefinas. La presente invención además está dirigida a un método para preparar complejos de ciclopentadienilo y un método para aislar dichos compuestos como un sólido.

En particular, la presente invención se refiere a nuevas composiciones catalizadoras y métodos para utilizar dichas composiciones catalizadoras para formar poliolefinas que poseen un excelente equilibrio de rigidez y resistencia al

crecimiento lento de grietas. La composición catalizadora incluye al menos dos metalocenos. El primer compuesto de metaloceno se utiliza para producir un componente de alto peso molecular, y en general es un metaloceno con puente estrecho que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, utilizado para producir el componente de bajo peso molecular, en general es sin puente y es más sensible al hidrógeno que el primer metaloceno. Los metalocenos se combinan con un activador sólido, un compuesto de alquilo de aluminio, y un monómero olefínico para producir la poliolefina bimodal deseada. Se ha descubierto que el sistema catalizador de bi-metaloceno de la presente invención proporciona una combinación útil de propiedades poliolefínicas, tales como rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas, por lo que la resina es apropiada para soplar película, formar una tubería, etcétera.

En conformidad con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición química. La composición incluye un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. En conformidad con otros aspectos, la presente invención está dirigida a una composición catalizadora, una composición catalizadora para polimerizar olefinas, un método para preparar una composición catalizadora, un método para utilizar una composición catalizadora, y similares, donde en cada caso abarca un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. La presente invención además está dirigida a un método para producir poliolefinas y película, y poliolefinas y película producida a partir de la misma. En conformidad con aún otro aspecto, la presente invención está dirigida a un método para preparar compuestos de monociclopentadienilo que pueden ser utilizados para formar compuestos de metaloceno.

20 **A. Composición y componentes catalizadores**

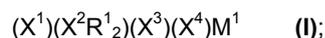
La presente invención está dirigida a una composición catalizadora que incluye un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. El primer metaloceno produce un componente de alto peso molecular, y en general es un metaloceno con puente estrecho que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, utilizado para producir el componente de bajo peso molecular, en general es sin puente y es más sensible al hidrógeno que el primer metaloceno. La combinación de metalocenos se utiliza con un soporte activador y un compuesto de organoaluminio para formar poliolefinas que posee un excelente equilibrio de rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas.

Las composiciones catalizadoras que incluyen diversas combinaciones de estos metalocenos incluyen, pero no se limitan a, al menos un primer compuesto de metaloceno, al menos un segundo compuesto de metaloceno, y cualquier combinación de más que un primer compuesto de metaloceno, más que un segundo compuesto de metaloceno también está contemplada por la presente invención. Además, el uso de más que un soporte activador y más que un compuesto de organoaluminio también está contemplado.

1. Los compuestos de metaloceno

35 (a) *El primer compuesto de metaloceno*

En conformidad con un aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metaloceno es un compuesto de *ansa*-metaloceno que posee la fórmula:



donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo; (X^2) es fluorenilo; (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido a ambos (X^1) y (X^2) , donde el átomo es carbono o silicio; un primer sustituyente del grupo puente disustituido comprende un grupo alifático o aromático que posee de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono; un segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que posee de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono; R^1 es H o un grupo alquilo que posee de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) independientemente son un haluro; y M^1 es Zr o Hf.

En conformidad con un aspecto de la presente invención, el primer sustituyente del grupo puente disustituido puede ser fenilo o metilo. El segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser butenilo, pentenilo, o hexenilo. En este y otros aspectos, (X^3) y (X^4) pueden ser iguales o diferentes.

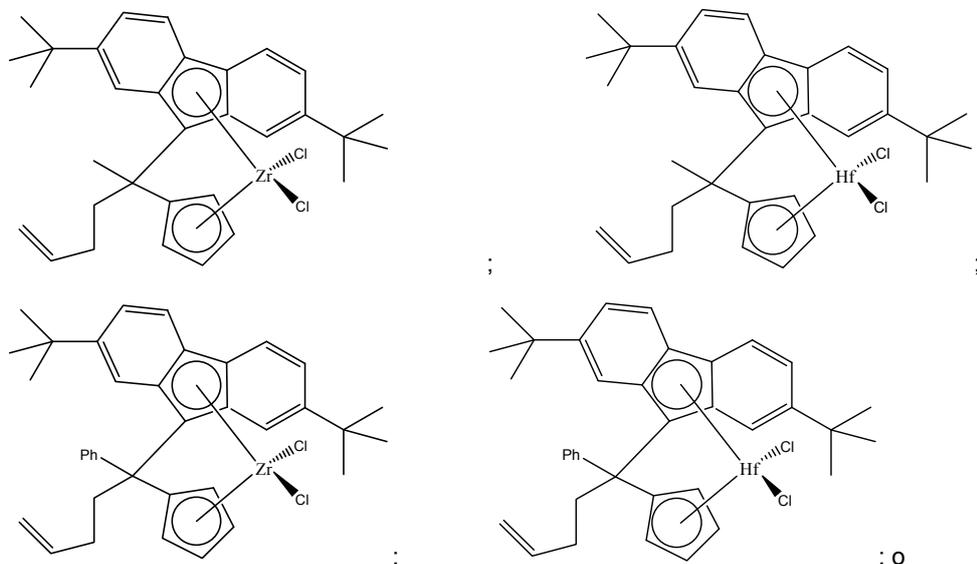
En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metaloceno es un compuesto de *ansa*-metaloceno que posee la fórmula:



donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo; (X^2) es fluorenilo; (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido a ambos (X^1) y (X^2) , donde el átomo es carbono o silicio; un primer sustituyente del grupo puente disustituido comprende un grupo alifático o aromático que posee de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; un segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que posee de 3 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^1 es un grupo alquilo que posee de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) independientemente son un haluro; y M^1 es Zr o Hf.

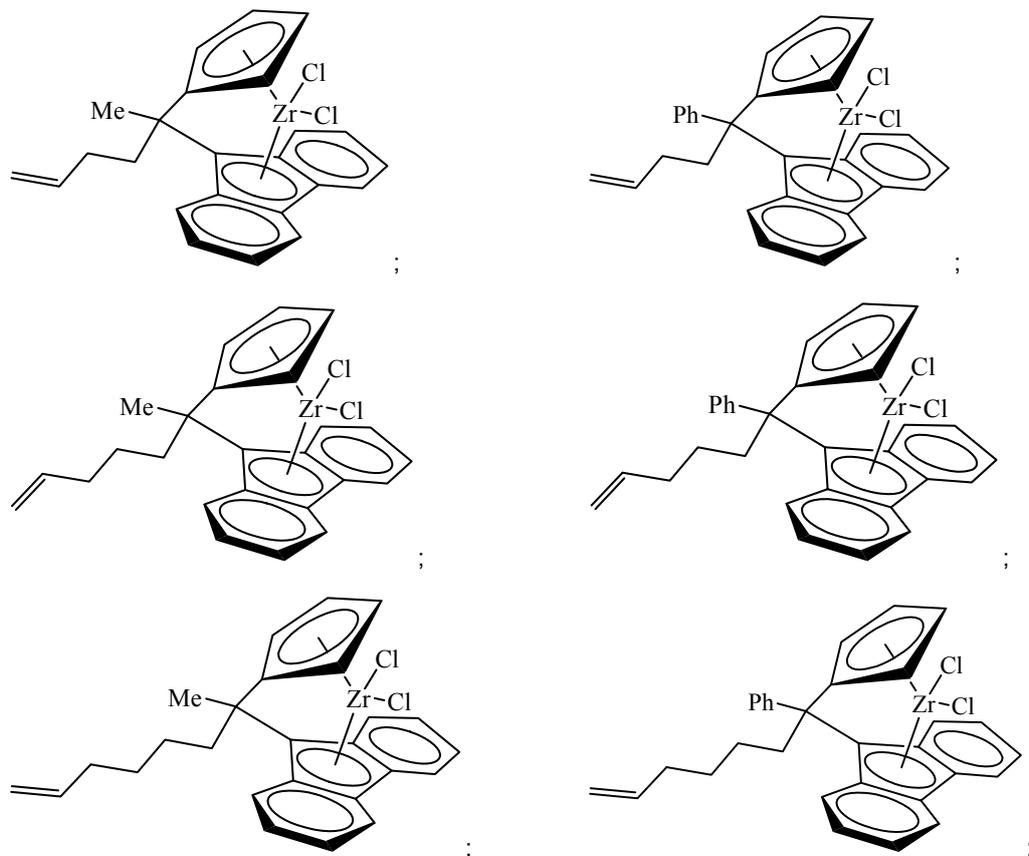
En conformidad con un aspecto de la presente invención, el primer sustituyente del grupo puente disustituido puede ser fenilo o metilo. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser butenilo, pentenilo, o hexenilo.

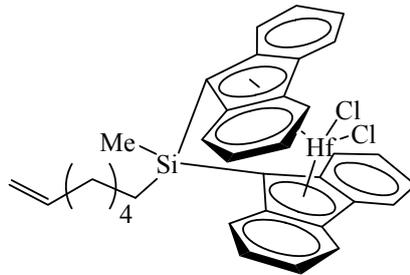
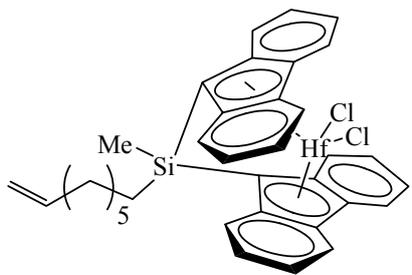
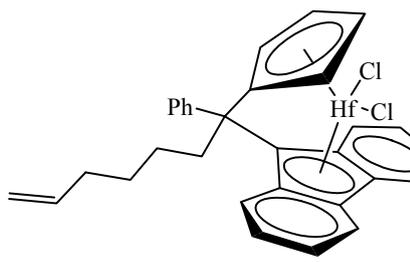
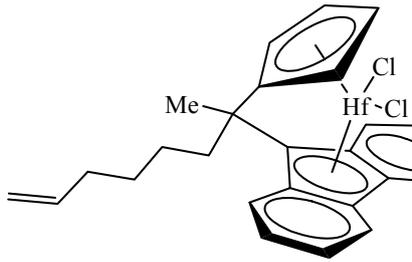
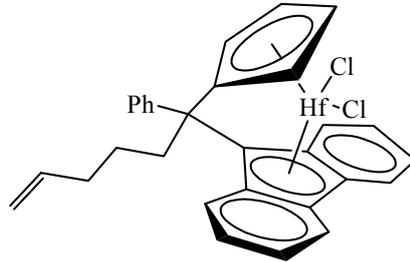
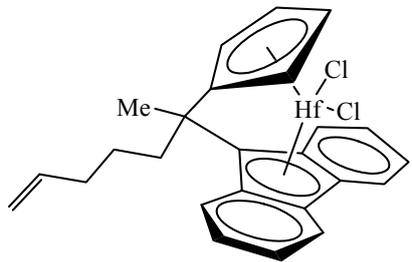
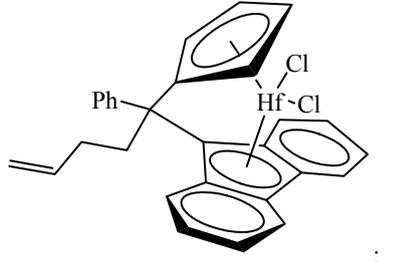
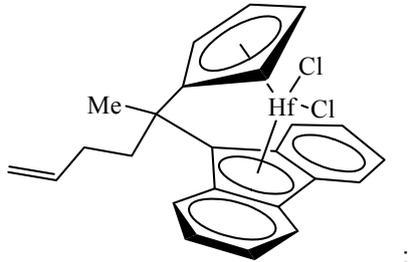
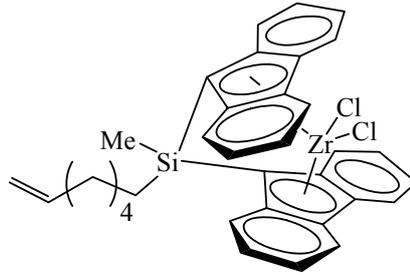
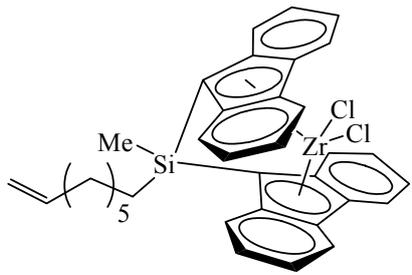
5 Algunos ejemplos de compuestos de metaloceno que pueden ser apropiados para el uso como el primer compuesto de metaloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:



cualquier combinación de los mismos.

10 Los ejemplos adicionales de compuestos de metaloceno que pueden ser apropiados para el uso como el primer compuesto de metaloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:





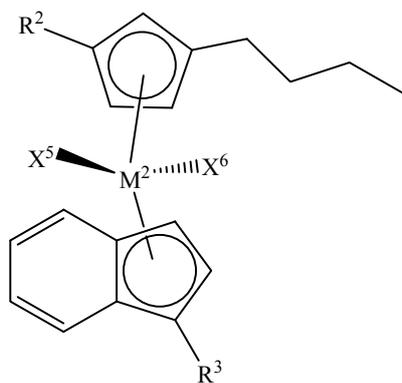
5

o cualquier combinación de los mismos.

(b) *El segundo compuesto de metalloceno*

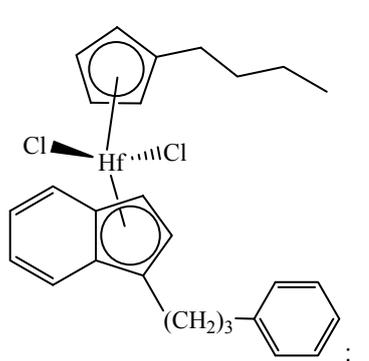
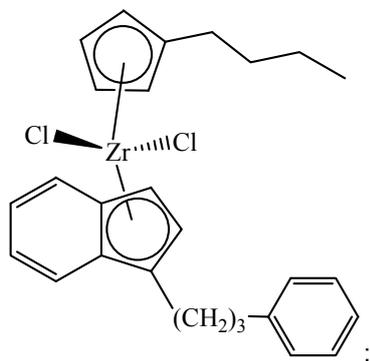
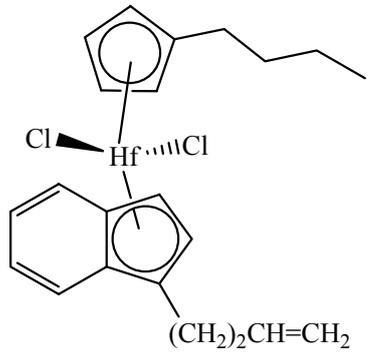
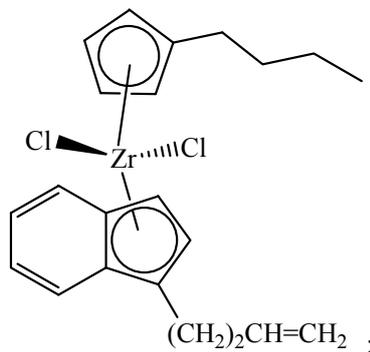
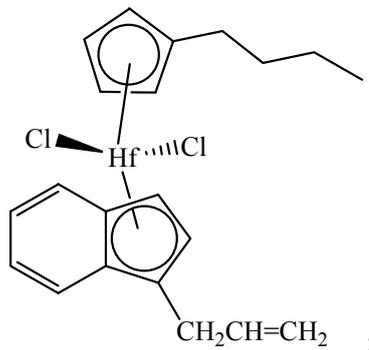
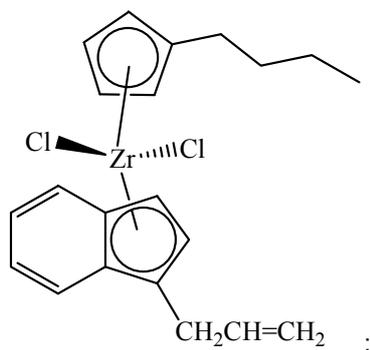
10 El segundo compuesto de metalloceno utilizado de acuerdo con la presente invención se caracteriza por la incorporación de comonómero mas pobre que $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$. Además, el segundo metalloceno exhibe actividad de polimerización más alta que $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$. Los catalizadores son ampliamente, y positivamente, sensibles al hidrógeno, lo que produce un polímero de bajo peso molecular que mantiene al mismo tiempo alta actividad.

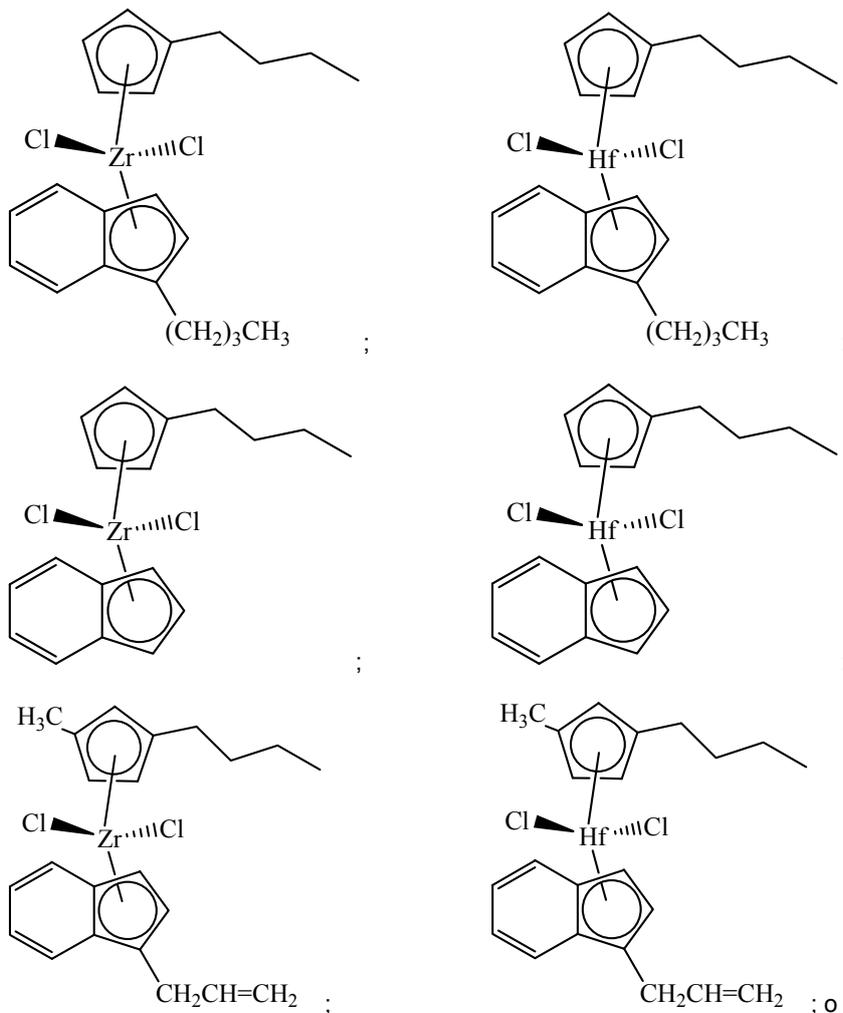
De acuerdo con la presente invención, el segundo compuesto de metalloceno es un compuesto de metalloceno sin puente que posee la fórmula:



donde R^2 es H o $-CH_3$; y R^3 es $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=CH(CH_2)_2-$, $Ph(CH_2)_3-$, $CH_3(CH_2)_3$, o H; X^5 y X^6 independientemente son un haluro; y M^2 es Zr o Hf. En este y otros aspectos, (X^5) y (X^6) pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos de compuestos de metalloceno que pueden ser apropiados para el uso como el segundo compuesto de metalloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:

5





cualquier combinación de los mismos.

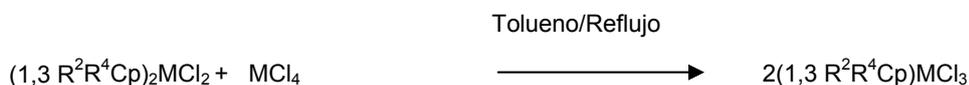
- 5 En este y otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. En aún otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. En aún otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

(c) *Síntesis de complejos de monociclopentadienilo*

La presente invención también proporciona un método para preparar compuestos de monociclopentadienilo ("compuestos de semi-metaloceno") que dan como resultado mayor rendimiento del compuesto deseado. La presente invención además proporciona un método para aislar el compuesto deseado como un sólido. Si bien se proporcionan diversos compuestos ejemplares en la presente memoria, debe entenderse que el método de la presente invención puede ser utilizado para preparar numerosos otros compuestos de semi-metaloceno. En un aspecto, los compuestos de semi-metaloceno formados en conformidad con la presente invención pueden utilizarse para formar compuestos de metaloceno que sean apropiados para el uso en un sistema catalizador dual.

El método actualmente conocido para preparar un complejo de monociclopentadienilo comprende añadir ZrCl_4 sólido en una solución de agitación de ZrCp_2Cl_2 o un análogo de Cp sustituido en tolueno a temperatura ambiente y agitar durante aproximadamente 1 hora. La mezcla resultante se filtra para producir el producto deseado como un aceite oscuro. Mediante la utilización de este método para fabricar dichos compuestos, la mezcla resultante consiste básicamente en material de partida sin reaccionar dicloruro de zirconoceno.

En conformidad con la presente invención, la mezcla de reacción se somete a reflujo en tolueno durante aproximadamente 20 horas. Al realizar esto, la reacción es casi cuantitativa en comparación con la síntesis a temperatura ambiente conocida actualmente.



donde M es Zr o Hf; R² es H, un grupo alquilo, o un grupo alqueno, y R⁴ es H, un grupo alquilo, o un grupo alqueno. En un aspecto, R² es un grupo alquilo y R⁴ es H o un grupo alquilo. De ese modo, los ejemplos de compuestos de semi-metaloceno que pueden formarse en conformidad con la presente invención incluyen, pero no se limitan a Zr[η-C₅H₄-(nBu)]Cl₃ y Zr[η-C₅H₃-(nBu, Me)_{1,3}]Cl₃.

5 En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el compuesto de semi-metaloceno opcionalmente se asila como un sólido. El sólido se forma mediante el contacto de la mezcla de reacción con CH₂Cl₂ y pentano, hexano, heptano, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el sólido se forma mediante el contacto de la mezcla de reacción con una mezcla de CH₂Cl₂ y pentano para producir los tricloruros como un sólido. La relación de CH₂Cl₂ y pentano puede ser 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, o 1:6, o cualquier otra relación apropiada.
10 Alternativamente, puede utilizarse una mezcla de CH₂Cl₂ con hexano. Alternativamente aún, puede utilizarse una mezcla de CH₂Cl₂ con heptano. La cantidad de mezcla de CH₂Cl₂/pentano utilizada puede variar para cada mezcla de reacción, por ejemplo, para 38g de (nBuCp)₂ZrCl₂ aproximadamente puede utilizarse 150 ml de CH₂Cl₂ y 300 ml de pentano.

15 La mezcla de reacción puede ponerse en contacto varias veces con la mezcla de CH₂Cl₂/pentano si es necesario o se desea. En un aspecto, la mezcla de reacción puede ponerse en contacto con la mezcla de CH₂Cl₂/pentano una vez. En otro aspecto, la mezcla de reacción puede ponerse en contacto con la mezcla de CH₂Cl₂/pentano dos veces. En otro aspecto, la mezcla de reacción puede ponerse en contacto con la mezcla de CH₂Cl₂/pentano tres veces. En aún otro aspecto, la mezcla de reacción puede ponerse en contacto con la mezcla de CH₂Cl₂/pentano cuatro o más veces.

20 Este método proporciona el compuesto de semi-metaloceno en al menos aproximadamente 50% de rendimiento. En un aspecto, el método de la presente invención proporciona el compuesto de semi-metaloceno en al menos aproximadamente 60% de rendimiento. En otro aspecto, el método de la presente invención proporciona el compuesto de semi-metaloceno en al menos aproximadamente 70% de rendimiento. En aún otro aspecto, el método de la presente invención proporciona el compuesto de semi-metaloceno en al menos aproximadamente 80%
25 de rendimiento. En aún otro aspecto, el método de la presente invención proporciona el compuesto de semi-metaloceno en al menos aproximadamente 90% de rendimiento. En aún otro aspecto, el método de la presente invención proporciona el compuesto de semi-metaloceno en al menos aproximadamente 95% de rendimiento.

2. El soporte activador

30 La presente invención abarca diversas composiciones catalizadoras que incluyen un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el soporte activador puede comprender una arcilla pilareada.

35 El óxido sólido tratado químicamente exhibe acidez potenciada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un catalizador activador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Si bien el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalizadora. La función de activación del soporte activador es evidente in en la actividad potenciada de la composición catalizadora en su totalidad, en comparación con una composición catalizadora que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, aún en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro, o compuestos iónicos ionizantes.
40

45 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión electrón atrayente. Si bien no intentamos ceñirnos a la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente electrón atrayente aumenta o potencia la acidez del óxido. De ese modo, el soporte activador exhibe acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted que el óxido sólido no tratado, o el soporte activador posee un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratado y no tratado bajo reacciones catalizadas ácidas.

50 El óxido sólido tratado químicamente de la presente invención se forma en general a partir de un óxido sólido inorgánico que posee una porosidad relativamente alta que exhibe comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente electrón atrayente, típicamente un anión electrón atrayente, para formar un soporte activador.

55 En conformidad con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido utilizado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,1 cc/g. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.

60 En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g.

En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

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

Los ejemplos apropiados de materiales o compuestos de óxido sólido que pueden utilizarse para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no se limitan a, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, y similares, que incluyen óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede ser óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, fosfato de aluminio, heteropolitungstos, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de la presente invención abarca materiales de óxido tales como óxido de aluminio, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tales como óxido de silicio y aluminio, y combinaciones y sus mezclas. Los compuestos de óxido mixto tales como óxido de silicio y aluminio pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más que un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxido mixtos que pueden utilizarse en el soporte activador de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, óxido de silicio y aluminio, óxido de silicio y titanio, óxido de silicio y zirconio, zeolitas, diversos minerales de arcilla, óxido de aluminio y titanio, óxido de aluminio y zirconio, aluminato de zinc y similares.

El componente electrón atrayente utilizado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido con el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no es tratado con al menos un anión electrón atrayente). En conformidad con un aspecto de la presente invención, el componente electrón atrayente es un anión electrón atrayente obtenido a partir de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que puede servir como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones electrón atrayentes incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, y similares, que incluye mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también pueden emplearse otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones electrón atrayentes en la presente invención.

De ese modo, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente utilizado con la presente invención puede ser óxido de aluminio fluorado, óxido de aluminio clorado, óxido de aluminio bromado, óxido de aluminio sulfatado, óxido de silicio y aluminio fluorado, óxido de silicio y aluminio clorado, óxido de silicio y aluminio bromado, óxido de silicio y aluminio sulfatado, óxido de silicio y zirconio fluorado, óxido de silicio y zirconio clorado, óxido de silicio y zirconio bromado, óxido de silicio y zirconio sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

Cuando el componente electrón atrayente comprende una sal de un anión electrón atrayente, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal se revierta o se descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que imponen la adaptabilidad de la sal particular para que sirva como una fuente para el anión electrón atrayente incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, los efectos de apareamiento iónico entre el catión y anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes apropiados en la sal del anión electrón atrayente incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H⁺, [H(OEt)₂]⁺, y similares.

Además, pueden utilizarse combinaciones de uno o más aniones electrón atrayentes diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de componentes electrón atrayentes pueden ponerse en contacto con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que produzca la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de la presente invención es emplear dos o más compuestos fuentes de anión electrón atrayente en dos o más etapas de contacto separadas.

De ese modo, un ejemplo de dicho proceso por el que un óxido sólido tratado químicamente se prepara es el siguiente: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una primera mezcla, esta primera mezcla después se calcina y después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una segunda mezcla, la segunda mezcla después se calcina para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primero y segundo compuestos fuente de anión electrón atrayente pueden ser compuestos diferentes o el mismo compuesto.

En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido material, un óxido mixto material, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente electrón atrayente, y opcionalmente es tratado con una fuente de

metal, que incluye sales de metal, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. El metal o ion metálico puede ser, por ejemplo, zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que incluyen un metal o ion metálico incluyen, pero no se limitan a, óxido de aluminio clorado impregnado con zinc, óxido de aluminio fluorado impregnado con titanio, óxido de aluminio fluorado impregnado con zinc, óxido de silicio y aluminio clorado impregnado con zinc, óxido de silicio y aluminio fluorado impregnado con zinc, óxido de aluminio sulfatado impregnado con zinc, óxido de aluminato de zinc clorado, óxido de aluminato de zinc fluorado, óxido de aluminato de zinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

Puede utilizarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede añadirse a o impregnarse en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente convertirse en el metal soportado con la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido además puede comprender un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, puede utilizarse zinc para impregnar el óxido sólido debido a que proporciona buena actividad catalizadora y bajo costo.

El óxido sólido puede ser tratado con sales de metal o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que el óxido sólido es tratado con el anión electrón atrayente. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión electrón atrayente, y el ion metálico típicamente se calcina. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión electrón atrayente, y la sal de metal o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

Pueden utilizarse diversos procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión electrón atrayente. No se requiere que el compuesto de óxido sólido sea calcinado previo al contacto con la fuente de anión electrón atrayente. El producto de contacto puede calcinarse durante o después de que el compuesto de óxido sólido entra en contacto con la fuente de anión electrón atrayente. El compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se han informado diversos procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes Estadounidenses Núm. 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, cada uno de los que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad.

En conformidad con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido material puede ser tratado químicamente mediante el contacto del mismo con al menos un componente electrón atrayente, típicamente una fuente de anión electrón atrayente. Además, el óxido sólido material opcionalmente puede tratarse químicamente con un ion metálico, y después se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido material y fuente de anión electrón atrayente se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

El método por el que el óxido se pone en contacto con el componente electrón atrayente, típicamente una sal o un ácido de un anión electrón atrayente, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. De ese modo, después de cualquier método de contacto, se calcina la mezcla contactada del óxido sólido, anión electrón atrayente, e ion metálico opcional.

El óxido sólido soporte activador (óxido sólido tratado químicamente) de ese modo puede producirse mediante un proceso que comprende:

- 1) contactar un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para formar el óxido sólido soporte activador.

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

- 1) contactar al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una primera mezcla;
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) contactar la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el óxido sólido soporte activador.

En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se produce o se forma mediante el contacto del óxido sólido con el compuesto fuente de anión electrón atrayente, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante, o después de contactar la fuente de anión electrón atrayente, y donde hay una ausencia sustancial de aluminosanos y organoboratos.

La calcinación del óxido sólido tratado en general es conducida en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede conducirse a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación puede conducirse durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas, por ejemplo, durante aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas. De ese modo, por ejemplo, la calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Puede utilizarse cualquier tipo de ambiente apropiado durante la calcinación. En general, la calcinación se conduce en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, puede utilizarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En conformidad con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido material puede ser tratado con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente puede tratarse con un ion metálico, y después puede calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (denominada "agente sulfonante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominada un agente fluorante"), o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos incluyen, pero no se limitan a: óxido de aluminio bromado, óxido de aluminio clorado, óxido de aluminio fluorado, óxido de aluminio sulfatado, óxido de silicio y aluminio bromado, óxido de silicio y aluminio clorado, óxido de silicio y aluminio fluorado, óxido de silicio y aluminio sulfatado, óxido de silicio y zirconio bromado, óxido de silicio y zirconio clorado, óxido de silicio y zirconio fluorado, óxido de silicio y zirconio sulfatado; una arcilla pilareada, tales como una montmorillonita pilareada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; óxido de aluminio fosfatado u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro, o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de los soportes activadores opcionalmente puede tratarse con un ion metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse mediante el contacto de un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro puede añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente apropiado tal como alcohol o agua, que incluye, pero sin limitarse a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes que pueden ser apropiados en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido hidrofúrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio NH_4HF_2 puede utilizarse como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y rápida disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente fluorante capaz de contactar completamente el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes fluorantes descritos previamente, pueden utilizarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. El fluoruro de hidrógeno gaseoso o el mismo flúor también pueden utilizarse con el óxido sólido es fluorado durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante es evaporar un agente fluorante en una corriente gaseosa utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

En forma similar, en otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado puede formarse mediante el contacto de un óxido sólido con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente apropiado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y contactar completamente el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, pueden utilizarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles útiles que pueden ser apropiados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. También puede utilizarse cloruro de hidrógeno gaseoso o el mismo cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es evaporar un agente clorante en una corriente gaseosa utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de fluoruro o ion cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, óxido de silicio y aluminio, antes de la calcinación. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de fluoruro o ion cloruro presente antes de la calcinación de el óxido sólido puede ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 25% en peso, y en conformidad con otro aspecto de la presente invención, puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede secarse mediante cualquier método conocido en la técnica que incluye, pero sin limitarse a, filtrado por succión seguido por evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado

El óxido de silicio y aluminio utilizado para preparar el óxido de silicio y aluminio tratado típicamente posee un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. En conformidad con un aspecto de la presente invención, el volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, y en conformidad con otro aspecto de la presente invención, el volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Además, el óxido de silicio y aluminio puede tener un área superficial mayor que aproximadamente 100 m²/g. En conformidad con un aspecto de la presente invención, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente 250 m²/g, y en conformidad con otro aspecto de la presente invención, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente 350 m²/g.

El óxido de silicio y aluminio utilizado con la presente invención típicamente posee un contenido de óxido de aluminio de aproximadamente 5 a aproximadamente 95%. En conformidad con un aspecto de la presente invención, el contenido de óxido de aluminio del óxido de silicio y aluminio puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, y en conformidad con otro aspecto de la presente invención, el contenido de óxido de aluminio del óxido de silicio y aluminio puede ser de aproximadamente 8% a aproximadamente 30% óxido de aluminio en peso. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el componente de óxido sólido puede comprender óxido de aluminio sin óxido de silicio, y en conformidad con otro aspecto de la presente invención, el componente de óxido sólido puede comprender óxido de silicio sin óxido de aluminio.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido tal como óxido de aluminio u óxido de silicio y aluminio, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado además es tratado con un ion metálico de manera tal que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. En conformidad con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y óxido de aluminio. En algunos casos, el óxido de aluminio sulfatado se forma mediante un proceso donde el óxido de aluminio es tratado con una fuente de sulfato, por ejemplo, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso puede llevarse a cabo mediante la formación de una suspensión de óxido de aluminio en un disolvente apropiado tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada de agente sulfatante. Los disolventes orgánicos apropiados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

En conformidad con un aspecto de la presente invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 partes en peso a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y en conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, de aproximadamente 5 partes en peso a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método conocidos en la técnica que incluye, pero no se limitan a, filtrado por succión seguido por evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador comprende una arcilla pilareada. El término "arcilla pilareada" se utiliza para referirse a materiales de arcilla que han intercambiado iones con grandes cationes complejos de metal altamente cargados típicamente polinucleares. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. De ese modo, el término pilarear se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados con iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos después se inmovilizan dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido de metal, soportando efectivamente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. De ese modo, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de grilla expandida se mantiene y la porosidad se potencia. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de pilarización y el material de arcilla progenitor utilizado. Los ejemplos de pilarización y arcilla pilareadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, páginas 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente Estadounidense Núm. 4.452.910; Patente Estadounidense Núm. 5.376.611; y Patente Estadounidense Núm. 4.060.480; cada una de las que se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que poseen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede utilizarse cualquier arcilla pilareada que puede potenciar la polimerización de olefinas en la composición catalizadora de la presente invención. Por ello, los minerales de arcilla apropiados para la pilarización incluyen, pero no se limitan a: alofanos; esmectitas, ambos dioctaédrica (Al) y trioctaédrica (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; clorititas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas, y paligorsquitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilareada comprende bentonita o montmorilonita. El principal componente de bentonita es montmorilonita.

La arcilla pilareada puede pretratarse si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilareada puede pretratarse mediante el secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se

describe un pretratamiento ejemplar, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo en muchas otras temperaturas y tiempos, que incluyen cualquier combinación de temperatura y etapas de tiempo, donde todas son abarcadas por la presente invención.

El soporte activador utilizado para preparar las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a, óxido de silicio, óxido de silicio y aluminio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de aluminio fluorado, óxido de aluminio silado, óxido de torio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, óxido de silicio fosfatado, óxido de aluminio fosfatado, óxido de silicio y titanio, óxido de silicio y titanio coprecipitado, óxido de aluminio fluorado/silado, y cualquier combinación o mezcla de los mismos.

En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metalloceno puede ser precontactado con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo previo al contacto de esta mezcla con el soporte activador. Una vez que la mezcla precontactada de los compuesto/s de metalloceno, monómero olefínico, y compuesto de organoaluminio es contactado con el soporte activador, la composición que además comprende el soporte activador se denomina mezcla "postcontactada". Puede permitirse que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo previo a ser cargada en el reactor en el que el proceso de polimerización será llevado a cabo.

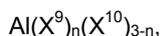
3. El compuesto de organoaluminio

Los compuestos de organoaluminio que pueden ser utilizados con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos que poseen la fórmula:



donde (R^2) es un grupo alifático que posee de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Por ejemplo, (R^2) puede ser un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, o un grupo isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos que poseen la fórmula:



donde (X^9) es un hidrocarbilo que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, (X^{10}) es un alcóxido o un arilóxido, uno cualquiera de los que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro, y n es un número de 1 a 3, inclusive. En conformidad con un aspecto de la presente invención, (X^9) es un alquilo que posee de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos de restos (X^9) incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, hexilo, y similares. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, (X^{10}) puede independientemente seleccionarse de fluoro o cloro. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, (X^{10}) puede ser cloro. En la fórmula $Al(X^9)_n(X^{10})_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no se limita a que sea un número entero; por ello, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluro u otros compuestos de grupo organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio que pueden ser apropiados para el uso con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de dialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que pueden ser apropiados incluyen, pero no se limitan a: trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA); tripropilaluminio; etóxido de dietilaluminio; tributilaluminio; hidruro de disobutilaluminio; triisobutilaluminio (TIBA); y cloruro de dietilaluminio.

La presente invención contempla precontactar el primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno, o ambos, con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla precontactada, previo a contactar esta mezcla precontactada con el soporte activador para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalizadora se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio completo puede utilizarse para preparar el catalizador en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes catalizadores pueden ponerse en contacto en una única etapa.

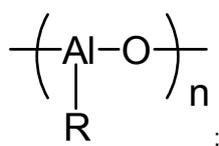
Además, más que un compuesto de organoaluminio puede utilizarse en la etapa de precontacto o de postcontacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio utilizado en ambas mezclas precontactada y postcontactada, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por ello, las cantidades totales de los compuestos de organoaluminio se describen sin importar si se utiliza un único compuesto de organoaluminio o más que un compuesto de organoaluminio.

4. El cocatalizador de aluminoxano opcional

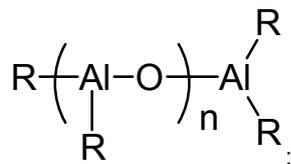
La presente invención además proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de aluminoxano opcional. Según lo utilizado en la presente memoria. El término "aluminoxano" se refiere a compuestos de aluminoxano, composiciones, mezclas, o especies discretas, sin importar como se preparan, se forman o de otra manera se proporcionan dichos aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de aluminoxano opcional en el que el aluminoxano es proporcionado como poli(óxido de hidrocarbilo aluminio), o en el que el aluminoxano es proporcionado como la combinación de un compuesto de alquilo de aluminio y una fuente de protones activos tales como water. Los aluminoxanos también se denominan poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) o organoaluminoxanos.

Los otros componentes catalizadores típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque puede utilizarse cualquier disolvente que es sustancialmente inerte a los reactivos, intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición catalizadora formada de esta manera puede recolectarse mediante métodos conocidos por aquellos con experiencia en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, filtración. Alternativamente, la composición catalizadora puede introducirse en el reactor de polimerización sin ser aislado.

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



donde R es un alquilo lineal o ramificado que posee de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10, son abarcados por la presente invención. El resto $(\text{AlO})_n$ que se muestra aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. De ese modo, los aluminoxanos lineales que poseen la fórmula:



donde R es un alquilo lineal o ramificado que posee de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 50, también son abarcados por la presente invención.

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

De ese modo, los aluminoxanos que pueden servir como cocatalizadores opcionales en la presente invención en general están representados por las fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_n$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_n \text{AlR}_2$, y similares, donde el grupo R es típicamente un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo donde n típicamente representa un número entero de 1 a 50. Los ejemplos de compuestos de aluminoxano que pueden utilizarse de acuerdo a la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, o cualquier combinación de los mismos. El aluminoxano de metilo, aluminoxano de etilo, y aluminoxano de isobutilo se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio), y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención utilizar un aluminoxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como se describe en la Patente Estadounidense Núm. 4.794.096, incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminoxano $(\text{R-Al-O})_n$ y $\text{R}(\text{R-Al-O})_n \text{AlR}_2$, y n típicamente puede ser al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo el organoaluminoxano se prepara, se almacena, y se utiliza, el valor de n puede ser variable dentro de una muestra única de aluminoxano, y dichas combinaciones de organoaluminoxano están contempladas por la presente invención.

En la preparación de la composición catalizadora de la presente invención que comprende un aluminoxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminoxano y el metaloceno en la composición puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1, por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15,000:1. La cantidad de aluminoxano opcional añadido a una zona de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 mg/L

a aproximadamente 1000 mg/L, de aproximadamente 0,1 mg/L a aproximadamente 100 mg/L, o de aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos pueden prepararse mediante diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las Patentes Estadounidenses Núm. 3.242.099 y 4.808.561, cada una de las que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad. Por ejemplo, el agua en un disolvente orgánico inerte puede hacerse reaccionar con un compuesto de alquilo de aluminio tal como AlR_3 para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Si bien no intentamos ceñirnos a esta declaración, se cree que este método sintético puede lograr una mezcla de ambas especies de aluminóxano $(R-Al-O)_n$ cíclico y lineal, ambas de las que están abarcadas por la presente invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos pueden prepararse mediante la reacción de un compuesto de alquilo aluminio tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

5. El cocatalizador de organoboro opcional

La presente invención además proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de organoboro opcional. El compuesto de organoboro puede comprender compuestos de boro neutral, sales de borato, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de la presente invención pueden comprender un compuesto de fluoroorgano boro, un compuesto de fluoroorgano borato, o una combinación de los mismos.

Cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato conocido en la técnica puede utilizarse con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato que pueden utilizarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, que incluyen sus mezclas. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro que pueden utilizarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, que incluyen sus mezclas. Aunque no intentamos ceñirnos a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que forman aniones "de coordinación débil" cuando se combinan con compuestos de organometal, según lo descrito en la Patente Estadounidense 5.919.983, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

En general, puede utilizarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. En conformidad con un aspecto de la presente invención, la relación molar del compuesto de organoboro y el compuesto de metaloceno en la composición puede ser de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato utilizado como un cocatalizador para los metalocenos puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro por moles totales de los compuestos de metaloceno. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro por moles totales del compuesto de metaloceno.

6. El cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional

La presente invención además proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para potenciar la actividad de la composición catalizadora. Si bien no nos ceñimos a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónico, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. Nuevamente, si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante mediante la extracción en forma completa o parcial de un ligando aniónico, posiblemente un ligando $no-\eta^5$ -alcdienilo tal como (X^3) o (X^4) del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador sin importar si ioniza los metalocenos, separa un ligando (X^3) o (X^4) de una manera como para formar un par iónico, debilita la unión metal- (X^3) o metal- (X^4) en el metaloceno, simplemente se coordina al ligando (X^3) o (X^4) , o activa el metaloceno mediante algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active los metalocenos solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad potenciada de la composición catalizadora en conjunto, en comparación con una composición catalizadora que contiene composición catalizadora que no comprende ningún compuesto iónico ionizante. También no es necesario que el compuesto iónico ionizante active cada uno de los compuestos de metaloceno presentes, ni es necesario que active cualquiera de los compuestos de metaloceno en la misma medida.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-

dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(fenil)borato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetraquis(fenil) borato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis (pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetraquis(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetraquis(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis (3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio y similares. Sin embargo, los compuestos iónicos ionizantes que son útiles en la presente invención no se limitan a los mismos. Otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes Estadounidenses Núm. 5.576.259 y 5.807.938, cada una de las que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

B. Monómero olefínico

Los reactivos insaturados que pueden ser útiles con las composiciones catalizadoras y procesos de polimerización de la presente invención incluyen compuestos olefínicos que poseen de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y al menos un enlace doble olefínico. La presente invención abarca procesos de homopolimerización mediante la utilización de una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. El copolímero resultante puede comprender una importante cantidad de etileno (>50 por ciento en mol) y una cantidad menor de comonómero <50 por ciento en mol), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno típicamente pueden tener de tres a aproximadamente 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Las olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con los catalizadores de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de dos cualquiera o más de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero sin limitarse a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también puede polimerizarse según lo que se describe más arriba.

Cuando se desea un copolímero, el monómero etileno puede copolimerizarse con un comonómero. Los ejemplos del comonómero incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, o los cinco decenos normales. En conformidad con un aspecto de la presente invención, el comonómero puede seleccionarse de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno.

La cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero en general puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonómero en base al peso total de monómero y comonómero. Alternativamente, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor puede ser cualquier cantidad suficiente para proporcionar las concentraciones en peso anteriores.

Si bien no intentamos ceñirnos a esta teoría, donde las olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas son utilizadas como reactivos, se cree que el bloqueo estérico puede impedir y/o reducir la velocidad del proceso de polimerización. De ese modo, la/s porción/es ramificada/s y/o cíclica/s de la olefina algo eliminada del enlace doble

carbono-carbono no se esperaría que impida la reacción en la forma en que los mismos sustituyentes olefínicos situados más próximos al enlace doble carbono-carbono los podrían hacer. En conformidad con un aspecto de la presente invención, al menos un reactivo para las composiciones catalizadoras de la presente invención puede ser etileno, así que las polimerizaciones son homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina diferente acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida, o no sustituida. Además, las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden utilizarse en la polimerización de compuestos diolefínicos, que incluyen pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

C. Preparación de la composición catalizadora

La presente invención abarca una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. La presente invención además abarca métodos para fabricar la composición catalizadora que incluye contactar un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. En conformidad con dichos métodos, se obtiene una composición catalizadora cuando los componentes catalizadores se ponen en contacto en cualquier secuencia u orden.

Uno o más de los compuestos de metaloceno pueden ser precontactados con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero olefínico debe ser polimerizado, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo previo a contactar esta mezcla precontactada con el soporte activador. El primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio típicamente puede variar en tiempo de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 hora. Los tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos también son típicos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto o compuestos de metaloceno, monómero olefínico, y cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con soporte activador, esta composición (que además comprende el soporte activador) se denomina "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada opcionalmente puede permitirse que permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, previo a iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el soporte activador puede variar en tiempo de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 1 hora. En la etapa de precontacto o postcontacto, o ambos pueden incrementar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalizadora que es preparada sin el precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada puede calentarse a una temperatura y durante una duración suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador, de manera tal que una porción de los componentes de la mezcla precontactada sea inmovilizada, absorbida, o depositada en el mismo. Cuando se utiliza calentamiento, la mezcla postcontactada puede calentarse de entre aproximadamente 0°F a aproximadamente 150°F, por ejemplo, de aproximadamente 40°F a aproximadamente 95°F.

En conformidad con un aspecto de la presente invención, la relación molar de los moles totales de los compuestos de metaloceno y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10.000. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, la relación molar de los moles totales de los compuestos de metaloceno combinados y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, la relación molar de los moles totales de los compuestos de metaloceno combinados y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Las relaciones molares reflejan la relación de los compuestos de metaloceno y la cantidad total del compuesto de organoaluminio en ambas la mezcla precontactada y la mezcla postcontactada combinadas.

Cuando se utiliza una etapa de precontacto, la relación molar de monómero olefínico y moles totales del compuesto de metaloceno combinados en la mezcla precontactada puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1, por ejemplo, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1.

La relación en peso del soporte activador y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1.000:1. La relación en peso del soporte activador y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1.

En conformidad con otro aspecto de la presente invención, la relación en peso de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado y el soporte activador puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, la relación en peso de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado y el soporte activador puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, la relación en peso de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado y el soporte activador puede ser de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

No se requiere que los compuestos de aluminóxano formen la composición catalizadora de la presente invención. De ese modo, la polimerización avanza en ausencia de aluminóxanos. Por consiguiente, la presente invención

puede utilizar compuestos de organoaluminio del tipo AlR_3 y un soporte activador en ausencia de aluminóxanos. Si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, se cree que el compuesto de organoaluminio posiblemente no active el metaloceno catalizador de la misma manera que un organoaluminóxano. Como resultado, la presente invención da como resultado costos de producción de polímeros más bajos.

- 5 Adicionalmente, no se requiere ningún compuesto de borato costoso o $MgCl_2$ para formar la composición catalizadora de la presente invención. Sin embargo, los aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organozinc, $MgCl_2$, o cualquier combinación de los mismos pueden utilizarse opcionalmente en la composición catalizadora de la presente invención. Además, los cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organozinc, o cualquier combinación de los mismos pueden utilizarse como cocatalizadores con el compuesto de metaloceno, en presencia o en ausencia del soporte activador, y en presencia o en ausencia del compuesto de organoaluminio.

En conformidad con un aspecto de la presente invención, la actividad catalizadora del catalizador de la presente invención puede ser mayor que o igual a aproximadamente 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado $gP/(gCTSO \cdot hr)$). En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el catalizador de la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 250 $gP/(gCTSO \cdot hr)$. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el catalizador de la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 500 $gP/(gCTSO \cdot hr)$. En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el catalizador de la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 1000 $gP/(gCTSO \cdot hr)$. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, el catalizador de la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 2000 $gP/(gCTSO \cdot hr)$. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión mediante la utilización de isobutano como el diluyente, en una temperatura de polimerización de aproximadamente $90^\circ C$ y una presión de etileno de aproximadamente 550 psig. El reactor debe tener sustancialmente ninguna indicación de cualquier escala de pared, recubrimiento u otra forma de revestimiento al realizar estas mediciones.

Cualquier combinación de los compuestos de metaloceno, el soporte activador, el compuesto de organoaluminio, y el monómero olefínico, puede ser precontactada. Cuando se produce cualquier precontacto con un monómero olefínico, es necesario que el monómero olefínico utilizado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina que debe ser polimerizada. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalizadores durante un primer período de tiempo, esta mezcla precontactada puede utilizarse en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier combinación de componentes catalizadores durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, pueden utilizarse todos los componentes catalizadores y 1-hexeno en una etapa de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada después puede contactarse con el soporte activador para formar una mezcla postcontactada que este en contacto durante un segundo período de tiempo previo a iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación de los compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, el soporte activador, y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 hora. Los tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos también son típicos. La mezcla postcontactada opcionalmente puede permitirse que permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de precontacto, previo a iniciar el proceso de polimerización. En conformidad con un aspecto de la presente invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualquier componente catalizador restante puede ser de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 1 hora.

45 **D. Uso de la composición catalizadora en los procesos de polimerización**

Después de la activación del catalizador, se utiliza la composición catalizadora para homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno con un comonómero.

La temperatura de polimerización puede ser de aproximadamente $60^\circ C$ a aproximadamente $280^\circ C$, por ejemplo, de aproximadamente $70^\circ C$ a aproximadamente $110^\circ C$. La reacción de polimerización típicamente comienza en una atmósfera inerte sustancialmente libre de oxígeno y en condiciones sustancialmente anhidras. Por ejemplo, puede utilizarse una atmósfera inerte, seca tal como nitrógeno seco o argón seco.

La presión de reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no interrumpa la reacción de polimerización, y típicamente es una presión más alta que las presiones de pretratamiento. En conformidad con un aspecto de la presente invención, las presiones de polimerización puede ser de aproximadamente presión atmosférica a 1000 psig. En conformidad con otro aspecto de la presente invención, la presión de polimerización puede ser de aproximadamente 50 psig a aproximadamente 800 psig. Además, puede utilizarse hidrógeno en el proceso de polimerización de la presente invención para controlar el peso molecular polimérico.

Las polimerizaciones mediante la utilización de los catalizadores de la presente invención pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Dichos procesos que pueden ser apropiados para el uso con la presente invención incluyen, pero no se limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones de fase gaseosa, polimerizaciones en solución, y combinaciones de múltiples reactores de las mismas. De ese modo, puede utilizarse cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen olefinas.

Por ejemplo, puede utilizarse un reactor agitado para un proceso por lotes, o puede utilizarse un reactor en bucle o un reactor agitado continuo para un proceso continuo.

Un método de polimerización típico es un proceso de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de formación de partículas), que es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo en la Patente Estadounidense Núm. 3.248.179, que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad. Otros métodos de polimerización de la presente invención para procesos en suspensión son aquellos que emplean un reactor en bucle del tipo descrito en la Patente Estadounidense Núm. 3.248.179, que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad y aquellos utilizados en una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo, o combinaciones de los mismos, donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores.

Los diluyentes apropiados utilizados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. El término "diluyente" según lo utilizado en esta divulgación no necesariamente significa un material inerte, ya que este término está pensado que incluye compuestos y composiciones que pueden contribuir con el proceso de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que pueden utilizarse como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Típicamente, puede utilizarse isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión, según lo dispuesto por las Patentes Estadounidenses Núm. 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280; y 5.597.892; cada una de las que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad.

Diversos reactores de polimerización son contemplados por la presente invención. Según lo utilizado en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización o sistema de reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros o copolímeros de la presente invención. Dichos reactores pueden comprender reactores en suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores en solución, o cualquier combinación de los mismos. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales o bucles horizontales. Los reactores en solución pueden comprender reactores de tanque agitado o autoclave.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente invención pueden comprender al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes catalizadores, al menos un sistema de reactor, al menos un sistema de recuperación de polímero o cualquier combinación apropiada de los mismos. Los reactores apropiados para la presente invención además pueden comprender uno cualquier, o combinación de, un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclado de diluyente, o un sistema de control. Dichos reactores pueden comprender extracción continua y reciclado directo del catalizador, diluyente, y polímero. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de sistema de reactor por sistema o sistemas de múltiples reactores que comprenden dos o más tipos de reactores operados en paralelo o en serie. Los sistemas de múltiples reactores pueden comprender reactores conectados juntos para llevar a cabo la polimerización, o reactores que no están conectados. El polímero puede polimerizarse en un reactor bajo un conjunto de condiciones, y después el polímero puede transferirse a un segundo reactor para la polimerización bajo un diferente conjunto de condiciones.

En conformidad con un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión en bucle. Dichos reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Dichos bucles pueden comprender un único bucle o una serie de bucles. Los reactores de múltiples bucles pueden comprender ambos bucles verticales y horizontales. La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y polímero. Los ejemplos de disolventes apropiados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano, y isobutano. El monómero, disolvente, catalizador y cualquier comonómero pueden ser alimentados continuamente a un reactor en bucle donde se produce la polimerización. La polimerización puede producirse a bajas temperaturas y presiones. El efluente del reactor puede evaporarse instantáneamente para eliminar la resina sólida.

En conformidad con aún otro aspecto de la presente invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. La corriente de reciclado puede extraerse del lecho fluidizado y ser reciclada de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y el monómero nuevo o fresco puede añadirse para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa de múltiples etapas de las olefinas, en el que las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes alimentando al mismo tiempo un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

En conformidad con aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden fabricar polímeros mediante la iniciación de radicales libres, o mediante el

empleo de los catalizadores típicamente utilizados para la polimerización de coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden el monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte y ser introducidos en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalizadores pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa y ser introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser intermezcladas para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

En conformidad con aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución. Durante la polimerización en solución, el monómero se pone en contacto con la composición catalizadora mediante agitación apropiada u otro medio. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación durante la polimerización para obtener mejor control de temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. La polimerización puede efectuarse en una forma por lotes, o en una forma continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

En conformidad con otro aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia lo que hace posible transferir los polímeros que resultan del reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferente de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Dichos reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero sin limitarse a, múltiples reactores en bucle, múltiples reactores gaseosos, una combinación de reactores en bucle y gaseoso, una combinación de reactores autoclave o reactores en solución con reactores gaseosos o en bucle, múltiples reactores en solución, o múltiples reactores autoclave.

Después de que se produce el polímero, pueden formarse en diversos artículos, que incluyen pero sin limitarse a, envases del hogar, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tubería, geomembranas, y revestimientos. Pueden utilizarse diversos procesos para formar estos artículos. Usualmente, se añaden aditivos y modificadores al polímero para proporcionar los efectos deseados. Mediante la utilización de la invención descrita en la presente memoria, los artículos pueden producirse posiblemente a un costo inferior, manteniendo al mismo tiempo la mayoría o todas las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores de metaloceno.

E. Extrusión de tubería

En conformidad con un aspecto, la presente invención incluye un método para fabricar una tubería PE-100, el método que comprende extruir el polímero o copolímero en un estado fundido a través de una matriz para formar la tubería PE-100 y enfriar la tubería.

En conformidad con aún otros aspectos, se contempla una tubería PE-100 que comprende el polímero o copolímero de la presente invención.

La extrusión de tubería en los términos más simples se lleva a cabo mediante la fusión, el transporte de los pélets de polietileno a una forma particular (en general una forma anular), y la solidificación de esa forma durante un proceso de enfriamiento. Existen numerosas etapas para la extrusión de tubería según lo proporcionado más abajo.

La carga de alimentación del polímero puede ser una resina de polietileno preimpregnada o puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominada "mezclas de sal y pimienta"). En Norteamérica, la carga de alimentación más común para extrusión de tubería es las "mezclas de sal y pimienta". En Europa y otras áreas del mundo, la carga de alimentación más común para la extrusión de tubería es a resina de polietileno preimpregnada. La carga de alimentación es controlada en forma rígida para obtener el producto terminado apropiado (tubería) y las especificaciones de consumidor final.

La carga de alimentación después se alimenta en una extrusora. El sistema de extrusora más común para la producción de tubería es una extrusora de tornillo único. El fin de la extrusora es fundir, transportar y homogeneizar los pélets de polietileno. Las temperaturas de extrusión típicamente varían de 178°C a 232°C dependiendo del diseño de tornillo de extrusora y propiedades de flujo del polietileno.

El polímero fundido después se pasa a través de una matriz. La matriz distribuye el polímero de polietileno homogéneo fundido alrededor del mandril sólido, que obtiene la forma de una forma anular.

Pueden realizarse ajustes en la salida de la matriz para tratar de compensar el hundimiento del polímero a través del resto del proceso.

Para que la tubería cumpla con los parámetros de dimensión apropiados, a la tubería después se le dan las dimensiones apropiadas. Hay dos métodos para proporcionar las dimensiones adecuadas: vacío o presión. Ambos emplean diferentes técnicas y diferente equipo.

Después, la tubería se enfría y se solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se lleva a cabo mediante el uso de varios tanques de agua donde la tubería externa es sumergida o se pulveriza agua sobre la parte exterior de la tubería. La tubería se enfría desde la superficie externa hasta la superficie interna. La pared interior y las superficies internas de la tubería puede estar muy calientes durante un largo período de tiempo, ya que el polietileno es un pobre conductor del calor.

Finalmente, la tubería se imprime y se enrolla o se corta hasta la longitud.

La presente invención además está ilustrada por los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como limitaciones de imposición al alcance de la misma. Por el contrario, debe entenderse claramente que puede tener que recurrirse a otros diversos aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalente de los mismos que, después de leer la descripción en la presente memoria, puede ser sugeridos a uno con experiencia común en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones anexadas.

Ejemplos

Para cada uno de los siguientes ejemplos, los procedimientos de ensayo fueron los siguientes.

Se determinó el índice de fluidez (MI, g/10 min) de acuerdo con las condiciones F de ASTM D1238 A 190°C con un peso de 2.160 gramos.

El índice de fundido de alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con la condición E de ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, se enfrió a aproximadamente 15°C por hora, y se acondicionó durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

Las caracterizaciones reológicas de fundido se llevaron a cabo de la siguiente manera. Se llevaron a cabo mediciones de cizalleo oscilatorio de pequeña tensión (10%) en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES mediante la utilización de geometría de placa paralela. Todos los ensayos reológicos se llevaron a cabo a 190°C Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ versus frecuencia (ω) después se ajustaron a la curva mediante la utilización del modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificados para obtener la viscosidad de cizalleo cero – η_0 , tiempo de relajación viscosa característica – τ_η y parámetro de amplitud - a . El modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) simplificado es el siguientes.

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

donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizalleo complejo;

η_0 = viscosidad de cizalleo cero;

τ_η = tiempo de relajación viscosa;

a = parámetro de "amplitud";

n = fija la pendiente de ley de potencia final, fijada a 2/11; y

ω = frecuencia angular de la deformación por cizalleo oscilatorio

Los detalles del significado e interpretación del modelo CY y parámetros obtenidos puede encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); ay R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, 2° Edición, John Wiley & Sons (1987); cada uno de los que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. El parámetro "a" de CY se informa en las tablas para las resinas descritas en la presente memoria.

Se utilizó un "Instrumento de Distribución de Tamaño de Poros en Nitrógeno Quantachrome Autosorb-6" para determinar el área superficial específica ("área superficial") y el volumen de poros específico ("volumen de poros"). Este instrumento se adquirió en Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron mediante la utilización de una unidad cromatográfica de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con una velocidad de flujo de 1 ml/minuto a una temperatura de 145°C. Se utilizó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) en una concentración de 0,5 g/l como estabilizante en el TCB. Se utilizó un volumen de inyección de 200 μ l con una concentración nominal de polímero de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo mediante el calentamiento a 150°C durante 5 horas con agitación suave, ocasional. Las columnas utilizadas fueron tres columnas de PLgel Mixed A LS (7,8x300mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplia (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

Las distribuciones de peso molecular y perfiles de ramificación se obtuvieron a través de la cromatografía por exclusión de tamaño mediante la utilización de un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son aquellas descritas más arriba. Sin embargo, el volumen de inyección de la muestra fue 500 μl . Las muestras se introdujeron al detector FTIR a través de una línea de transferencia y celda de flujo (ventanas de KBr, paso óptico de 1 mm, y aproximadamente 70 μl de volumen de celda). Las temperaturas de la línea de transferencia y celda de flujo se mantuvieron a $143 \pm 1^\circ\text{C}$ y $140 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente. En estos estudios se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR (PE 2000) equipado con un detector de telururo de cadmio mercurio de banda estrecha (MCT).

Todos los espectros se adquirieron mediante la utilización de software Perkin Elmer Timebase. Los espectros de fondo del disolvente de TCB se obtuvieron previo a cada corrida. Todos los espectros IR se midieron a 8 cm^{-1} de resolución (16 escaneos). Los cromatogramas se generaron mediante la utilización de la absorbancia de raíz media cuadrática sobre la región espectral de $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ (es decir, FTIR sirve como un detector de concentración). Los cálculos del peso molecular se realizaron según lo que se describe previamente mediante la utilización de un estándar de polietileno (PE) de peso molecular amplio [véase Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB. Polymer 2000;41:7175]. Los espectros de las láminas de tiempo individual del cromatograma se analizan posteriormente en cuanto a los niveles de ramificación de comonomero mediante la utilización de técnicas quimiométricas. Todos los espectros de calibración se tomaron en concentraciones de muestra que excedían aquel necesario para la buena señal a ruido (es decir, $> 0,08\text{ mg/ml}$ en el detector).

Se realizó la determinación de ramificación de la siguiente manera. Se utilizaron el peso molecular estrecho ($M_w/M_n \sim 1,1$ a $1,3$), fracciones de gradiente de disolvente de etileno 1-buteno, etileno 1-hexeno, homopolímeros de polietileno, y alcanos de bajo peso molecular en la calibración y estudios de verificación. El contenido de metilo total de estas muestras variaba de 1,4 a 82,7 metilos por 1000 carbonos totales. El contenido de metilo de las muestras se calculó a partir de M_n o se midió mediante la utilización de espectroscopia RMN C-13. Los espectros RMN C-13 se obtuvieron en muestras de 15 % en peso en TCB mediante la utilización de una corrida de Espectómetro de Unidad Varian 500 MHz a 125°C según lo que se describe previamente [véase Randall JC, Hsieh ET, NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington DC, 1984.]. El contenido de metilo por 1000 carbonos mediante RMN se obtuvo mediante la multiplicación de ($\times 1000$) la relación de señales de metilo total por la intensidad de señal total.

Se generó una cura de calibración de mínimos cuadrados parciales (PLS) mediante la utilización de software quimiométrico Pirouette (Infometrix) para correlacionar los cambios en los espectros de absorción FTIR con los valores calculados o medidos por RMN para metilos/1000 carbonos totales para las 25 muestras. Los espectros de absorción FTIR utilizados en el modelo de calibración se realizaron a partir de los espectros co-añadidos recolectados en toda la muestra completa. Solamente se utilizó una porción de la región espectral (2996 y 2836 cm^{-1}) en la etapa de calibración para minimizar los efectos de la absorción del disolvente residual. El preprocesamiento de los datos espectrales incluyó la normalización del área, tomando la primera derivada de los espectros y centrando en la media todos los datos.

Se calculó un modelo de calibración de cuatro componentes y se optimizó mediante la utilización del proceso de validación cruzada ($\text{RSQ}=0,999$, $\text{SEV}=0,7$). El modelo de calibración se verificó mediante la utilización de 23 muestras adicionales. Los valores reales versus los valores previstos para los datos de validación mostraron excelente correlación ($\text{RSQ}=0,987$) y exhibieron un error cuadrático medio de predicción igual a $\pm 0,4$ grupos metilo por 1000 moléculas de carbono totales.

Se calcularon los niveles de ramificación de cadena corta mediante la sustracción de las contribuciones de extremos de cadena de metilo. La cantidad de extremos de cadena de metilo se calcularon mediante la utilización de la ecuación $\text{Me}_{ce} = C(2 - V_{ce})/M$, donde Me_{ce} es el número de extremos de cadena de metilo por 1000 moléculas de carbono totales, C es una constante igual a 14000, V_{ce} es el número de los extremos de cadena con terminal vinilo (1 para resinas catalizadas con cromo), y M es el peso molecular calculado para una lámina particular de la distribución de peso molecular.

Los valores de resistencia al crecimiento lento de grietas PENT se obtuvieron a 80°C (176°F) en conformidad con ASTM F1473 (2001), con la excepción de que la carga inicial fue 3,8 MPa, para acelerar el ensayo. Este ensayo de PENT de 3,8 MPa puede denominarse en la presente memoria como un ensayo PENT de "alta tensión".

El ensayo de Charpy fue el ensayo de Energía de Charpy con entalla a temperatura ambiente llevado a cabo en conformidad con ASTM F2231.

Preparación de complejos de ciclopentadienilo y compuestos de metaloceno

Los complejos de ciclopentadienilo y metalocenos utilizados en los diversos ejemplos o descritos en la presente memoria fueron comprados o preparados de la siguiente manera. Todas las manipulaciones que incluyen reactivos y materiales sensibles al aire se llevaron a cabo bajo nitrógeno mediante la utilización de línea estándar de Schlenk o técnicas de caja seca. El disolvente THF se destiló a partir de potasio, mientras el éter dietílico anhidro, cloruro de metileno, pentano, y tolueno (Fisher Scientific Company) se almacenaron sobre óxido de aluminio activado. Todos los disolventes fueron desgasificados y almacenados bajo nitrógeno. Se compraron cloruro de zirconio (IV) (99,5%) y n-butillitio en Aldrich Chemical Company y se utilizaron tal como se recibieron. Se analizaron los productos mediante ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , referenciada contra pico de CHCl_3 residual a 7,24 ppm) o ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , referenciada contra línea central de CDCl_3 a 77,00 ppm).

Preparación del soporte activador de óxido de aluminio sulfatado

El óxido de aluminio A, de W.R. Grace Company, se impregnó hasta humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, el óxido de aluminio tenía un área superficial de aproximadamente 330 m²/gramos y un volumen de poros de aproximadamente 1,3 cc/gramos. La cantidad de sulfato de amonio utilizado era igual a 20% del óxido de aluminio departida. El volumen de agua utilizada para disolver e sulfato de amonio se calculó a partir del volumen total de poros de la muestra de partida (es decir 2,6 mls de agua para cada gramo de óxido de aluminio a ser tratado). De ese modo, se empleó una solución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por ml de agua. La arena húmeda resultante se secó en un horno al vacío durante toda la noche a 120 °C, y después se seleccionó a través de un tamiz de malla 35. Finalmente, el material se activó en una corriente de fluidización de aire seco a 550 °C durante 3 horas, en el caso de las muestras a escala de laboratorio, o 6 horas, para las muestras de planta piloto más grandes. Las muestras después se almacenaron bajo nitrógeno.

Ejemplo 1

Síntesis a temperatura ambiente de Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃

Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃ se preparó según lo que se describe en el Ejemplo 2, excepto que la etapa de reflujo se omitió. En vez, la mezcla de (n-BuCp)₂ZrCl₂ y ZrCl₄ se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. La **FIG. 1** presenta el espectro de RMN para Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃ formado en conformidad con el Ejemplo 1. La relación molar obtenida para el producto Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃ y el material de partida (n-BuCp)₂ZrCl₂ fue 1.4:1.

Ejemplo 2

Preparación inventiva de Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃

Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con (n-BuCp)₂ZrCl₂ (20,0g, 49,4 mmol), ZrCl₄ (12,7g, 54,4 mmol), 300 ml de tolueno y una barra de agitación. La suspensión amarilla resultante se sometió a reflujo bajo N₂ durante aproximadamente 20 horas. La mezcla de la reacción marrón oscura-negra se centrifugó para eliminar ZrCl₄ en exceso y el tolueno se eliminó del filtrado bajo presión reducida para obtener un aceite espeso marrón-negro. El producto se precipitó un par de veces con una mezcla de CH₂Cl₂/pentano y se secó al vacío (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto deseado como un sólido marrón. (27 g, 87%). La **FIG. 2** presenta el espectro de RMN para Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃ formado en conformidad con el Ejemplo 2. La relación molar obtenida para el producto Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃ y el material de partida (n-BuCp)₂ZrCl₂ fue 52:1. De ese modo, el método para fabricar Zr[η -C₅H₄-(nBu)]Cl₃ en conformidad con la presente invención mejora significativamente el rendimiento y selectividad d la reacción.

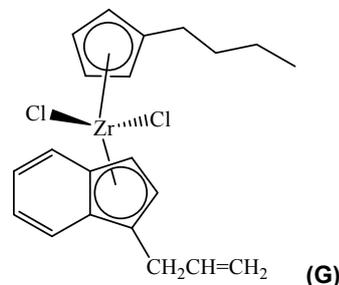
Ejemplo 3

Preparación de Zr[η -C₅H₃-(nBu, Me)1,3]Cl₃

Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con (1,3 Me,nBuCp)₂ZrCl₂ (20,0g, 46,2 mmol), ZrCl₄ (11,9g, 50,7 mmol), 200 ml de tolueno y una barra de agitación. Una suspensión amarilla resultante se sometió a reflujo bajo N₂ durante aproximadamente 20 horas. La mezcla de la reacción marrón oscura-negra se centrifugó para eliminar ZrCl₄ en exceso y el tolueno se eliminó del filtrado bajo presión reducida para obtener un aceite espeso marrón-negro. El producto se precipitó un par de veces con una mezcla de CH₂Cl₂/pentano y se secó al vacío (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto deseado como un sólido marrón. (23 g, 76%). ¹H RMN (CDCl₃, δ) 0,94 (t, J = 7,5Hz, CH₃), 1,62 –1,31 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 2,44 (s, CH₃), 2,81-2,75 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 6,24 (s ancha, 1, C₅H₄), 6,45 (s ancha, 2, C₅H₄).

Ejemplo 4

Preparación de Zr[η ⁵-C₅H₄-[(CH₂)₃CH₃]]{ η ⁵-C₉H₆-1-(CH₂CH=CH₂)}Cl₂

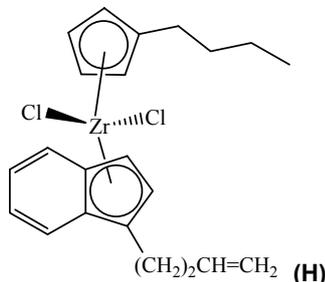


Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con nBuCpZrCl₃ (20,0g, 62,7mmol) y aproximadamente 400 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, después de ese momento (10,7g, 66,0mmol) de Li[(C₉H₆)-1(alilo)] se canularon como una solución etérea. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para eliminar LiCl. La eliminación del disolvente al vacío produjo un sólido amarillo-marrón que se disolvió en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. Se filtró la suspensión resultante, y se secó el precipitado bajo presión reducida (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto como un sólido amarillo

(17,0g, 62%). ^1H RMN (CDCl_3 , δ) 0,87 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, CH_3), 1,50-1,22 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,58-2,42 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3,77-3,62 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,10-5,02 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,78-5,76 (m, 1, C_5H_4), 5,87-5,83(m, 2, C_5H_4), 5,99-5,91 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6,04-6,00 (m, 1, C_5H_4), 6,39-6,37 (m, 1, C_9H_6), 6,63 (d, $J = 3,0\text{Hz}$, 1, C_9H_6), 7,28-7,18 (m, 2, C_9H_6), 7,60-7,56(m, 2, C_9H_6).

5 Ejemplo 5

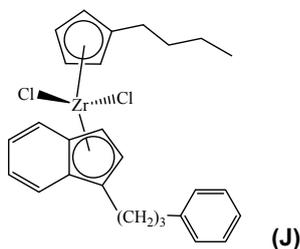
Preparación de $\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-}1\text{-}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2]\}\text{Cl}_2$



Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con nBuCpZrCl_3 (5,4g, 17,0mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C , después de ese momento (3,0g, 17,0mmol) de $\text{Li}[(\text{C}_9\text{H}_6)\text{-}1\text{-}(\text{butenilo})]$ se canularon como una solución etérea. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para eliminar LiCl . La eliminación del disolvente al vacío produjo un sólido amarillo-marrón que se disolvió en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. Se filtró la suspensión resultante, y se secó el precipitado bajo presión reducida (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto como un sólido amarillo (7,2g, 93%). ^1H RMN (CDCl_3 , δ) 0,79 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, CH_3), 1,41-1,14 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,49-2,19 (m, 4, CH_2), 3,07-2,84 (m, CH_2), 4,97-4,84 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,65-5,62 (m, 1, C_5H_4), 5,81-5,68 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, C_5H_4), 5,95-5,91(m, 1, C_5H_4), 6,30-6,29 (m, 1, C_9H_6), 6,56 (d, $J = 3,3\text{Hz}$, 1, C_9H_6), 7,20-7,11 (m, 2, C_9H_6), 7,53-7,49(m, 2, C_9H_6).

Ejemplo 6

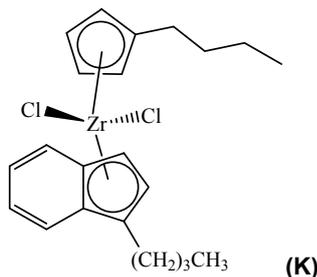
Preparación de $\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-}1\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{Ph}]\}\text{Cl}_2$



Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con nBuCpZrCl_3 (19,9g, 62,4mmol) y aproximadamente 400 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C , después de ese momento (15,0g, 62,4mmol) de $\text{Li}[(\text{C}_9\text{H}_6)\text{-}1\text{-}(3\text{-fenilpropil})]$ se canularon como una solución etérea. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para eliminar LiCl . La eliminación del disolvente al vacío produjo un sólido amarillo-marrón que se disolvió en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. Se filtró la suspensión resultante, y se secó el precipitado bajo presión reducida (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto como un sólido amarillo (23,6g, 73%). ^1H RMN (CDCl_3 , δ) 0,80 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, CH_3), 1,42-1,15 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1,96-1,84 (m, 2, CH_2), 2,49-2,34 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,69-2,53 (m, 2, CH_2), 3,03-2,80 (m, 2, CH_2), 5,64-5,62 (m, 1, C_5H_4), 5,75-5,71(m, 2, C_5H_4), 5,93-5,91 (m, 1, C_5H_4), 6,31-6,30 (m, 1, C_9H_6), 6,56 (d, $J = 3,3\text{Hz}$, 1, C_9H_6), 7,20-7,05 (m, 7, C_9H_6 , C_6H_5), 7,53-7,46(m, 2, C_9H_6).

Ejemplo 7

Preparación de $\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-}1\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\}\text{Cl}_2$

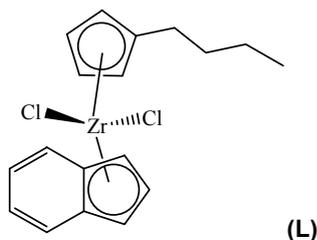


Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con nBuCpZrCl₃ (5,4g, 16,8mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, después de ese momento (3,0g, 16,8mmol) de Li[(C₉H₆)-1-(butilo)] se canularon como una solución etérea. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para eliminar LiCl. La eliminación del disolvente al vacío produjo un sólido amarillo-marrón que se disolvió en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. Se filtró la suspensión resultante, y se secó el precipitado bajo presión reducida (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto como un sólido amarillo (3,7g, 48%).

¹H RMN (CDCl₃, δ) 0,88-0,78 (m, 6, CH₃), 1,58-1,15 (m, 8, CH₂), 2,50-2,35 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 2,99-2,73 (m, 2, CH₂), 5,67-5,64 (m, 1, C₅H₄), 5,77-5,73(m, 2, C₅H₄), 5,96-5,92 (m, 1, C₅H₄), 6,31-6,30 (m, 1, C₉H₆), 6,56 (d, J = 3,3Hz, 1, C₉H₇), 7,21-7,09 (m, 2, C₉H₇), 7,54-7,49(m, 2, C₉H₇).

Ejemplo 8

Preparación de Zr{η⁵-C₅H₄-(CH₂)₃CH₃}{η⁵-C₉H₇}Cl₂

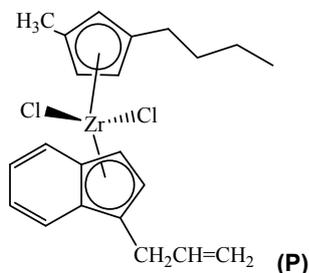


Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con nBuCpZrCl₃ (1,0g, 3,1mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, después de ese momento (0,4g, 3,1mmol) de litio de indenilo se canularon como una solución etérea. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para eliminar LiCl. La eliminación del disolvente al vacío produjo un sólido amarillo-marrón que se disolvió en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. Se filtró la suspensión resultante, y se secó el precipitado bajo presión reducida (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto como un sólido amarillo (0,8g, 64%).

¹H RMN (CDCl₃, δ) 0,81 (t, J = 5,0Hz, CH₃), 1,43-1,16 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 2,47-2,42 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 5,76 (t, J = 2,4Hz, 2, C₅H₄), 5,87 (t, J = 2,4Hz, 2, C₅H₄), 6,42 (d, J = 3,0Hz, 2, C₉H₇), 6,82 (t, J = 3,3Hz, 1, C₉H₇), 7,22-7,16 (m, 2, C₉H₇), 7,60-7,56 (m, 2, C₉H₇).

Ejemplo 9

Preparación de Zr{η⁵-C₅H₃-(nBu, Me)1,3}]{η⁵-C₉H₆-1-(CH₂CH=CH₂)}Cl₂



Un frasco Schlenk de 500 ml se cargó con (1,3-MeBuCp)ZrCl₃ (5,0g, 15,0 mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, después de ese momento (2,5g, 15,0 mmol) de Li[(C₉H₆)-1(alilo)] se canularon como una solución etérea. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó al vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para eliminar LiCl. La eliminación del disolvente al vacío produjo un sólido aceitoso amarillo-marrón que se disolvió en pentano, se filtró, y el filtrado se enfrió hasta -35°C. Se filtró la suspensión resultante, y se secó el precipitado bajo presión reducida (0,1 mm, 1 hora) para producir el producto como un sólido aceitoso amarillo (3,9g, 57%).

¹H RMN (CDCl₃, δ) 0,85-0,77 (m, 6, CH₃), 1,46-1,12 (m, 8, CH₂(CH₂)₂CH₃), 1,96 (s, CH₃), 2,04 (s, CH₃), 2,49-2,11 (m, 4, CH₂(CH₂)₂CH₃), 3,72-3,53 (m, 4, CH₂=CHCH₂), 5,02-4,92 (m, 4, CH₂=CHCH₂), 5,16 (t, J = 2,7Hz, 1, C₅H₄), 5,26 (t, J = 2,7Hz, 1, C₅H₄), 5,74-5,70 (m, 2, C₅H₄), 5,87-5,82(m, 2, C₅H₄), 5,80-5,88 (m, CH₂=CHCH₂), 6,27-6,25 (m, 2, C₉H₆), 6,47-6,46 (m, 2, C₉H₆), 7,19-7,09 (m, 4, C₉H₆), 7,51-7,44 (m, 4, C₉H₆).

Ejemplo 10

Preparación de zirconiodicloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano

El zirconiodicloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano puede prepararse mediante la utilización de numerosas técnicas. Se describen varias técnicas en el documento U.S. 2005/0285284 para "IMPROVED SYNTHESIS OF ANSA-METALLOCENES AND THEIR PARENT LIGANDS IN HIGH YIELD", incorporado por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Se proporcionan varias técnicas para preparar el ligando en la presente memoria a modo de ejemplo y no a modo de limitación. Los correspondientes *ansa*-metalocenos que comprenden los ligandos descritos en la presente memoria se preparan de la forma habitual, en conformidad con cualquier de los procedimientos conocidos en la técnica, según lo entendido por uno con experiencia común. Por ejemplo, un procedimiento para preparar el correspondiente *ansa*-metaloceno de dicloruro de zirconio a partir de estos ligandos utiliza 2 equivalentes de *n*-butillitio (en hexanos) para tratar una solución de dietileter agitada del ligando progenitor, típicamente a aproximadamente 0°C. Una vez que el *n*-butillitio ha sido añadido, la solución de éter típicamente se deja enfriar hasta temperatura ambiente durante toda la noche. La solución del ligando progenitor diluido después se añade lentamente a una suspensión de ZrCl₄ en pentano, habitualmente a aproximadamente 0°C. Se elimina el disolvente *al vacío* para producir un sólido que puede lavarse con pentano y extraerse con diclorometano o disolventes similares.

a. Preparación de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano a partir de 2,7-di-terc-butilfluorenil litio y 6-butenil-6-metilfulveno

Un frasco de un litro se carga con 2,7-di-terc-butilfluoreno (50 g, 179,6 mmol) y una barra de agitación, se tapa con un septum de goma, y se coloca bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añade éter dietílico (aproximadamente 200 ml) a través de una cánula, y la mezcla resultante se enfría hasta -78°C en un baño de hielo seco. Se agita la mezcla a esta temperatura a medida que se añade *n*-butillitio (19,0 ml de 10 M en hexanos, 190 mmol) lentamente a través de una jeringa. Después de que la adición de *n*-butillitio se finaliza, la solución rojiza se entibia lentamente hasta temperatura ambiente y se agita durante toda la noche (al menos aproximadamente 12 horas). Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfría hasta -78°C, y se añade rápidamente 6-butenil-6-metilfulveno (40 ml) (en menos que 1 minuto) a esta temperatura con agitación. Al finalizar la adición de fulveno, se saca la mezcla del baño de hielo seco y se entibia hasta temperatura ambiente, y una alícuota de GC se toma después de aproximadamente 15 minutos después de la eliminación del baño de hielo seco.

Se continúa la agitación durante 7 horas, después de ese momento la mezcla de reacción se inactiva con una solución saturada de NH₄Cl/H₂O (300 ml). La capa orgánica se extrae con éter dietílico, se lava dos veces con H₂O (500 ml), se seca sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora hasta sequedad para producir un sólido. Se añade metanol (aproximadamente 500 ml) al sólido y la mezcla se agita durante toda la noche para formar el producto como un sólido blanco finamente dividido. Después de la filtración, el lavado con MeOH, y el secado durante toda la noche, el ligando progenitor deseado 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano se aísla and puede ser utilizado sin purificación adicional.

b. Preparación de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano – Método A1

Un frasco de un litro se carga con 2,7-di-terc-butilfluoreno (50 g, 179,6 mmol) y una barra de agitación, se tapa con un septum de goma, y se coloca bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añade éter dietílico (aproximadamente 300 ml) a través de una cánula, y la mezcla resultante se enfría hasta -78°C en un baño de hielo seco. Se agita la mezcla a esta temperatura a medida que se añade lentamente *n*-butillitio (21,5 ml de 10 M en hexanos, 215 mmol) a través de una jeringa. Después de que la adición de *n*-butillitio se finaliza, la solución rojiza se entibia lentamente hasta temperatura ambiente y se agita durante toda la noche (al menos aproximadamente 12 horas), para proporcionar una solución de éter de 2,7-di-terc-butilfluorenil litio.

Otro frasco de un litro equipado con un embudo de adición se carga con 6-butenil-6-metilfulveno (37 g, 253 mmol) y una barra de agitación, y se enfría hasta 0°C bajo una atmósfera de nitrógeno. La solución de éter de 2,7-di-terc-butilfluorenil litio preparada como más arriba se añade en gotas al fulveno a 0°C a través del embudo de adición en el transcurso de aproximadamente una hora. La mezcla de reacción de color oscuro resultante se entibia hasta temperatura ambiente y se agita durante toda la noche (al menos aproximadamente 12 horas) bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción después se inactiva con la lenta adición de una solución saturada de NH₄Cl/H₂O (300 ml), la capa orgánica se extrae con éter, se lava dos veces con H₂O (500 ml), se seca sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora hasta sequedad. El producto crudo obtenido mediante este método después se disuelve en pentano y se mantiene a aproximadamente 0°C en un congelador, produciendo de ese modo el producto como un sólido blanco que se lava con pentano frío, se seca al vacío, y se aísla y se utiliza sin purificación adicional. El producto adicional podría aislarse en pequeñas cantidades a través de la concentración de las aguas madres y los lavados combinados y la colocación de las mismas de nuevo en el congelador.

c. Preparación de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano – Método A2

Una solución de éter de 2,7-di-terc-butilfluorenil litio se prepara y se añade en gotas en el transcurso de aproximadamente una hora a 6-butenil-6-metilfulveno puro (a 0°C) de la misma manera que en el Método A1. La mezcla de reacción resultante después se entibia hasta temperatura ambiente y se agita durante 2 días bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo, se añaden 5 ml adicionales de 6-butenil-6-metilfulveno y 30 ml adicionales de la solución de *n*-butillitio a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se agita la mezcla durante toda la noche a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción después se inactiva con la lenta adición de una solución saturada de NH₄Cl/H₂O (300 ml), la capa orgánica se extrae con éter, se lava dos veces con H₂O (500 ml), se seca sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora hasta sequedad. El producto crudo obtenido mediante este método se disuelve en y se cristaliza a partir de una solución de pentano:Et₂O (mezcla de 4:1 en volumen) a aproximadamente 0°C, produciendo de ese modo el producto como un sólido blanco.

d. *Preparación de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano – Método A3*

Una solución de THF de 2,7-di-terc-butilfluorenil litio se prepara y se añade en gotas en el transcurso de aproximadamente una hora a la solución de 6-butenil-6-metilfulveno (a 0°C) de la misma manera que lo que se describe en el Método A1. La mezcla de reacción de color oscuro resultante se entibia hasta temperatura ambiente y se agita durante toda la noche (al menos aproximadamente 12 horas) bajo una atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla de reacción de THF después se inactiva con la lenta adición de una solución saturada de NH₄Cl/H₂O (300 ml), la capa orgánica se extrae con éter dietílico, se lava dos veces con H₂O (500 ml), se seca sobre anhidro Na₂SO₄, se filtra, y el filtrado se evapora hasta sequedad. El producto crudo obtenido mediante este método después se disuelve en y se cristaliza a partir de pentano a aproximadamente 0°C, produciendo de ese modo un producto como sólido blanco.

Ejemplo 11

Preparación de zirconiodicloruro de 1-(fenil)-1-(butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano

Un frasco de fondo redondo de 1 L se carga con fluoreno (23,2 g, 139,6 mmol), THF (400 ml), y una barra de agitación, y se enfría hasta -78 °C a medida que se añade lentamente n-butillitio (165 mmol). La mezcla se entibia hasta temperatura ambiente, se agita durante toda la noche, se enfría hasta 0°C, y se añade a través de una cánula 6-fenil-6-(5-butenil)fulveno (38 g, 171 mmol), disuelto en THF. Después de agitar durante dos días a temperatura ambiente la reacción se inactiva con solución saturada de NH₄Cl, el material orgánico se extrae con éter dietílico, y los extractos se secan sobre Na₂SO₄ anhidro. Con la eliminación del disolvente, se aísla un aceite amarillo. La cromatografía de este aceite a través del óxido de silicio mediante la utilización de heptano produce el ligando deseado que puede ser utilizado sin purificación adicional.

Ejemplo 12

Comparación de catalizadores con Ind₂ZrCl₂

Se condujeron varias corridas de polimerización para demostrar la actividad soporte de diversos metalocenos que pueden utilizarse en la presente invención en comparación con la actividad soporte de zirconiodicloruro de bis-indenilo (obtenido de Witco bajo el nombre comercial Eurecen 5032).

Todas las corridas de polimerización del laboratorio se condujeron en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,785 litros). El reactor empleó un agitador operado con aire con un impulsor de tres hojas y se configuró para correr a 1180 rpm durante la duración de una corrida. El reactor también se albergó en la camisa de acero con líneas de suministro que llevaban a una unidad de intercambio de calor, que a su vez estaba conectada a la línea de agua de enfriamiento y línea de vapor, lo que permitía el control de la temperatura.

La iniciación de la secuencia de carga al reactor fue a través de un puerto de carga abierto mientras se ventilaba con vapor de isobutano. Se inyectó alquilaluminio, rápidamente seguido por la adición del sólido activador y la solución catalizadora. El puerto de carga se cerró y se añadió 20 psi de vapor de isobutano. Se utilizó un recipiente lateral para sostener una cantidad medida de hexeno y esto se empujó al reactor con dos litros de líquido de isobutano soportado por presión de nitrógeno. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron hasta 2 grados Centígrados debajo de la temperatura de corrida deseada, y después se introdujo etileno. Una unidad de flujo de masa permitió que la presión trepe rápidamente hasta 5 psi debajo de la presión de corrida requerida, y se permitió la transición suave de flujo de etileno hasta la temperatura especificada (90°C) y se alcanzaron los niveles de presión del reactor (450 psi). La presión del reactor se mantuvo mediante la adición de etileno a demanda. Estos niveles de temperatura y presión se mantuvieron durante la duración de la corrida (30 min). Al finalizar el tiempo de corrida el flujo de etileno se interrumpió y lentamente se dio salida a la presión del reactor. Cuando la presión y temperatura eran lo suficientemente y tranquilamente bajas el reactor se abrió y el polvo polimérico granular se recolectó. La actividad se especificó como gramos de polímero producido por gramo de activador sólido cargado por hora. Un resumen de las diversas corridas se presenta en la **Tabla 1**.

Tabla 1.

Corrida	Catalizador	Peso del catalizador (mg)	R ₃ Al (ml)	Tiempo (min)	1-Hexeno (g)	Soporte	Soporte (mg)	PE sólido (g)	Actividad del soporte (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)
12-1	G	1,5	TNBAL 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	227	9080	0,09	2,36
12-2	G	1,5	TIBA 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	136	5440	0,05	1,5
12-3	H	1,5	TIBA 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	177	7080	0	0,87

Corrida	Catalizador	Peso del catalizador (mg)	R ₃ Al (ml)	Tiempo (min)	1-Hexeno (g)	Soporte	Soporte (mg)	PE sólido (g)	Actividad del soporte (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)
12-4	J	1,5	TNBAL 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	90	3600	0,03	1,18
12-5	J	1,5	TIBA 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	87	3480	0,01	0,78
12-6	K	1,5	TNBAL 1	60	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	210	4200	0,09	2,02
12-7	L	3	TIBA 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	100	177	3540	0	1,76
12-8	P	3	TIBA 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	100	130	2600	0,01	0,56
12-9	Ind ₂ ZrCl ₂	3	TIBA 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	100	219	4380	0	1
12-10	Ind ₂ ZrCl ₂	2	TNBAL 1	30	10	Al ₂ O ₃ sulfatado	100	175	3500	0,37	6,76

Según lo que se muestra en la **Tabla 1**, los catalizadores G (Corridas 12-1 y 12-2) y H (Corrida 12-3), cada uno posee un indenilo con un sustituyente en la posición 1 que incorpora una olefina terminal, y un ciclopentadienilo monosustituido, muestran de aproximadamente 25 a aproximadamente 60% de actividades de polimerización más altas (actividad de soporte) que Ind₂ZrCl₂ en condiciones similares (Corridas 12-9 and 12-10).

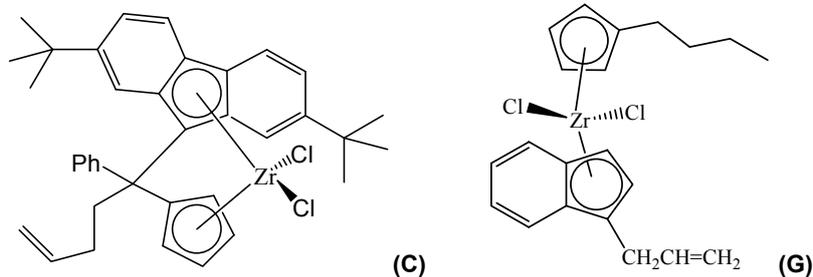
Adicionalmente, los polímeros producidos por los compuestos de metalloceno G y J, y Ind₂ZrCl₂ se evaluaron mediante la utilización de ¹³C RMN para determinar el nivel de incorporación de 1-hexeno (Corridas 12-11 a 12-15). Ind₂ZrCl₂ en general se considera que es un comonomero pobre que incorpora catalizador. Los resultados de la evaluación se presentan en la **Tabla 2** y se ilustran en la **FIG. 3**. Tal como es evidente a partir de los datos presentados, hay una caída de casi el 50% en la incorporación de 1-hexeno en los polímeros formados mediante la utilización de compuestos de metalloceno G y J en comparación con el polímero formado mediante la utilización de Ind₂ZrCl₂.

Tabla 2.

Corrida	Catalizador	Peso del catalizador (mg)	1-Hexeno (g)	R ₃ Al (ml)	Soporte	Soporte (mg)	PE sólido (g)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	1-Hexeno (butilo% en moles)
12-11	Ind ₂ ZrCl ₂	1,5	10	TIBA	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	101	0,04	3,32	0,13
12-12	G	1,5	10	TIBA	Al ₂ O ₃ sulfatado	50	117	0,09	2,24	0,08
12-13	J	3,0	10	TIBA	Al ₂ O ₃ sulfatado	100	340	0	0,88	0,066
12-14	Ind ₂ ZrCl ₂	2,0	25	TIBA	Al ₂ O ₃ sulfatado	100	246	0,43	11,02	0,37
12-15	J	3,0	25	TIBA	Al ₂ O ₃ sulfatado	100	258	0,20	5,47	0,19

Ejemplo 13

Se condujeron polimerizaciones en planta piloto para demostrar la capacidad de utilizar sistemas catalizadores de metalloceno dual en conformidad con la presente invención para formar un polímero bimodal. Se utilizó el compuesto de metalloceno C para formar el componente de alto peso molecular y se utilizó el compuesto de metalloceno G para formar el componente de bajo peso molecular.



Para preparar una solución de metalloceno C, 2,00 g de metalloceno C sólido, zirconio dicloruro de 1-(fenil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano, se suspendió en aproximadamente 200 ml de hexeno-1, seguido por la adición de 25 gramos de (93%) trietilaluminio puro, bajo nitrógeno. Esta solución se diluyó con 100 a 240 gramos de n-heptano y se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,12 kg de solución.

Para preparar una solución de metalloceno G, 2,00 g de metalloceno G sólido se disolvió en 420 ml de tolueno bajo nitrógeno. La solución se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,12 kg de solución.

Se utilizó tri-n-butilaluminio (TNBAL) (obtenido de Akzo Corporation) como un co-catalizador. Se obtuvo TNBAL como una solución pura y se diluyó hasta 10 por ciento en peso con heptano. Se añadió cocatalizador en una concentración en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 26 partes por millón del diluyente en el/los reactor/es de polimerización. Para evitar la acumulación estática en el reactor, habitualmente se añadió una pequeña cantidad (menos que 5 ppm en peso de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como "Stadis 450".

Las polimerizaciones de planta piloto se condujeron en un reactor en bucle en suspensión de 87 litros a una velocidad de producción de aproximadamente 11,32 kg de polímero por hora. Las corridas de polimerización se llevaron a cabo en condiciones continuas de proceso de formación de partículas en un reactor en bucle (también conocido como un proceso en suspensión) mediante el contacto de una solución de metalloceno, tri-n-butilaluminio, y un activador sólido en un autoclave agitado de 300 ml con salida continua al reactor en bucle.

El precontacto se llevó a cabo de la siguiente manera. La solución de tri-n-butilaluminio y solución de metalloceno se alimentaron como corrientes separadas en una corriente arriba en T del autoclave donde se ponen en contacto uno con otro. El activador sólido (óxido de aluminio sulfatado) se enjuagó con isobutano en una T entre la T antes mencionada y el autoclave, contactando la mezcla de tri-n-butilaluminio/metalloceno justo antes de ingresar al autoclave. La circulación de isobutano utilizada para transportar el activador sólido en el autoclave se configuró a una velocidad que daría como resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 25 minutos en el autoclave. El flujo total del autoclave después ingresó al reactor en bucle.

El etileno utilizado era etileno apto para polimerización (obtenido de Union Carbide Corporation) que fue purificado a través de una columna de óxido de aluminio y se activó a 250°C (482°F) en nitrógeno. El 1-hexeno, cuando se utilizó, era 1-hexeno apto para polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company LP) que fue purificado por purga con nitrógeno y almacenamiento sobre tamiz molecular 13x activado a 250°C (482°F) en nitrógeno. El reactor en bucle era un reactor en bucle de 15,2 cm de diámetro, de líquido completo, que tenía un volumen de 87 litros (23 galones). Se utilizó isobutano líquido como diluyente. Se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del componente de bajo peso molecular del producto polimérico. El isobutano era isobutano apto para polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical, Borger, Tex.) que además se purificó mediante destilación y posteriormente se pasó a través de una columna de óxido de aluminio (activado a 250°C (482°F) en nitrógeno).

Las condiciones de reactor incluyeron una presión de aproximadamente 580 psi (4 MPa), y una temperatura que se varió de aproximadamente 90°C (194°F) a aproximadamente 99°C (210°F). También, el reactor se operó para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1 hora. El activador sólido se añadió a través de un alimentador de control a bola de circulación de 0,35 cc y se alimentó a un autoclave de 300ml según lo que se describe más arriba. Las concentraciones del sistema catalizador en el reactor eran dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a 2 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se eliminó del reactor a una velocidad de aproximadamente 11,32 kg por hora y se recuperó en una cámara de evaporación instantánea. Se utilizó un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60 a aproximadamente 80°C (aproximadamente 40 a aproximadamente 176°F).

Se prepararon diversas resinas en conformidad con el procedimiento anterior. Los resultados de la evaluación se presentan en la **Tabla 3**.

Tabla 3.

Corrida	Metaloceno (Relación)	H ₂ (mLb/ hr)	Pélet HLMI (dg/ 10 min)	Pélet MI (dg/ 10 min)	Densidad (pélets) (g/cc)	Mw (x103)	Mw/ Mn	Charpy (J @23 C) con entalla
13-1	C+G (2,3)	4	3,96	0,08	0,9497	243	9,9	1,55
13-2	C+G (2)	4	7,2	0,12	0,9522	210	16,9	1,56
13-3	C+G (1,9)	4	4,24	0,08	0,9497	239	9,9	1,94
13-4	C+G (2)	6	5,2	0,12	0,9486	200	15,3	1,64

- 5 Tal como es evidente, las resinas producidas en conformidad con la presente invención exhiben excelente alta resistencia al impacto, ilustrada por el impacto de Charpy con entalla a 23°C.

La **FIG. 4** presenta las curvas de GPC para las resinas producidas en la Corrida 13-1, 13-2, 13-3 y 13-4, que demuestran que un polímero de distribución de peso molecular bimodal verdadero se obtiene de las composiciones catalizadoras de la presente invención.

- 10 En resumen, la presente invención proporciona diversas composiciones catalizadoras, métodos para formar una composición catalizadora, y resinas y tuberías formadas mediante la utilización de las composiciones catalizadoras. La composición catalizadora en general incluye dos compuestos de metaloceno, un activador, y un cocatalizador. Los compuestos de dos metalocenos se seleccionan de manera tal que los dos metalocenos produzcan polímeros que poseen dos pesos moleculares claramente diferentes. Los metalocenos se combinan con un soporte activador,
15 un compuesto de organoaluminio, y un monómero olefínico para producir una poliolefina que posee una distribución de peso molecular bimodal. Los polímeros resultantes poseen excelente resistencia al impacto. La presente invención además proporciona nuevos compuestos de metaloceno y un método mejorado de síntesis de compuestos de semi-metaloceno.

- 20 Si bien los aluminóxanos y organoboratos costosos no son requeridos por la presente invención, pueden utilizarse según se desee. Según lo demostrado por los ejemplos anteriores, el uso de un sistema de tres catalizadores, tales como aquellos descritos en la presente memoria, produce películas de poliolefinas que poseen una turbidez deseablemente baja manteniendo al mismo tiempo otros atributos físicos, tales como impacto por dardo.

- 25 La descripción anterior se ha presentado para los fines de ilustración y descripción. No tiene como objetivo ser exhaustiva o limitar la invención a los ejemplos precisos o realizaciones descritas. Las modificaciones o variaciones obvias son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores. La realización o realizaciones debatidas se eligieron y se describieron para proporcionar la mejor ilustración de los principios de la invención y su aplicación práctica para permitir que uno con experiencia común en la técnica utilice la invención en diversas realizaciones y con diversas modificaciones tal como se ajusten al uso particular contemplado. Todas dichas modificaciones y variaciones están dentro del alcance e la invención según lo determinado por las reivindicaciones anexadas.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, donde:

(a) el primer compuesto de metaloceno posee la fórmula:



donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo;

donde (X^2) es fluorenilo;

donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido a ambos (X^1) y (X^2) , donde el átomo es carbono o silicio;

10 donde un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático o aromático que posee de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono;

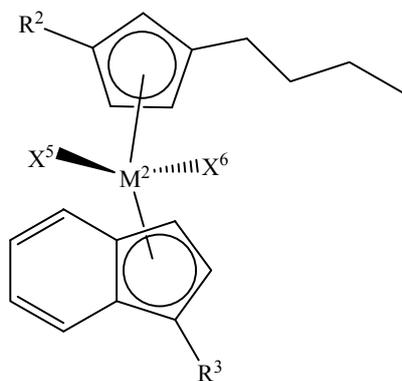
donde un segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que posee de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono;

donde R^1 es H o un grupo alquilo que posee de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono;

15 donde (X^3) y (X^4) independientemente son un haluro;

donde M^1 es Zr o Hf;

(b) el segundo metaloceno posee la fórmula:



donde R^2 es H o $-CH_3$;

20 donde R^3 es $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=CH(CH_2)_2-$, $Ph(CH_2)_3-$, $CH_3(CH_2)_3$, o H;

donde X^5 y X^6 independientemente son un haluro;

donde M^2 es Zr o Hf;

y donde el soporte activador comprende una arcilla pilareada o

comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente,

25 donde el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y

el anión electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

30 2. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno es de 1:10 a 10:1.

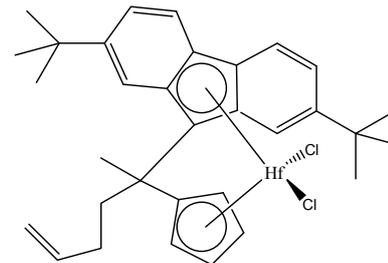
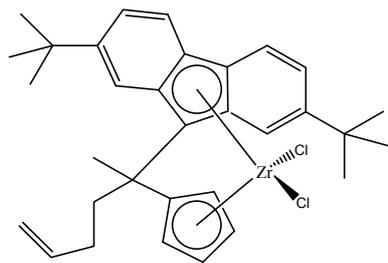
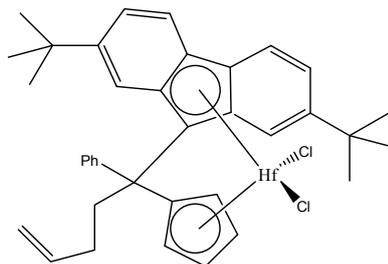
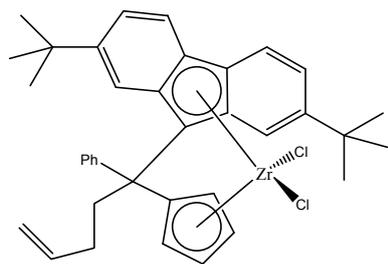
3. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno es de 1:5 a 5:1.

35 4. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde la relación del primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno es de 1:2 a 2:1.

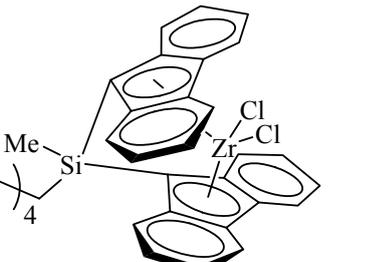
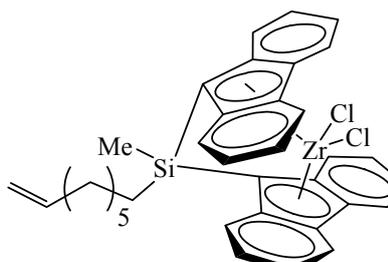
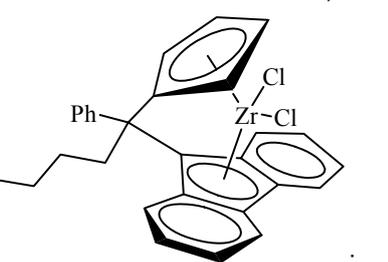
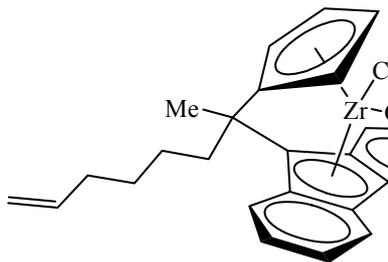
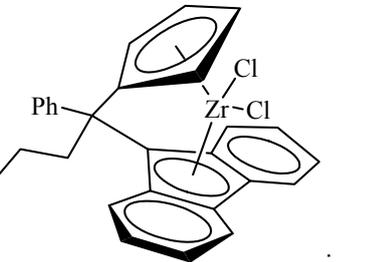
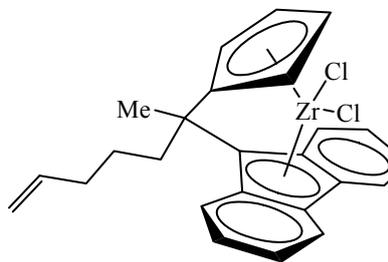
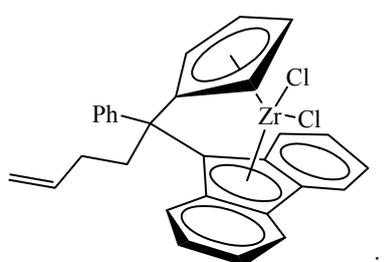
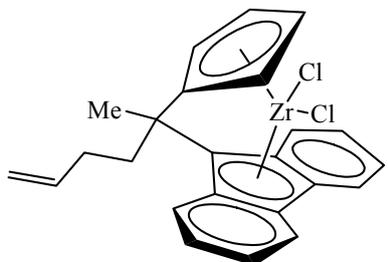
5. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el primer sustituyente del grupo puente disustituido es fenilo o metilo.

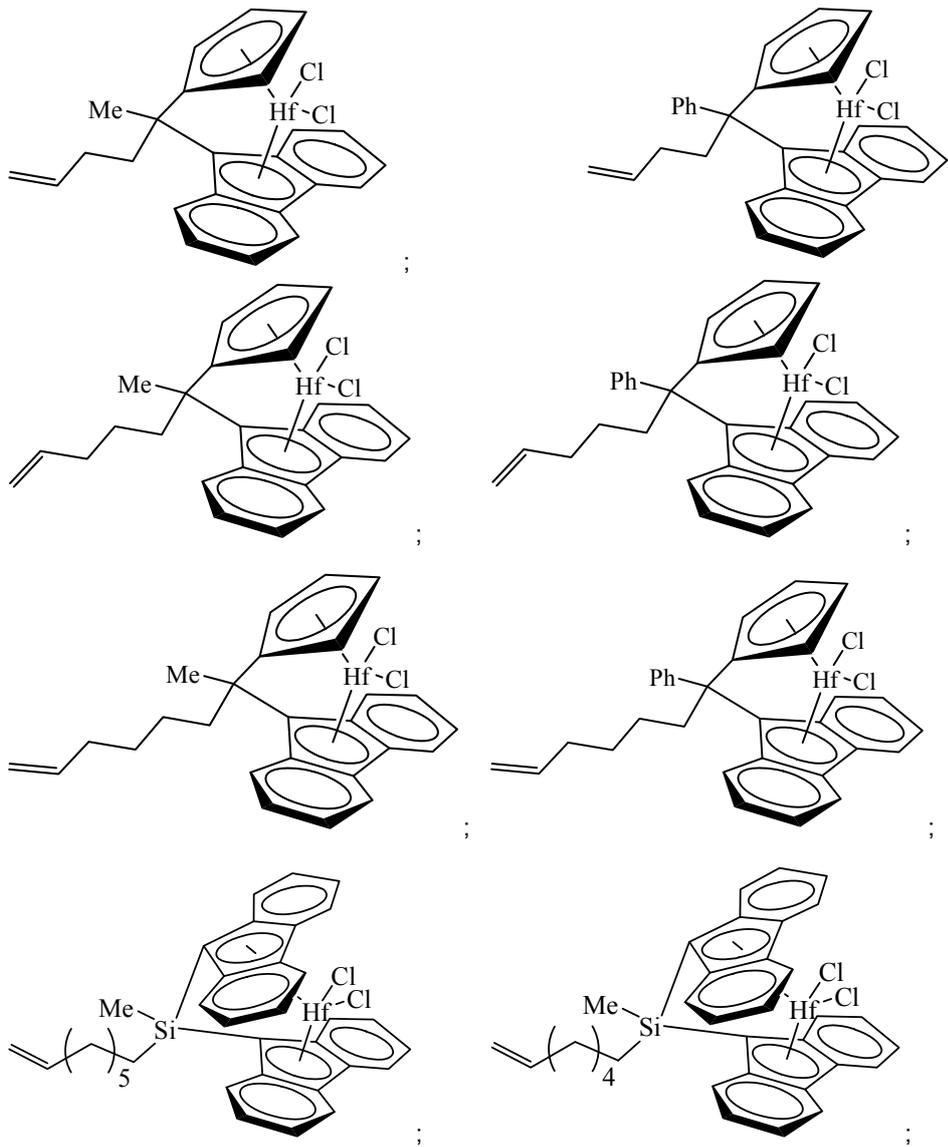
6. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el segundo sustituyente del grupo puente disustituido es butenilo, pentenilo, o hexenilo.

7. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el primer compuesto de metalloceno es:



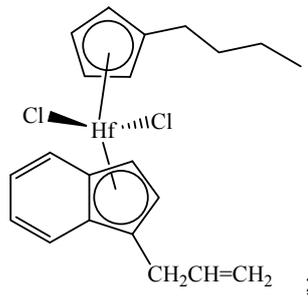
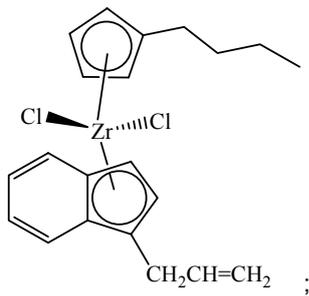
5

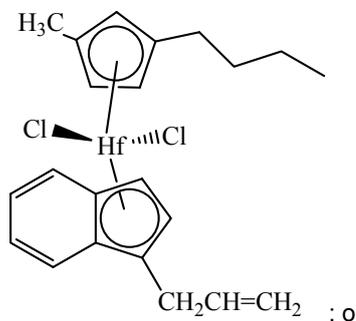
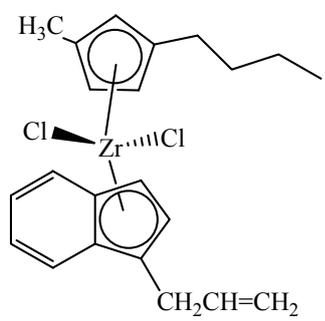
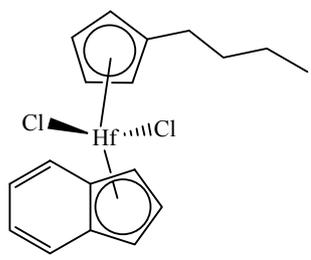
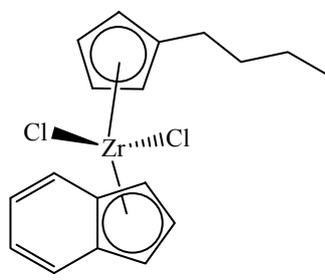
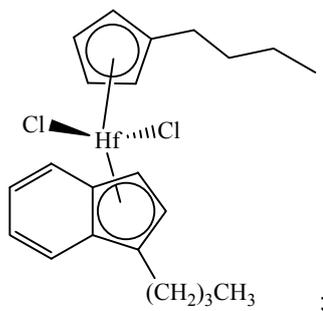
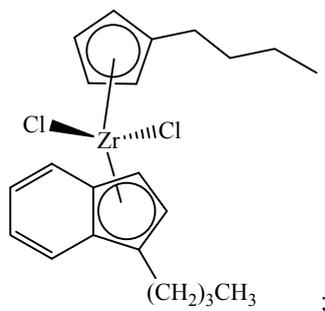
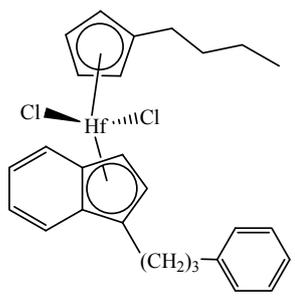
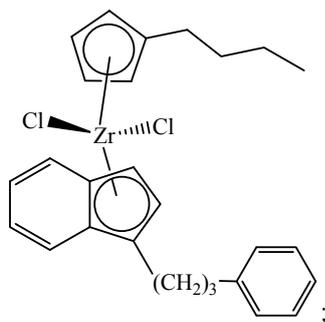
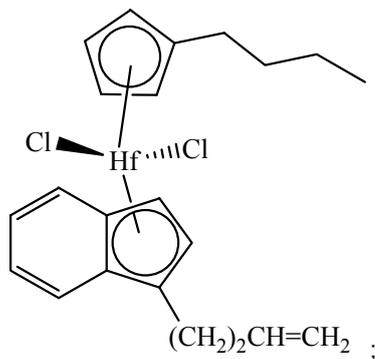
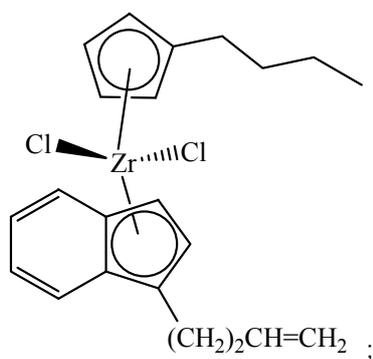




5 o cualquier combinación de los mismos.

8. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el segundo compuesto de metalloceno es:





cualquier combinación de los mismos.

9. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el soporte activador además comprende un metal o ion metálico, donde el metal o ion metálico es zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

10. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el soporte activador comprende una arcilla pilareada que comprende un compuesto de silicato, un compuesto de aluminosilicato, o una combinación de los mismos.

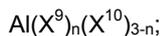
11. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el soporte activador comprende una arcilla pilareada que comprende un alofano, una esmectita, una haloisita, una arcilla de capa mixta, una arcilla fibrosa, una arcilla serpentina, una vermiculita, una mica, una fluoromica, una clorita, una illita, una laponita, una saponita, o cualquier combinación de las mismas.

5 12. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el compuesto de organoaluminio posee la fórmula:



donde (R^2) es un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, o un grupo isobutilo.

10 13. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el compuesto de organoaluminio posee la fórmula:



donde (X^9) es un hidrocarbilo que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, (X^{10}) es un alcóxido o un arilóxido que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro, y n es un número de 1 a 3, inclusive.

15 14. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruro de disobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

15. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde la relación en peso del compuesto de organoaluminio y el soporte activador es de 10:1 a 1:1000.

20 16. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende al menos un compuesto de aluminoxano, al menos un compuesto de organozinc, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

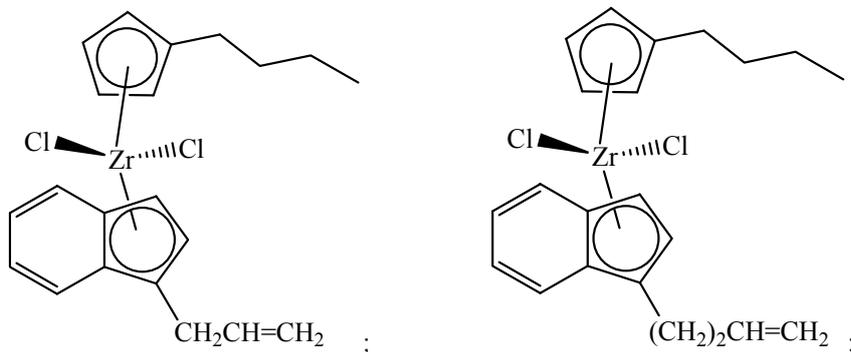
25 17. Un proceso para polimerizar olefinas en presencia de la composición catalizadora de la reivindicación 1, que comprende contactar la composición catalizadora con al menos un tipo de monómero olefínico en condiciones de reacción para producir un polímero.

18. El proceso de la reivindicación 17, donde las condiciones de reacción comprenden una temperatura de polimerización de 60°C a 280°C.

30 19. El proceso de la reivindicación 17, donde la composición catalizadora y al menos un monómero olefínico se ponen en contacto en un reactor de fase gaseosa, un reactor en bucle, un reactor de tanque agitado, o una combinación de los mismos.

20. Un proceso para producir la composición catalizadora de la reivindicación 1 que comprende contactar el primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno, el soporte activador, y el compuesto de organoaluminio.

21. Un compuesto de metalloceno representado por cualquiera de las siguientes estructuras:



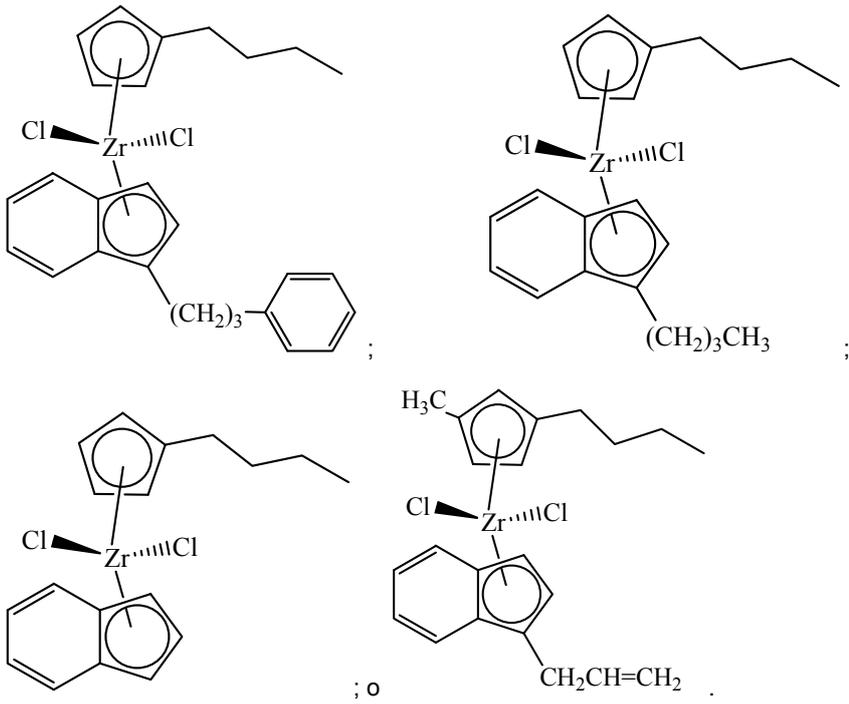


FIG. 1

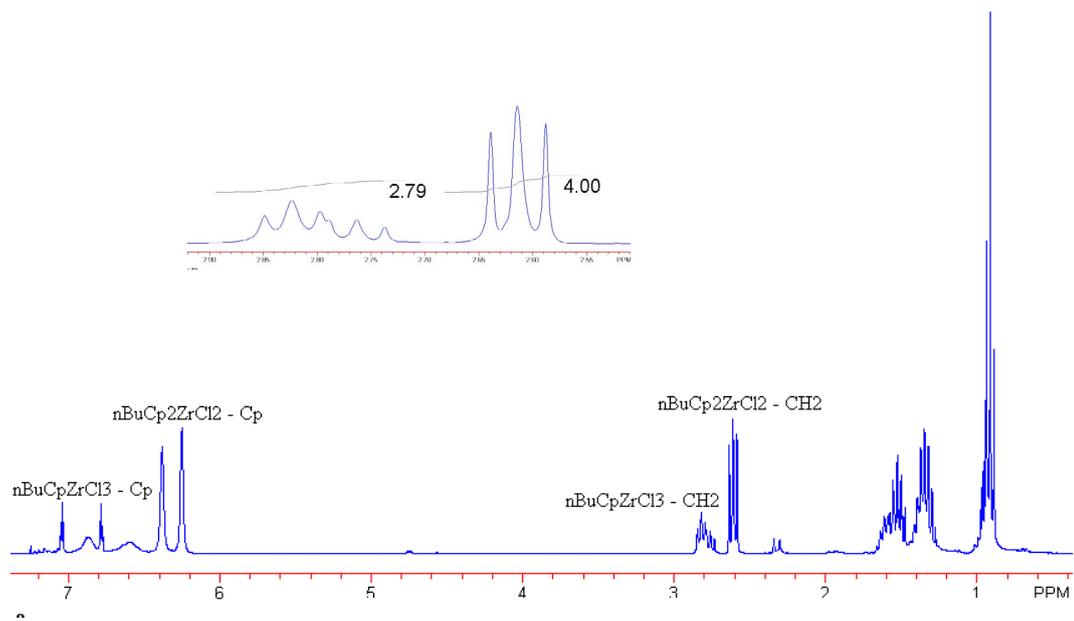
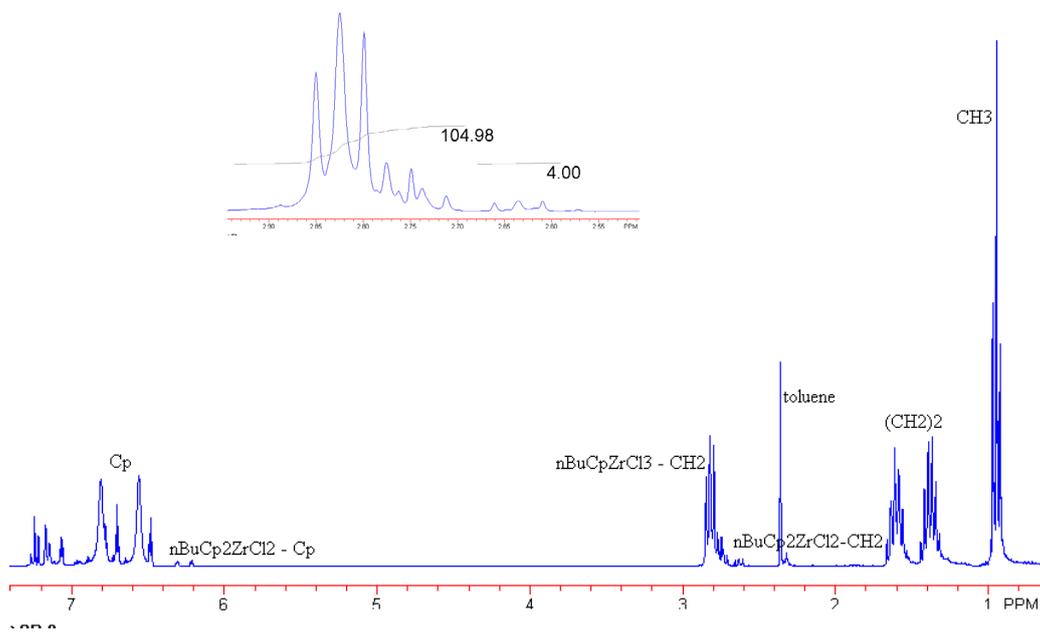


FIG. 2



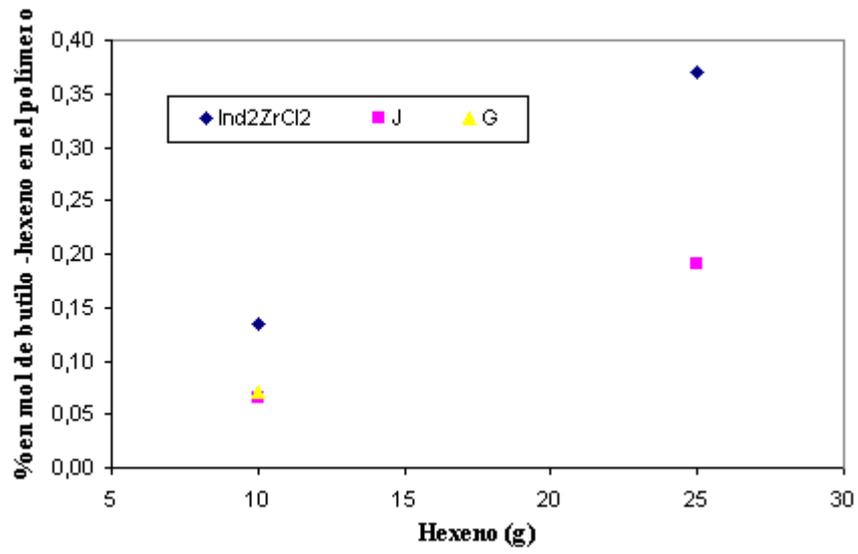


FIG 3

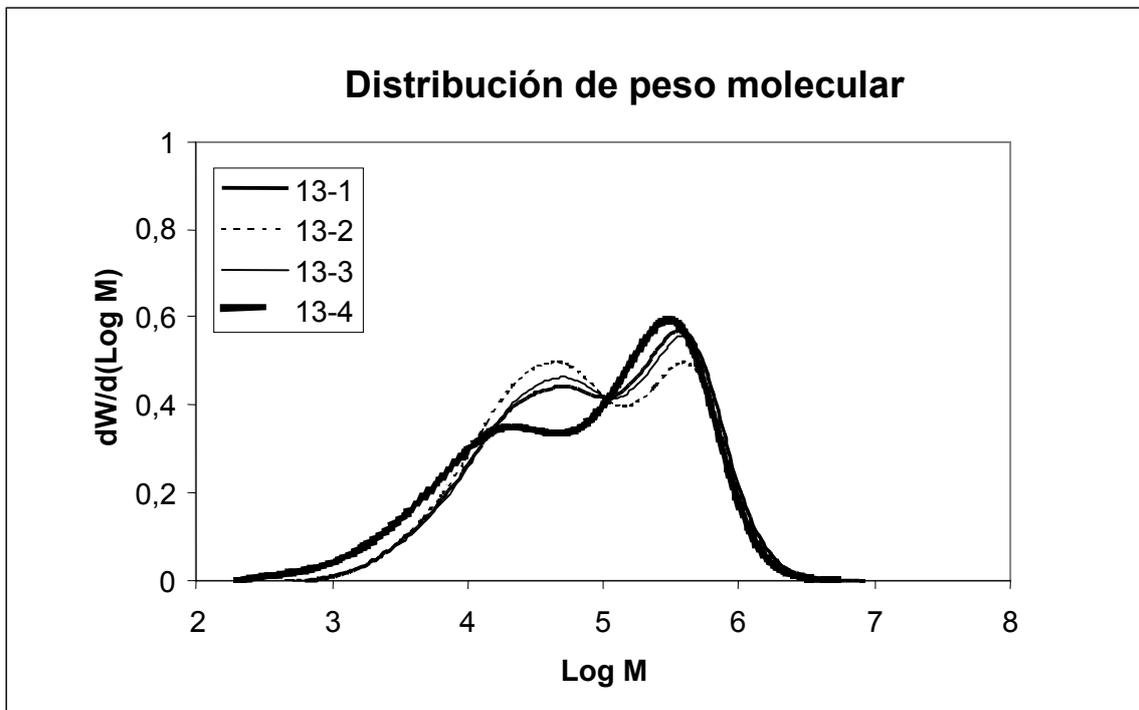


FIG 4