

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 403**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2005 E 05711277 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **18.10.2006 EP 1711543**

54 Título: **Composiciones catalizadoras y poliolefinas para aplicaciones de revestimiento por extrusión**

30 Prioridad:

09.01.2004 US 755083

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

12.02.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JENSEN, MICHAEL D.;
MCDANIEL, MAX P.;
MARTIN, JOEL L.;
BENHAM, ELIZABETH A.;
MUNINGER, RANDY;
JERDEE, GARY;
SUKHADIA, ASHISH M.;
YANG, QING y
THORN, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio

ES 2 395 403 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

5 La presente invención se refiere al campo de composiciones organometálicas, composiciones catalizadoras para la polimerización de olefinas, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas mediante la utilización de una composición catalizadora, y poliolefinas.

10 Existe una constante búsqueda para desarrollar nuevos catalizadores de polimerización olefínica, procesos de activación de catalizador, y métodos para fabricar y utilizar catalizadores, que proporcionarán actividades catalíticas potenciadas y materiales poliméricos adaptados a usos finales específicos.

15 Un tipo de sistema catalizador comprende compuestos de metaloceno, que han mostrado ser prometedores en la adaptación de las propiedades poliméricas. Sin embargo, siguen habiendo significativos desafíos en el desarrollo de catalizadores que puedan proporcionar polímeros fabricados a medida con un conjunto específico de propiedades deseadas. Lo que se necesita son nuevas composiciones catalizadoras y métodos para fabricar las composiciones catalizadoras que logren altas actividades de polimerización, y permitirán que las propiedades poliméricas se mantengan dentro de los intervalos de especificación deseados.

20 La presente invención abarca las composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, métodos para polimerizar olefinas, y polímeros y copolímeros de etileno. En el transcurso del examen de los catalizadores de polimerización olefínica a base de metaloceno, se descubrió que un sistema catalizador de metaloceno dual proporcionó una combinación útil de propiedades poliolefinicas, tal como índice de fluidez, densidad, polidispersidad, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares. En un aspecto, por ejemplo, los catalizadores y métodos de la presente invención pueden proporcionar resinas de polietileno mediante la utilización de una plataforma de fabricación de suspensión de bucle, de baja presión que logre las características de procesamiento y propiedad que son apropiadas para las aplicaciones de recubrimiento por extrusión.

25 En un aspecto, la composición catalizadora de la presente invención comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde:

30 a) el primer compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o

35 ii) $rac-(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$,

donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

donde M^1 es Ti, Zr, o Hf;

40 donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

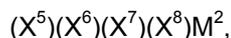
i) un átomo de carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^1) y el otro extremo de la que está unido a (X^2) ; y

45 donde (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático

y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

5 b) el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^2 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

10 donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo de carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^5) y (X^6) ; o

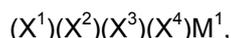
ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^5) y el otro extremo de la que está unido a (X^6) ; y

15 donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

20 donde (X^7) ; (X^8) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente.

25 En otro aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^1 es Zr o Hf;

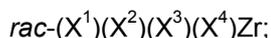
30 donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido o no sustituido;

donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_2-$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; haluro; o hidrógeno;

35 donde cualquier sustituyente en (X^1) , (X^2) , o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

donde (X^3) y (X^4) son independientemente alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro.

40 En aún otro aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido o

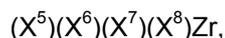
no sustituido;

donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_2-$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

5 donde cualquier sustituyente en (X^1), (X^2), o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

donde (X^3) y (X^4) son independientemente alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro.

10 Aún en otro aspecto de la presente invención, el segundo compuesto de metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

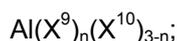
15 donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente $>CR^2_2$, $>SiR^2_2$, o $-CR^2_2CR^2_2-$, donde R^2 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

20 donde cualquier sustituyente en (X^5), (X^6), o R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

donde (X^7) y (X^8) son independientemente un alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro.

25 En aún otro aspecto de la presente invención, la composición catalizadora comprende un compuesto de organoaluminio que posee la siguiente fórmula:



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

30 Aún en otro aspecto de la presente invención, la composición catalizadora comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente, 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, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

35 el anión electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente 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. Además, y en aún otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente además puede comprender un metal o ion metálico que comprende zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

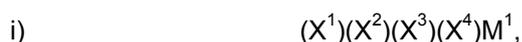
En otro aspecto de la presente invención, la composición catalizadora puede comprender al menos un

óxido sólido tratado químicamente que comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión electrón atrayente, donde el óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracteriza por una alta área superficial, y el anión electrón atrayente puede comprender cualquier anión que aumente la acidez del óxido sólido en comparación con el óxido sólido que no es tratado con al menos un anión electrón atrayente.

Otro aspecto de la presente invención es una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, y que además comprende un cocatalizador opcional. Si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, se cree que el cocatalizador funciona como, entre otras cosas, un barredor para eliminar trazas de agua y oxígeno de la composición catalizadora. Varios cocatalizadores diferentes pueden utilizarse en esta composición catalizadora incluyendo, pero sin limitarse a, compuestos de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organozinc, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, materiales de arcilla, o cualquier combinación de los mismos. De ese modo, el compuesto de organoaluminio adicional es un cocatalizador opcional, y puede ser igual o diferente de al menos un compuesto de organoaluminio de la composición catalizadora.

Además, otro aspecto de la presente invención es una composición química que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. Aún otro aspecto de la presente invención es un método para fabricar una composición catalizadora que comprende poner en contacto un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. Aún otro aspecto de la presente invención es un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto al menos un tipo de monómero olefínico con una composición catalizadora en condiciones de polimerización, donde la composición catalizadora comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. En cada uno de estos aspectos de la presente invención, el primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio se caracterizan por lo siguiente:

a) el primer compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

donde M^1 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^1) y el otro extremo de la que está unido a (X^2) ; y

donde (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un

grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^2 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

- 10 i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^5) y (X^6) ; o
- ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^5) y el otro extremo de la que está unido a (X^6) ; y

donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

- 15 donde (X^7) ; (X^8) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo
- 20 inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente; y

d) el compuesto de organoaluminio posee la siguiente fórmula:



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

La presente invención también abarca poner en precontacto algunos o todos los componentes catalizadores, y opcionalmente pretratar algunos o todos estos componentes con un compuesto olefínico, previo a iniciar la reacción de polimerización.

30

La presente invención además comprende métodos para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto al menos un monómero olefínico y la composición catalizadora en condiciones de polimerización para producir el polímero.

La presente invención también abarca una artículo que comprende el polímero producido con la composición catalizadora de la presente invención.

35

Estas y otras características, aspectos, realizaciones, y ventajas de la presente invención serán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características según lo que se describe.

Breve descripción de los dibujos

40 La Figura 1 proporciona datos comparativos de presión del cabezal de extrusora para las resinas de la presente invención.

La Figura 2 proporciona datos comparativos de carga de motor de extrusora para las resinas de la

presente invención.

La Figura 3 ilustra datos comparativos para estrechamiento (pulgadas por lado) a 9,14 m/min de velocidad de línea para las resinas de la presente invención.

5 La Figura 4 ilustra datos comparativos para estrechamiento (pulgadas por lado) a 27,43 m/min de velocidad de línea para las resinas de la presente invención.

La Figura 5 ilustra datos comparativos para estrechamiento por lado como una función de la velocidad de línea (descenso) para las resinas de metaloceno único (parte superior), resinas A y B de metaloceno dual (parte media) y resinas C de metaloceno dual (parte inferior) de la presente invención.

10 La Figura 6 proporciona datos comparativos para las resistencias al desgarro de Elmendorf de las resinas de la presente invención, ensayadas con sustrato de papel Kraft, en máquina (MD) y direcciones transversales (TD). Las barras sombreadas más claras (segundas) para cada resina representa desgarro TD.

La Figura 7 proporciona datos comparativos para la resistencia al impacto de Spencer de las resinas de la presente invención, ensayadas con sustrato de papel Kraft.

15 La Figura 8 proporciona datos comparativos para la fuerza de adhesión en estallido de las resinas de la presente invención, ensayadas con sustrato de papel Kraft.

La Figura 9 proporciona curvas de resistencia a la soldadura en caliente para las resinas de la presente invención. Solamente se muestran las líneas que conectan los puntos de datos para PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 para mantener la claridad visual.

20 La Figura 10 proporciona curvas de resistencia final de sellado para las resinas de la presente invención. Solamente se muestran las líneas que conectan los puntos de datos para PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 para mantener la claridad visual.

25 La Figura 11(a) ilustra los datos de peso molecular para las resinas de la presente invención obtenidos del análisis SEC-MALS. La Figura 11(b) ilustra el grado de ramificación de cadena larga (número de LCB/1,000 carbonos de estructura principal) como una función del peso molecular promedio en peso según lo determinado a partir de SEC-MALS.

30 La Figura 12(a) ilustra la carga de motor como una función de la viscosidad de cizalleo a 100 1/s de velocidad de cizalleo para las resinas de la presente invención. La Figura 12(b) representa la caída de presión del cabezal de extrusora como una función de viscosidad de cizalleo a 100 1/s de velocidad de cizalleo para las resinas de la presente invención. En ambas Figuras 12(a) y 12(b), las líneas llenas son líneas de tendencia solamente.

35 La Figura 13(a) ilustra el estrechamiento por lado como una función de viscosidad de cizalleo cero para las resinas de la presente invención. La Figura 13(b) ilustra estrechamiento por lado como una función del Parámetro de Cizalleo Recuperable a 0,03 1/s. En ambas Figuras 13(a) y 13(b), la línea llena es una línea de tendencia solamente, y el símbolo con forma de diamante representa los datos para la resina PE4517 para comparación.

La Figura 14 demuestra la máxima velocidad de línea como una función de la baja viscosidad de cizalleo a 0,03 1/s de frecuencia para las resinas de la presente invención. Símbolo con forma de diamante representa los datos para la resina PE4517 para comparación.

40 La presente invención proporciona nuevas composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, métodos para utilizar las composiciones catalizadoras para polimerizar olefina, y poliolefinas. En un aspecto, la presente invención abarca un sistema catalizador de metaloceno dual que proporciona una combinación útil de propiedades poliolefinicas, tales como índice de fluidez, densidad, polidispersidad, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares.
45 Por ejemplo, en un aspecto de la presente invención, se proporcionan nuevas resinas de polietileno (PE) de catalizador metaloceno que son apropiadas para las aplicaciones de recubrimiento por extrusión. En

otro aspecto, por ejemplo, las resinas de PE de catalizador metalloceno se forman mediante la utilización de una plataforma de fabricación de reactor de suspensión en bucle, de baja presión para lograr las propiedades de resina útiles para las aplicaciones de recubrimiento por extrusión.

Composición catalizadora y componentes

5 Los compuestos de metalloceno

En un aspecto, la composición catalizadora de la presente invención comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde:

a) el primer compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o



15 donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

donde M^1 es Ti, Zr, o Hf;

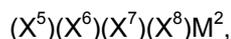
donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

20 i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^1) y el otro extremo de la que está unido a (X^2) ; y

25 donde (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

30 b) el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^2 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

35 donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^5) y (X^6) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^5) y el otro extremo de la que está unido a (X^6) ; y

40 donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

donde (X^7) ; (X^8) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el

grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente.

En otro aspecto, la composición catalizadora de la presente invención comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde:

a) el primer compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

donde M^1 es Zr o Hf;

donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente que es $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_{2-}$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

donde cualquier sustituyente en (X^1) , (X^2) , o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

donde (X^3) y (X^4) son independientemente un alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y

b) el segundo compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente que es $>CR^2_2$, $>SiR^2_2$, o $-CR^2_2CR^2_{2-}$, donde R^2 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

donde cualquier sustituyente en (X^5) , (X^6) , o R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

donde (X^7) y (X^8) son independientemente un alcóxido, arilóxido, o amida que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro.

La presente invención además abarca composiciones catalizadoras que comprenden diversas combinaciones de compuestos de metaloceno, incluyendo, pero sin limitarse a, al menos un primer

5 compuesto de metalloceno en combinación con un segundo compuesto de metalloceno, un primer compuesto de metalloceno en combinación con al menos un segundo compuesto de metalloceno, al menos un primer compuesto de metalloceno en combinación con al menos un segundo compuesto de metalloceno, y cualquier combinación de más que un primer compuesto de metalloceno y cualquier combinación de más que un segundo compuesto de metalloceno.

Aún en otro aspecto, la composición catalizadora de la presente invención comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde el compuesto de organoaluminio posee la siguiente fórmula:



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

15 En aún otro aspecto, la composición catalizadora de la presente invención comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente, 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, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

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

El primer compuesto de metalloceno

En un aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^1 es Zr o Hf;

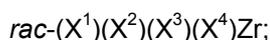
donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido o no sustituido;

30 donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente que es $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_{2-}$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; haluro; o hidrógeno;

donde cualquier sustituyente en (X^1) , (X^2) , o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

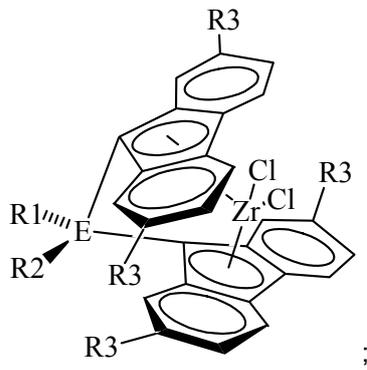
35 donde (X^3) y (X^4) son independientemente un alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro.

En aún otro aspecto, el primer compuesto de metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido o no sustituido;

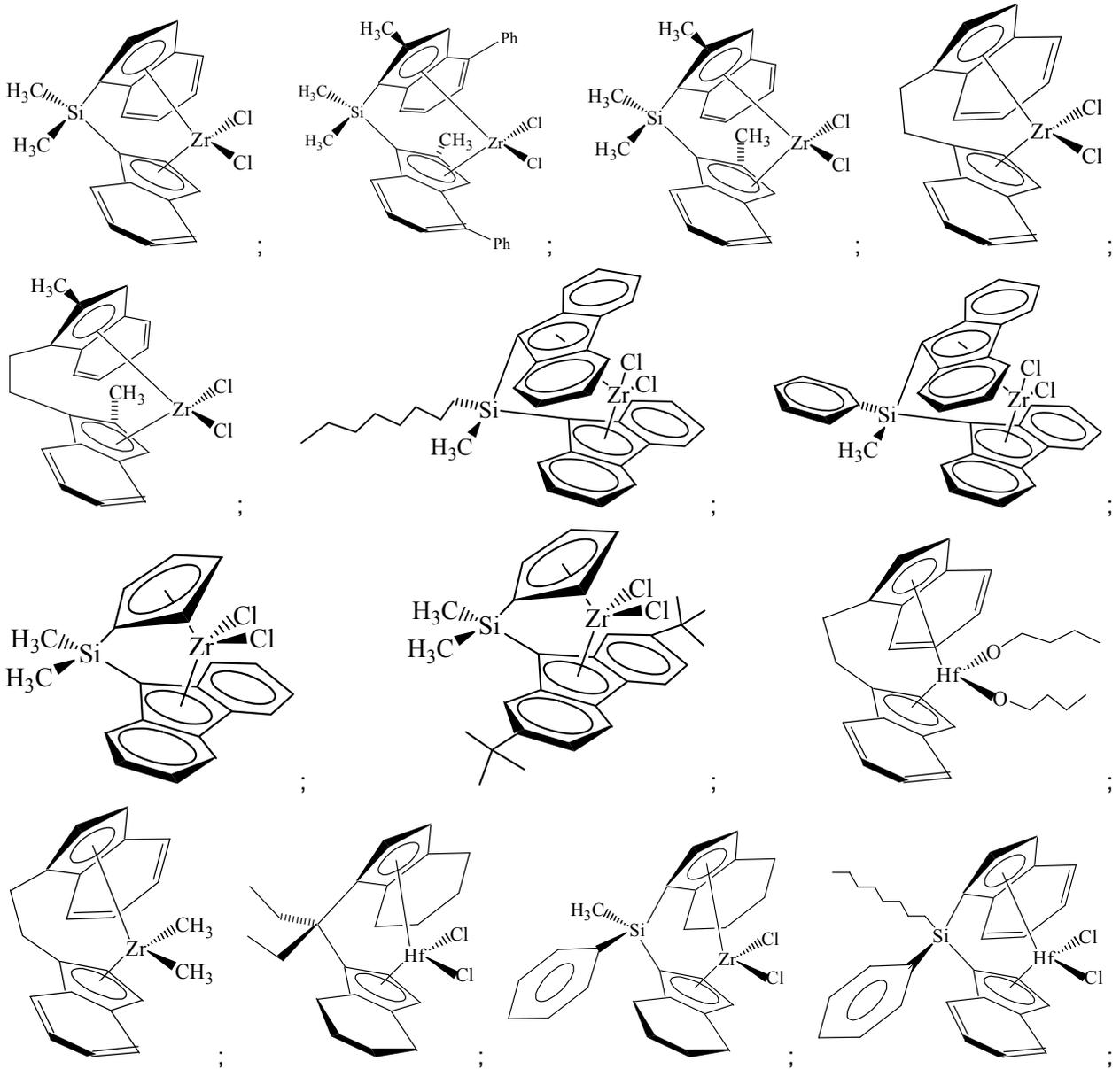
donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente que es $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_{2-}$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal,

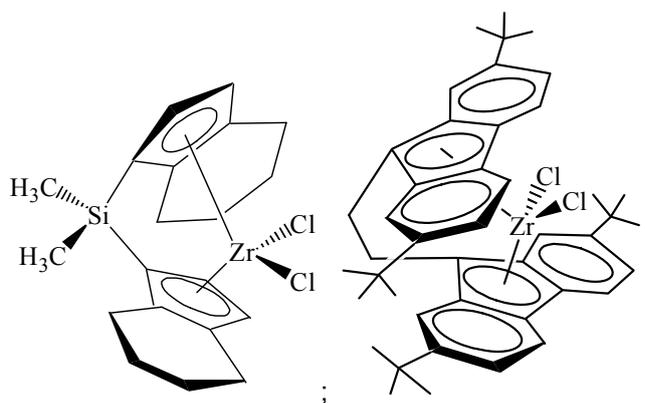


o cualquier combinación de los mismos;

donde E es C, Si, Ge, o Sn; y donde R1, R2, y R3, en cada caso, es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

5 Los ejemplos del primer compuesto de metalloceno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:





o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos del primer compuesto de metalloceno de la presente invención también incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hex-5-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;

dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)hex-5-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(^tBu₂)]ZrCl₂;

10 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hept-6-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;

dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)hept-6-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(^tBu₂)]ZrCl₂;

15 dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;

dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*terc*-butil fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(^tBu₂)]ZrCl₂;

dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;

20 dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(^tBu₂)]ZrCl₂;

o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, los ejemplos del primer compuesto de metalloceno incluyen, pero no se limitan a, *rac*-C₂H₄(η^5 -Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(η^5 -Ind)₂ZrCl₂, Me(octil)Si(η^5 -Flu)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(η^5 -2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂, *rac*-C₂H₄(η^5 -2-MeInd)₂ZrCl₂, Me(Ph)Si(η^5 -Flu)₂ZrCl₂, o cualquier combinación de los mismos.

El segundo compuesto de metalloceno

En un aspecto de la presente invención, el segundo compuesto de metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:

30 $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)Zr$,

donde (X⁵) y (X⁶) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

donde (X⁵) y (X⁶) están conectados por un grupo puente que es >CR₂², >SiR₂², o -CR₂²CR₂²-,

donde R^2 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

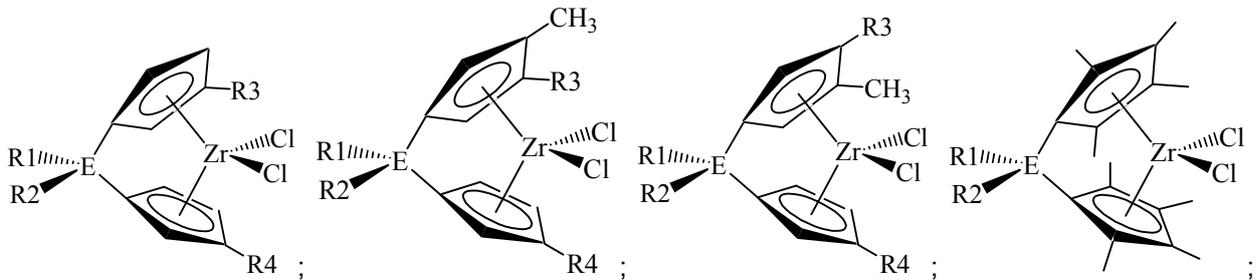
donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

5 donde cualquier sustituyente en (X^5), (X^6), o R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

donde (X^7) y (X^8) son independientemente un alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro.

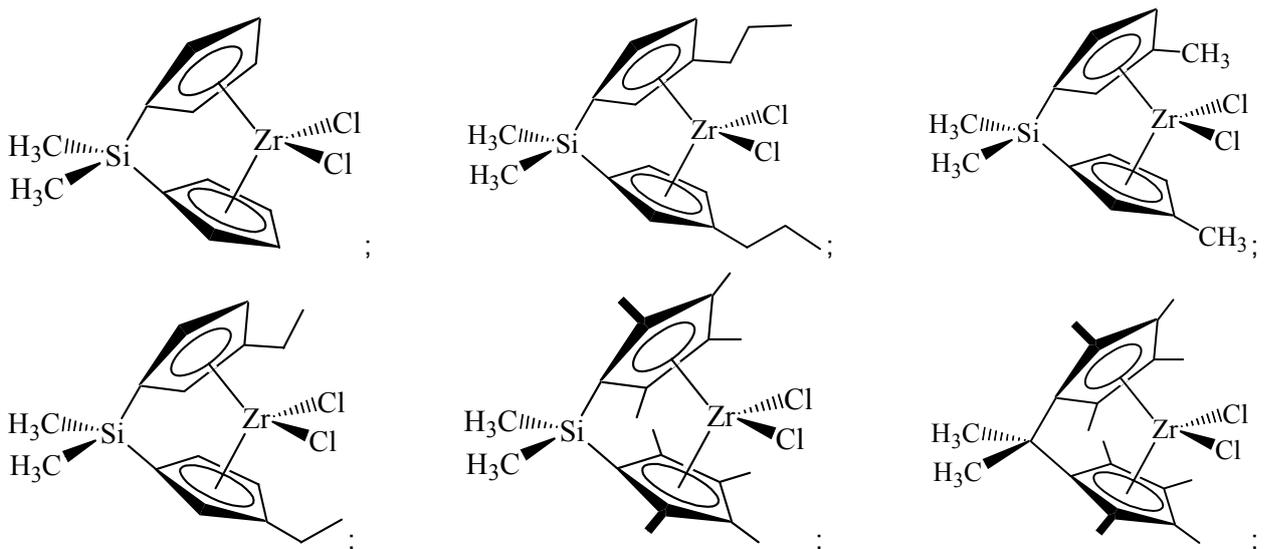
10 En otro aspecto de la presente invención, en las condiciones del reactor descritas en la presente memoria, una composición catalizadora basada en el segundo compuesto de metalloceno sin un primer metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio típicamente proporciona una resina de bajo peso molecular con un MI mayor que 1, y en otro aspecto, típicamente proporciona una resina con un MI mayor que 20.

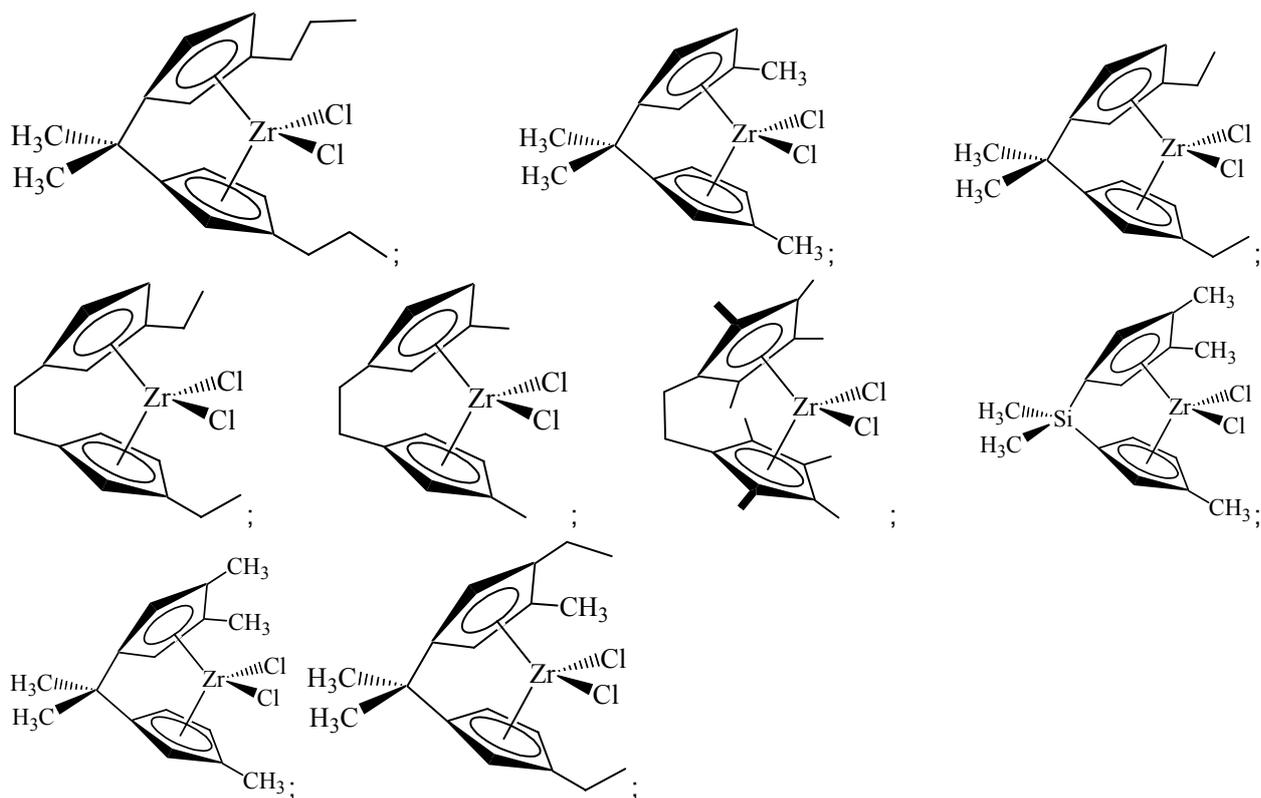
15 En aún otro aspecto de la presente invención, los ejemplos del segundo compuesto de metalloceno que son útiles en la composición catalizadora de la presente invención incluyen un compuesto con la siguiente fórmula:



20 o cualquier combinación de los mismos; donde E es C, Si, Ge, o Sn; y donde R1, R2, R3, y R4, en cada caso, es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos del segundo compuesto de metalloceno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:





o cualquier combinación de los mismos.

- 5 En otro aspecto de la presente invención, los ejemplos del segundo compuesto de metaloceno incluyen, pero no se limitan a, *rac*-Me₂Si(3-*n*-PrCp)₂ZrCl₂, Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂, Me₂SiCp₂ZrCl₂, o cualquier combinación de los mismos.

Sustituyentes

- 10 En un aspecto de la presente invención, los compuestos de metaloceno pueden comprender una variedad de sustituyentes, que comprenden restos químicos unidos al mismo metal como un ligando (X³), (X⁴), (X⁷), o (X⁸), o unidos a otra porción de la molécula, tal como un sustituyente en un ligando del tipo η⁵-ciclopentadienilo, un sustituyente en un grupo puente que conecta dos un ligando del tipo η⁵-ciclopentadienilo, o similares.

- 15 En este aspecto, por ejemplo, (X³); (X⁴); cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo
20 organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; siempre que estos grupos no terminen la actividad de la composición catalizadora. Además, esta descripción puede incluir análogos de estos restos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, o sustituidos con heteroátomos.

- 25 Además, esta lista incluye sustituyentes que pueden caracterizarse en más que una de estas categoría tales como bencilo. Esta lista también incluye hidrógeno, por ello la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye parcialmente indenilos y fluorenilos saturados incluyendo, pero sin limitarse a, tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos, y octahidrofluorenilos.

- 30 Los ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado más abajo, a menos que se especifique lo contrario, R es independientemente un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de

los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo pero sin limitarse a, un derivado de los mismos sustituido con un haluro, un alcóxido, o una amida ; cualquiera de los que posee de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También se incluyen en estos grupos cualquier análogo no sustituido, ramificado, o lineal de los mismos.

- 5 Los ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupos cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, un grupo cíclico, y similares, e incluye todos los análogos o derivados de los mismos sustituidos, no sustituidos, ramificados, y lineales, donde en cada caso poseen de uno a 20 átomos de carbono. De ese modo, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como parafinas y alquenos. Por ejemplo, los grupos alifáticos según lo utilizado en la presente memoria incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo, y similares.

- 15 Los ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antaceno, y similares, incluyendo los derivados sustituidos de los mismos, donde en cada caso poseen de 6 a 25 carbonos. Los derivados sustituidos de compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, toli, xililo, mesitilo, y similares, incluyendo cualquier derivado de los mismos sustituido con heteroátomos.

- 20 Los ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenas tales como fenilo, grupos bicíclicos y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, donde en cada caso poseen de 3 a 20 átomos de carbono. De ese modo los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos tales como furano se incluyen en la presente memoria.

- 25 En cada caso, los grupos alifático y cíclico son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, los ejemplos de los que incluyen, pero no se limitan a, grupos tales como: - $(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_q\text{R}_{5-q}$ donde m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 5, inclusive; $(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_q\text{R}_{10-q}$ donde m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 10, inclusive; y $(\text{CH}_2)_m\text{C}_5\text{H}_q\text{R}_{9-q}$ donde m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 9, inclusive. En cada caso y según lo que se define más arriba, R es independientemente : un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo pero sin limitarse a, un derivado de los mismos sustituido con un haluro, un alcóxido, o una amida; cualquiera de los que posee de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos alifático y cíclico incluyen, pero no se limitan a: - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$; cualquier regioisómero de los mismos, y cualquier derivado sustituido de los mismos.

Los ejemplos de haluros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

- 40 En cada caso, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los que incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi (-OR), -OC(O)R, -OC(O)H, -OSiR₃, -OPR₂, -OAlR₂, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi grupos (-OR) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

- 45 En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, los ejemplos de los que incluyen, pero no se limitan a, -SR, -OSO₂R, -OSO₂OR, -SCN, -SO₂R, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

- 50 En cada caso, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NO₂, -N₃, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo

sustituido que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a, -PH₂, -PHR, -PR₂, -P(O)R₂, -P(OR)₂, -P(O)(OR)₂, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a, -AsHR, -AsR₂, -As(O)R₂, -As(OR)₂, -As(O)(OR)₂, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que incluyen, pero no se limitan a, grupos alquil haluro que comprenden grupos alquilo sustituido con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, -C(O)H, -C(O)R, -C(O)OR, ciano, -C(NR)H, -C(NR)R, -C(NR)OR, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que incluyen, pero no se limitan a, grupos sililo tal como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, grupos siloxi, y similares, que en cada caso poseen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

En cada caso, los grupos germanio son grupos que contienen germanio, que incluyen, pero no se limitan a, grupos germilo tal como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo, grupos germiloxi, y similares, que en cada caso poseen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen, pero no se limitan a, grupos estannilo tales como grupos alquilestannilo, grupos arilestannilo, grupos arilalquilestannilo, grupos estannoxi (o "estanniloxi"), y similares, que en cada caso poseen de 1 a 20 átomos de carbono. De ese modo, los grupos estaño incluyen, pero no se limitan a, grupos estannoxi.

En cada caso, los grupos plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilplomo, grupos arilplomo, grupos arilalquilplomo, y similares, que en cada caso, poseen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen, pero no se limitan a, -BR₂, -BX₂, -BRX, donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

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

Los ejemplos de grupos inorgánicos que pueden utilizarse como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos, y boratabencenos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, -SO₂X, -OAlX₂, -OSiX₃, -OPX₂, -SX, -OSO₂X, -AsX₂, -As(O)X₂, -PX₂, y similares, donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, amida, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y donde cualquier grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos posee de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos organometálicos que pueden utilizarse como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, y fluorenilos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos organogalio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo, grupos de metal de organotransición, y similares, que poseen de 1 a 20 átomos de carbono.

Se han informado numerosos procesos para preparar los compuestos de metalloceno que pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses N° 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.579, y 6.509.427 describen dichos métodos, cada uno de los que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad. Se han informado otros procesos para preparar compuestos de metalloceno que pueden emplearse en la presente invención en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A.* **2001**, *165*, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, **1986**, *59*, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 87-112; cada uno de los que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad. Además, se han informado procesos adicionales para preparar compuestos de metalloceno que pueden emplearse en la presente invención en: *Journal of Organometallic Chemistry*, **1996**, *522*, 39-54, que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad. Los siguientes escritos también describen dichos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in *Organometallic Chemistry of Titanio, Zirconio, y Hafnio*, Academic; Nueva York, 1974. ; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconio y -Hafnio Compounds*; Halstead Press; Nueva York, 1986; cada uno de los que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad.

El óxido sólido tratado químicamente

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención abarca composiciones catalizadoras que comprenden un óxido sólido tratado químicamente que sirve como un soporte activador ácido, y que típicamente se utiliza en combinación con un compuesto de organoaluminio.

En un aspecto de la presente invención, la composición catalizadora puede comprender al menos un óxido sólido tratado químicamente que comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión electrón atrayente, donde el óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracteriza por una alta área superficial, y el anión electrón atrayente puede comprender cualquier anión que aumenta la acidez del óxido sólido en comparación con el óxido sólido que no es tratado con al menos un anión electrón atrayente.

En otro aspecto de la presente invención, la composición catalizadora comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente, 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, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

el anión electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente 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. Además, y en aún otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente además puede comprender un metal o ion metálico que es zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido tratado químicamente típicamente comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión electrón atrayente. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. No se requiere que el compuesto de óxido sólido sea calcinado previo a contactar 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. En este aspecto, el compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente de anión electrón atrayente.

5 El óxido sólido tratado químicamente, también denominado soporte activador, exhibe acidez potenciada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador catalizador 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 en la actividad potenciada de la composición catalizadora en conjunto, 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, aluminoxanos, compuestos de organoboro, o compuestos iónicos ionizantes.

15 En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente de la presente invención comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que es tratado químicamente con un componente electrón atrayente, y opcionalmente tratado con un metal. De ese modo, 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 mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como óxido de silicio y aluminio pueden ser fases químicas múltiples o única con más que un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, y están abarcados por la presente invención.

20 En un aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente además comprende un metal o ion metálico que es zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratado químicamente que además comprenden 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, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

25 En otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente de la presente invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido es tratado químicamente con un componente electrón atrayente, típicamente un anión electrón atrayente, para formar un soporte activador. Si bien no intentamos ceñirnos a la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente electrón atrayente aumenta o potencia la acidez del óxido. De ese modo en un aspecto, 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 tratados y no tratados en reacciones catalizadas ácidas.

30 En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento 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 los elemento lantánidos o actínidos. (Véase: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11^o Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; y Bochmann; M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^o Ed., Wiley-Interscience, 1999.) Usualmente, el óxido inorgánico comprende oxígeno y al menos un elemento que es 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.

35 Los ejemplos apropiados de materiales de óxido sólido o compuestos que pueden utilizarse en el óxido sólido tratado químicamente de la presente invención 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, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. 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, muchos minerales de arcilla, óxido de aluminio y titanio, óxido de aluminio y zirconio, aluminato de zinc y similares.

En un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido es tratado químicamente mediante el contacto del mismo con al menos un componente electrón atrayente, típicamente una fuente de anión electrón atrayente. Además, el material de óxido sólido es opcionalmente tratado químicamente con un ion metálico, después calcinado para formar un óxido sólido tratado químicamente impregnado con metal o que contiene metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una 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 un componente electrón atrayente, típicamente una sal o un ácido de un anión electrón atrayente, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Típicamente, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión electrón atrayente, y opcionalmente el ion metálico se calcina.

El componente electrón atrayente utilizado para tratar el óxido es cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido con el tratamiento. En un aspecto, el componente electrón atrayente es un anión electrón atrayente obtenido 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, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones electrón atrayentes también pueden emplearse en la presente invención.

Cuando el componente electrón atrayente comprende una sal de un anión electrón atrayente, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permita que la sal se revierta o se descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que 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 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(OEt₂)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 cualquier orden que produzca la acidez deseada de 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, la primera mezcla después se calcina, la primera mezcla calcinada después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una segunda mezcla, seguido por la calcinación de dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primero y segundo compuestos fuente de anión electrón atrayente son típicamente diferentes compuestos, aunque pueden ser el mismo compuesto.

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

1) poner en contacto 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 soporte activador de óxido sólido.

En otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se produce mediante un proceso que comprende:

5 1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión electrón atrayente para formar una segunda mezcla; y

10 4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido. De ese modo, el soporte activador de óxido sólido a veces se denomina simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

15 Otro aspecto de la presente invención es producir o formar el óxido sólido tratado químicamente mediante el contacto de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión electrón atrayente, donde al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de anión electrón atrayente, y donde hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos y organoboratos.

20 En un aspecto de la presente invención, una vez que el óxido sólido ha sido tratado y secado, el mismo puede ser posteriormente calcinado. La calcinación del óxido sólido tratado en general es conducida en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de 200°C a 900°C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. En otro aspecto, la calcinación es conducida a una temperatura de 300°C a 800°C y en otro aspecto, la calcinación es conducida a una temperatura de 400°C a 700°C. En aún otro aspecto, la calcinación es conducida de 1 hora a 50 horas, y en otro aspecto calcinación es conducida, de 3 horas a 20 horas. Aún en otro aspecto, la calcinación puede llevarse a cabo de 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C.

25 Además, puede utilizarse cualquier tipo de ambiente apropiado durante la calcinación. En general, la calcinación es conducida en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, pueden utilizarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

30 En otro aspecto de la invención, el componente de óxido sólido utilizado para preparar el óxido sólido tratado químicamente posee un volumen de poros mayor que 0,1 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido posee un volumen de poros mayor que 0,5 cc/g, y en aún otro aspecto, mayor que 1,0 cc/g. Aún en otro aspecto, el componente de óxido sólido posee un área superficial de 100 a 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido posee un área superficial de 200 a 800 m²/g, y aún en otro aspecto, de 250 a 600 m²/g.

35 El material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro o ion sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente puede tratarse con un ion metálico, después puede calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. En un aspecto, el material de óxido sólido es tratado 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. En otro aspecto, 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 tal 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

45

combinación de los mismos. Además, cualquiera de los soportes activadores opcionalmente puede tratarse con un ion metálico.

En un aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado, de ese modo se añade una fuente de ion fluoruro al óxido mediante el tratamiento con un agente fluorante. Aún en otro aspecto, el ion fluoruro puede añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente apropiado tal como alcohol o agua, incluyendo, 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 utilizarse 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.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse 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, de ese modo se añade una fuente de cloruro ion al óxido mediante el tratamiento con un agente clorante. EL ion cloruro puede añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente apropiado. En otro aspecto de la presente invención, 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 en este aspecto de la invención 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.

En un aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es en general de 2 a 50% en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo óxido de silicio y aluminio, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es de 3 a 25% en peso, y en otro aspecto, de 4 a 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede secarse mediante cualquier método conocido en la técnica incluyendo, 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 puede tener un volumen de poros mayor que 0,5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que 0,8 cc/g, y en otro aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que 1,0 cc/g. Además, el óxido de silicio y aluminio puede tener un área superficial mayor que 100 m²/g. En un aspecto, el área superficial es mayor que 250 m²/g, y en otro aspecto, el área superficial puede ser mayor que 350 m²/g. En general, el óxido de silicio y aluminio de la presente invención posee un contenido de óxido de aluminio de 5 a 95%. En un aspecto, el contenido de óxido de aluminio del óxido de silicio y aluminio puede ser de 5 a 50%, y

en otro aspecto, el contenido de óxido de aluminio del óxido de silicio y aluminio puede ser de 8% a 30% de óxido de aluminio en peso. En aún otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender óxido de aluminio sin óxido de silicio y en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender óxido de silicio sin óxido de aluminio.

- 5 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 un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y óxido de aluminio. En un aspecto de la presente invención, 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. En un aspecto, 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 la 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 un aspecto de la invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación en general es de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. En otro aspecto, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es en general de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ion sulfato y 100 partes en peso de óxido sólido, y aún en otro aspecto, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ion sulfato a 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 conocido en la técnica incluyendo, 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.

25 Además de ser tratado con un componente electrón atrayente tal como ion haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido de la presente invención puede tratarse opcionalmente con una fuente metálica, incluyendo sales de metal o compuestos que contienen metal. En un aspecto de la invención, estos compuestos pueden 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 que es 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 tratarse 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.

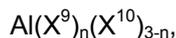
35 Además, puede utilizarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del compuesto de óxido, anión electrón atrayente, y el ion metálico típicamente es calcinada. 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.

En otro aspecto, el primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno, o una combinación de los mismos, puede precontactarse con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo previo a poner en contacto esta mezcla con el óxido sólido tratado químicamente. Una vez que la mezcla precontactada del primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno, o una combinación de los mismos, monómero olefínico, compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido tratado químicamente, la composición que además comprende el óxido sólido tratado químicamente 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.

Se han informado diversos procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses N° 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, y 6.548.441, describen dichos métodos, cada uno de los que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad.

El compuesto de organoaluminio

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a un compuesto con la fórmula:



donde (X^9) es un hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{10}) es un alcóxido o arilóxido, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^9) es un alquilo que posee de 1 a 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 otro aspecto, (X^{10}) puede ser independientemente flúor o cloro. En aún otro aspecto, (X^{10}) puede ser cloro.

En la fórmula $\text{Al}(\text{X}^9)_n(\text{X}^{10})_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no está limitado a ser un número entero, por ello esta fórmula incluye compuestos sesquihaluro o compuestos de grupo organoaluminio.

En general, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que pueden utilizarse en 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 son útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a: trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA); tripropilaluminio; etóxido de dietilaluminio; tributilaluminio; hidruro de disobutilaluminio; triisobutilaluminio; y cloruro de dietilaluminio.

En un aspecto, la presente invención comprende precontactar el *ansa*-metaloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla precontactada, previo al contacto de esta mezcla precontactada con el soporte activador de óxido sólido 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, todo compuesto de organoaluminio puede utilizarse para preparar el catalizador en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes catalizadores pueden contactarse en una única etapa.

Además, puede utilizarse más que un compuesto de organoaluminio, en la etapa de precontacto o postcontacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades del compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio utilizado en ambas mezclas precontactada y postcontactada, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por ello, se describen las cantidades totales de compuestos de organoaluminio, sin importar si se utiliza un compuesto de organoaluminio único, o más que un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio son compuestos de organoaluminio típicos utilizados en la presente invención.

El cocatalizador de aluminóxano opcional

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende un primer

compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de aluminoxano opcional además de estos otros componentes.

5 Los aluminoxanos también se denominan como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u 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 sea sustancialmente inerte a los reactivos, intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición catalizadora formada de esta manera puede ser recolectada mediante
10 métodos conocidos para aquellos con experiencia en la técnica, incluyendo pero sin limitarse a filtración, o la composición catalizadora puede introducirse en el reactor de polimerización sin ser aislado.

El compuesto de aluminoxano de la presente invención es un compuesto de aluminio oligomérico, donde el compuesto de aluminoxano puede comprender estructuras lineales, cíclicas, o jaula, o típicamente mezclas de los tres. Los compuestos de aluminoxano cíclicos que poseen la fórmula:



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 10 están abarcados por la presente invención. El resto $(\text{AlO})_n$ que de muestra aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. De ese modo, los aluminoxanos lineales poseen la fórmula:



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 50, también están abarcados por la presente invención.

Además, los aluminoxanos también pueden tener estructuras jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3m}$,
25 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 representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo puente; donde 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
30 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. En una realización, los compuestos de aluminoxano de 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,
35 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, o combinaciones de los mismos.

Si bien los organoaluminoxanos con diferentes tipos de grupos R están abarcados por la presente invención, el aluminoxano de metilo (MAO), aluminoxano de etilo, o aluminoxano de isobutilo son cocatalizadores opcionales típicos utilizados en las composiciones catalizadoras de la presente invención. Estos aluminoxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o
40 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 trialquilaluminio, tal como se describe en la

Patente Estadounidense N° 4.794.096, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_n$ y $R(R-Al-O)_nAlR_2$, y preferiblemente n es al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo el organoaluminóxano se prepara, se almacena, y se utiliza, el valor de n puede ser variable dentro de una muestra única de aluminóxano, y dichas combinaciones de organoaluminóxano están comprendidas en los métodos y composiciones de la presente invención.

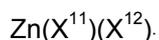
En la preparación de la composición catalizadora de la presente invención que comprende un aluminóxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminóxano y el metaloceno en la composición es usualmente de 1:10 a 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar del aluminio en el aluminóxano y el metaloceno en la composición es usualmente de 5:1 a 15,000:1. La cantidad de aluminóxano opcional añadido a una zona de polimerización es una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 mg/L a 1000 mg/L, de .1 mg/L a 100 mg/L, o de 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 N° 3.242.099 y 4.808.561, cada una de las que se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad. Un ejemplo de cómo un aluminóxano puede prepararse es el siguiente. El agua que se disuelve 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 $(R-Al-O)_n$ cíclica 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.

25 *Los cocatalizadores de organozinc opcionales*

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de organozinc opcional además de estos otros componentes.

En un aspecto, la composición catalizadora además comprende un cocatalizador de organozinc opcional, un compuesto con la siguiente fórmula:



donde (X^{11}) es un hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{12}) es un hidrocarbilo, un alcóxido o un arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro. En otro aspecto, el cocatalizador de organozinc opcional es dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsililmetil)zinc, y similares, incluyendo cualquier combinación de los mismos.

El cocatalizador de organoboro opcional

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de organoboro opcional además de estos otros componentes.

En un aspecto, el compuesto de organoboro comprende compuestos de boro neutral, sales de borato, o combinaciones 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. El término compuesto de fluoroorganoboro tiene su significado habitual

para referirse a los 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 fluoroorgano boro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, los compuestos de fluoroorgano boro y fluoroorgano borato típicamente son denominados colectivamente por compuestos de organoboro, o por el nombre que el contexto requiera.

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, incluyendo mezclas de los mismos. 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, incluyendo mezclas de los mismos.

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 la presente invención. En un aspecto, la relación molar del compuesto de organoboro y el total del primero y segundo compuestos de metaloceno en la composición es de 0,1:1 a 10:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato utilizado como un cocatalizador para los metalocenos está en un intervalo de 0,5 mol a 10 moles de compuesto de boro por mol total del primero y segundo compuestos de metaloceno combinados. En un aspecto, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato utilizada como un cocatalizador para el metaloceno está en un intervalo de 0,8 mol a 5 moles del compuesto de boro por moles totales del primero y segundo compuesto de metaloceno.

El cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende un cocatalizador de compuesto iónico ionizante además de estos otros componentes. Los ejemplos de compuesto iónico ionizante se describen en las Patentes Estadounidenses Números 5.576.259 y 5.807.938, cada una de los que se incorpora en la presente memoria por referencia, en su totalidad.

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 el primero, segundo o ambos de metaloceno y convertir los metalocenos en un compuesto catiónico de metaloceno. 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 η^5 -alcadienilo tal como (X^3) , (X^4) , (X^7) , o (X^8) de los metalocenos. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador sin importar si ioniza los metalocenos, separa un ligando (X^3) , (X^4) , (X^7) , o (X^8) de una manera como para formar un par iónico, debilita la unión metal- (X^3) , metal- (X^4) , metal- (X^7) , o metal- (X^8) en los metalocenos, simplemente se coordina a ligando (X^3) , (X^4) , (X^7) , o (X^8) , o cualquier otro mecanismo por el que se produce la activación.

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 tanto el primero como el segundo compuestos de

metaloceno, ni es necesario que active el primer compuesto de metaloceno y los segundos 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(pentafluorofenil)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, tetrafluoroborato 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. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante no se limita a los mismos en la presente invención.

El monómero olefínico

En un aspecto, los reactivos insaturados que son útiles en los procesos de polimerización con composiciones catalizadoras y procesos de la presente invención típicamente incluyen compuestos olefínicos que poseen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que poseen 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. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una importante cantidad de etileno (>50 por ciento en mol) y una menor cantidad de comonómero <50 por ciento en mol), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que puede copolimerizarse con etileno deben tener de tres a 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 cualquiera de dos o más de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo pero sin limitarse a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también puede polimerizarse según lo que se describe más arriba.

En un aspecto, cuando se desea un copolímero, el monómero etileno puede copolimerizarse con un comonómero. En otro aspecto, 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 otro aspecto, el comonómero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno.

En un aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero es en general de 0,01 a 10 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es de 0,01 a 5 por ciento en peso de comonómero, y aún en otro aspecto, de 0,1 a 4 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. Alternativamente, puede utilizarse una cantidad suficiente para dar las concentraciones en peso descritas más arriba, en el copolímero producido.

Si bien no intentamos ceñirnos a esta teoría, en el caso de que las olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas sean utilizadas como reactivos, se cree que 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 un aspecto, al menos un reactivo para las composiciones catalizadoras de la presente invención es 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, incluyendo pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Preparación de la composición catalizadora

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención abarca métodos para fabricar la composición catalizadora que abarca poner en contacto un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. En este aspecto, una composición catalizadora activa se obtiene con los componentes catalizadores contactados en cualquier secuencia u orden.

En otro aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno, o ambos pueden opcionalmente precontactarse con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero olefínico debe ser polimerizado, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo previo a poner en contacto esta mezcla precontactada con el óxido sólido químicamente tratado. En un aspecto, 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 varían de tiempo 0,1 hora a 24 horas, y de 0,1 a 1 hora que es típico. Los tiempo de precontacto de 10 minutos a 30 minutos también son típicos.

- En aún otro aspecto de la presente invención, una vez que la mezcla precontactada del primero, segundo, o ambos compuestos de metaloceno, monómero olefínico, y cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido químicamente tratado, esta composición (que además comprende el óxido sólido químicamente tratado) se denomina mezcla postcontactada. Típicamente, puede permitirse que la mezcla postcontactada opcionalmente permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de precontacto, previo a ser iniciado el proceso de polimerización. En un aspecto, los tiempos de precontacto entre la mezcla precontactada y el óxido sólido químicamente tratado pueden variar en tiempo de 0,1 hora a 24 horas. En otro aspecto, por ejemplo, los tiempo de precontacto de 0,1 hora a 1 hora son típicos.
- En un aspecto, la etapa de precontacto, etapa de postcontacto, ambas pueden incrementar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalizadora que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requieren ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto para la presente invención.
- 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 óxido sólido químicamente tratado, de manera tal que una porción de los componentes de la mezcla precontactada sea inmovilizada, absorbida, o depositada en el mismo. Por ejemplo, la mezcla postcontactada puede calentarse de entre 0°F a 50°F. Las temperaturas entre 40°F a 100°F durante 15 minutos a 60 minutos son típicas si la mezcla se calienta del todo.
- En un aspecto, la relación molar de los moles totales del primero y segundo compuestos de metaloceno combinados y el compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar de los moles totales del primero y segundo compuestos de metaloceno combinados y el compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:1.000, y en otro aspecto, de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de moles totales del primero y segundo compuestos de metaloceno combinados y la cantidad total del compuesto de organoaluminio en ambas mezcla precontactada y mezcla postcontactada combinadas.
- Cuando se utiliza una etapa de precontacto, en general, la relación molar de monómero olefínico y moles totales del primero y segundo compuestos de metaloceno combinados en la mezcla precontactada puede ser de 1:10 a 100.000:1, o de 10:1 a 1.000:1.
- En otro aspecto de la presente invención, la relación en peso del óxido sólido químicamente tratado y el compuesto de organoaluminio puede variar de 1:5 a 1.000:1. En otro aspecto, la relación en peso del óxido sólido químicamente tratado y el compuesto de organoaluminio puede ser de 1:3 a 100:1, y en un otro aspecto, de 1:1 a 50:1.
- En otro aspecto de la presente invención, la relación en peso del primero y segundo compuestos de metaloceno combinados y el óxido sólido químicamente tratado puede ser de 1:1 a 1:1.000.000. En aún otro aspecto de la presente invención, la relación en peso de los moles totales del primero y segundo compuestos de metaloceno combinados y el óxido sólido químicamente tratado que puede ser de 1:10 a 1:100.00, y en otro aspecto, de 1:20 a 1:1000.
- Un aspecto de la presente invención es que no se requiere que el aluminóxano forme la composición catalizadora descrita en la presente memoria, una característica que permite costos de producción polimérica inferiores. Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención puede utilizar compuestos de organoaluminio del tipo AlR_3 y un óxido sólido químicamente tratado en ausencia de aluminóxanos. Si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, se cree que los compuestos de organoaluminio posiblemente no activen el catalizador de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.
- Adicionalmente, no se requiere ningún compuesto de borato costoso o $MgCl_2$ para formar la composición catalizadora de la presente invención, aunque 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, en un aspecto, 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 primero y segundo compuestos de metalloceno, en presencia o en ausencia del óxido sólido químicamente tratado, y en presencia o en ausencia de los compuestos de organoaluminio.

5 En un aspecto, la actividad catalizadora del catalizador de la presente invención es típicamente mayor que o igual a 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido químicamente tratado por hora (abreviado gP/(gCTSO·hr)). En otro aspecto, el catalizador de la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a 250 gP/(gCTSO·hr), y en otro aspecto, una actividad mayor que o igual a 500 gP/(gCTSO·hr). Aún en otro aspecto, el catalizador de la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a 1000 gP/(gCTSO·hr), y en otro aspecto, una actividad mayor que o igual a 2000 gP/(gCTSO·hr). Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión, mediante la utilización de isobutano como diluyente, y con una temperatura de polimerización de 90 °C, y una presión de etileno de 550 psig. El reactor no debe tener sustancialmente ninguna indicación de cualquier escala de pared, recubrimiento u otras formas de revestimiento en las realizaciones de estas mediciones.

15 **Utilidad de la composición catalizadora en los procesos de polimerización**

La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos no restrictivos de catalizadores y condiciones preparativas para los catalizadores de la presente invención. 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 de polimerización incluyen, pero no se limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones de fase gaseosa, polimerizaciones en solución, y similares, incluyendo combinaciones de múltiples reactores de las mismas. De ese modo, puede utilizarse cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímero que contienen etileno. Por ejemplo, un reactor agitado puede utilizarse para un proceso por lotes, o la reacción puede llevarse a cabo en forma continua en un reactor en bucle o en un reactor agitado continuo.

25 Después de la activación del catalizador, se utiliza una composición catalizadora para homopolimerizar etileno, o copolimerizar etileno con un comonomero. Un método de polimerización típico es un proceso de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de formación de partículas), que son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo en la Patente Estadounidense N° 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 N° 3.248.179, y aquellos utilizados en una pluralidad de reactores en serie, paralelo, o combinaciones de los mismos, donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores, que también se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad.

35 La temperatura de polimerización para la presente invención típicamente varía de 0°C a 280°C, con una temperatura de reacción de polimerización que más típicamente opera entre 70°C a 110°C.

La reacción de polimerización típicamente se produce en una atmósfera inerte, es decir, en una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno y en condiciones sustancialmente anhidras, de ese modo, en ausencia de agua cuando comienza la reacción. Por ello una atmósfera inerte, seca por ejemplo, nitrógeno seco o argón seco, típicamente se emplea en el reactor de polimerización.

La presión de reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no afecte en forma adversa la reacción de polimerización, y típicamente se conduce en una presión más alta que las presiones de pretratamiento. En general, las presiones de polimerización son de presión atmosférica a 1000 psig, más típicamente de 50 psig a 800 psig. Además, puede utilizarse hidrógeno en el proceso de polimerización de la presente invención para controlar el peso molecular del polímero.

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 polimerizar monómeros generando polímeros 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, un reactor agitado puede utilizarse para un proceso por lotes, o la reacción puede llevarse a cabo en forma continua en un reactor en bucle o en un reactor de tanque agitado continuo.

5 Típicamente, las polimerizaciones descritas en la presente memoria se llevan a cabo mediante la utilización de un proceso de polimerización en suspensión en una zona de reacción en bucle. 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
10 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, se utiliza isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión. Los ejemplos de esta tecnología se encuentran en las Patentes Estadounidenses N° 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484;
15 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
20 reactor de polimerización conocido en la técnica que sea 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.

25 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
30 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 puede 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
35 diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de sistema de reactor o sistemas de múltiples reactor es 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
40 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 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
45 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 son continuamente
50 alimentados 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 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.

Aún en 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 puede 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 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 están intermezclados para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

En 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 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 haciendo posible transferir los polímeros que resultan del reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes 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 incluyendo, 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 producen los polímeros, pueden formarse en diversos artículos, incluyendo pero sin limitarse a, envases del hogar, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tubería, geomembranas, y revestimientos. Diversos procesos pueden 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 puede 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.

Preparación y propiedades de la resina de la presente invención

La Tabla 1 proporciona algunos ejemplos no restrictivos de condiciones de preparación para los catalizadores de la presente invención. La Tabla 2 proporciona algunos ejemplos no restrictivos de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultante de la presente invención. La Tabla 3 proporciona algunos ejemplos no restrictivos de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultante de la presente invención. Las Tablas 4 a 6, las Figuras 1 a 14, y los Ejemplos proporcionan datos para las resinas de polietileno producidas mediante la utilización de las composiciones catalizadoras de la presente invención, y para las resinas de polietileno producidas mediante la utilización de composiciones catalizadoras estándar y comparativas.

El Ejemplo 7 proporciona una descripción de la síntesis de resina. Para los datos de evaluación de la resina presentados en las Tablas 4-6 y los Ejemplos, se emplearon cuatro sistemas catalizadores separados. Según lo que se muestra en las Tablas 1 y 2, se evaluó un sistema catalizador de único metaloceno, y las resinas de este catalizador fueron designadas con el prefijo "SC" para indicar un único catalizador. Las Tablas 1 y 2 también indican que los siguientes tres catalizadores eran catalizadores de metaloceno dual, mediante la utilización de diferentes pares de catalizadores de metaloceno que fueron empleados mediante la combinación de los catalizadores en las relaciones deseadas en el reactor previo a la polimerización. Las resinas de estos sistemas de metaloceno dual son designadas con los prefijos "DC-A", "DC-B" y "DC-C" para indicar los sistemas de metaloceno dual y distinguir los tres sistemas. Además, las mismas resinas son etiquetadas numéricamente a partir de ese momento para facilidad de identificación, por ejemplo, SC-1, SC-2, DC-A-1, DC-B-1, y etcétera. Se utilizó un HP-LDPE, PE4517, comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical Co. LP, como control para todos los ensayos.

Se descubrió que las resinas de catalizador de metaloceno único exhiben en general más altas presiones de extrusora y carga de motor en comparación con PE4517 en equivalentes valores de índice de fluidez. En oposición, las resinas de catalizador de metaloceno dual exhibieron comportamiento de adelgazamiento por cizalleo considerablemente mejor que las resinas de catalizador de metaloceno único, dando como resultado presiones de extrusora y cargas de motor comparables a la resina PE4517. El estrechamiento y máxima velocidad de línea alcanzable para procesar las resinas de la presente invención mostraron variadas respuestas. Las resinas de único catalizador exhibieron estrechamiento más alto y descenso más pobre en comparación con PE4517, sin embargo los comportamientos de estrechamiento y descenso mejoraron considerablemente con las resinas de metaloceno dual. Un par catalizador en particular, DC-C-2, generó resinas que tenían presiones de extrusora y cargas de motor y estrechamiento equivalentes o inferiores a ambas velocidades de línea 9,14 m/min y 27,43 m/min que fueron justo levemente más altas que aquellas de PE4517. En general, las velocidades de líneas máximas para estas resinas particulares fueron inferiores en comparación con PE4517, pero aún lo suficientemente altas (~30,48 m/min) para ser consideradas en general comercialmente viables. Se observó que las propiedades de desgarrado de Elmendorf, impacto de Spencer, adhesión al estallido y sellado (soldadura en caliente y resistencia final de sellado) para todas las resinas experimentales son sustancialmente equivalentes o mejores que estas propiedades de la resina PE4517.

Según lo descrito en la presente memoria, se observó que las características de presión de extrusora y carga de motor eran, en general, sustancialmente una función de una alta viscosidad de cizalleo sola apropiada. Para las resinas de la presente invención, se observó que el comportamiento de estrechamiento depende básicamente de la viscosidad de cizalleo cero o elasticidad del fundido. Además, se observó que el componente o fracción de alta masa molecular afectan el comportamiento de estrechamiento. Además se observó que el desempeño de recubrimiento por extrusión en procesamiento de estas resinas a temperaturas elevadas podría predecirse razonablemente a partir de los datos de reología a temperaturas mucho más inferiores, en concordancia con las observaciones publicadas recientes. Se observó que el descenso (máxima velocidad de línea) depende débilmente de la baja viscosidad de cizalleo, aunque las razones para esto no se entienden bien. Se observó que la resina PE4517, no cayó en las mismas líneas de tendencia para comportamiento de estrechamiento y descenso que las resinas preparadas en conformidad con la presente invención. Si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, esta observación se atribuyó a diferencias tanto en el grado de ramificación de cadena larga así como la arquitectura de ramificación de cadena larga de estas resinas.

Comparación de resinas de catalizador de metaloceno único y metaloceno dual

El ejemplo 8 informa los resultados obtenidos de los catalizadores de metaloceno único, y las propiedades de las resinas resultantes, que se utilizan como un punto de referencia comparativo para los catalizadores de metaloceno dual y el control HP-LDPE comercialmente disponible, etiquetado como PE4517 (de Chevron Phillips Chemical Co. LP). Tal como se observa en las Figs. 1-4, todas las resinas producidas de catalizador único etiquetadas SC-1 a SC-5 en general exhibieron más altas presiones de extrusora, cargas de motor, y estrechamiento en comparación con el control HP-LDPE comercialmente disponible etiquetado como PE4517. De ese modo, si bien SC-1 a SC-3 fueron similares a PE4517 en MI, exhibieron casi dos veces la presión de extrusión y 50% carga de motor más alta en comparación con la resina PE4517. El estrechamiento de estas resinas fue más alto a 9,14 m/min de velocidad de línea y exhibieron rotura previo a alcanzar 27,43 m/min de velocidades de línea. Las resinas SC-4 y SC-5 fueron más altas en MI en comparación con PE4517 y como resultado sus presiones de extrusora y cargas de motor fueron más cercanas a aquellas de PE4517. Sin embargo, exhibieron estrechamiento más alto a 9,14 m/min. Además, SC-4 también exhibió rotura previo a alcanzar 27,43 m/min, mientras que SC-5 fue capaz de bajarse a 27,43 m/min de velocidad de línea tal como puede observarse a partir de la Fig. 4. A esta velocidad de línea más alta, sin embargo, la misma casi tenía tres veces el estrechamiento de PE4517.

El Ejemplo 8 proporciona un análisis detallado de las resinas de catalizador SC. En resumen, estos resultados indicaron que estas resinas de catalizador único particulares no proporcionaban el equilibrio óptimo de las características de extrusión y estrechamiento que eran comparables a la resina PE4517 según lo deseado.

El Ejemplo 9 y Tablas 4-6 proporcionan los resultados obtenidos a partir de tres pares diferentes de catalizador de metaloceno dual, y las propiedades de las resinas resultantes, y compara los resultados obtenidos con la resina PE4517 de control HP-LDPE. Estas resinas de metaloceno dual demuestran, entre otras cosas, el ensanchamiento de la distribución de peso molecular y potenciación de la respuesta al adelgazamiento por cizalleo, en comparación con las resinas producidas a partir de los catalizadores de metaloceno único. Las resinas de metaloceno dual, si bien muestran algunas diferencias entre ellas, fueron en general mejores en el desempeño general en comparación con las resinas de catalizador único. Por ejemplo, comparando los datos para las resinas de metaloceno dual DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1 con aquellos de las resinas de metaloceno único SC-1, SC-2 y SC-3, que son las más cercanas en MI una de otra, ilustran estas diferencias. En general, las resinas de catalizador de metaloceno dual exhibieron presiones de cabezal de extrusora inferiores, cargas de motor inferiores, estrechamiento inferior, y mejor descenso tal como se observa en las Figs. 1-4, respectivamente. El desempeño de dos resinas del sistema C, a saber las resinas DC-C-1 y DC-C-2, fue especialmente notable en comparación con la resina PE4517 de control HP-LDPE. La resinas DC-C-1, que es nominalmente el misma MI que PE4517, exhibe, características muy comparables, si no mejores, de presión de extrusora y carga de motor y estrechamiento comparable a 9,14 m/min a la PE4517, según lo que se ilustra en la Fig. 3. Sin embargo, la resina DC-C-1 no tenía buen descenso y se rompió a 18,29 m/min (véase la Tabla 4). La resinas DC-C-2, que es más alta en MI (~12 MI) que PE4517, exhibió claramente inferior presión de extrusora, inferior carga de motor, y estrechamiento bastante comparable a ambas velocidades de línea 9,14 m/min y 27,43 m/min en comparación con la resina PE4517.

Propiedades de recubrimiento por extrusión

Se llevaron a cabo evaluaciones de recubrimiento por extrusión para las resinas de la presente invención y se compararon con aquellas de la resina de control HP-LDPE PE4517, y se informaron en el Ejemplo 10.

Según lo que se demuestra en las resistencias al desgarramiento de Elmendorf ilustradas en la Fig. 6, las resinas experimentales preparadas en conformidad con los Ejemplos fueron en gran parte equivalente o mejores en términos de resistencia al desgarramiento MD y TD que la resina PE4517. La resistencia al impacto de Spencer en la Fig. 7 en forma similar muestra el desempeño en gran parte comparable de las resinas experimentales con aquella de PE4517. La adhesión de estallido en la Fig. 8 muestra alguna variabilidad pero nuevamente ninguna tendencia aparente con la densidad o índice de fluidez.

Los datos de resistencia a la soldadura en caliente para las resinas experimentales se muestran en la Fig. 9. Con la posible excepción de la resina SC-1, que fue una de las resinas con densidad más alta (0,934 g/cm³) preparadas en conformidad con la presente invención, las otras resinas experimentales muestran comportamiento de resistencia a la soldadura en caliente que parece ser en gran parte comparable con aquel de PE4517. Los datos de resistencia final de sellado en la Fig. 10 ilustran que en general las resinas experimentales exhiben temperaturas de sellado y resistencias al sellado comparables en comparación con aquellas de PE4517. Una comparación más estrecha de PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 además demuestra que si bien la resistencia final de sellado para PE4517 parece estabilizarse en aproximadamente 3,2 libra/pulgada, aquellas para DC-C-1 y DC-C-2 exhiben en general fuerzas de estabilización más altas aproximadamente 4–4,5 libra/pulgada.

Peso molecular y características reológicas

Los datos absolutos de peso molecular de SEC-MALS, que muestran peso molecular promedio en peso (M_w), peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio z (M_z) y distribución de peso molecular (M_w/M_n) se presentan en la Tabla 5. Las características reológicas de las resinas de la presente invención, expresadas en términos de los parámetros del modelo empírico Carreau-Yasuda, se presentan en la Tabla 6. Todas las resinas experimentales que se muestran en las Tablas 1, 2 y 3, y la resina de control HP-LDPE PE4517, se determinó que contenían variables grados de ramificación de cadena larga a partir de los datos SEC-MALS. El Ejemplo 11 detalla el peso molecular y características reológicas de las resinas de la presente invención.

Según lo que se ilustra en la Fig. 11a, PE4517 tenía la polidispersidad más grande en comparación con las resinas A, B, o C de la presente invención, según lo observado por la significativa “protuberancia” en el alto final de peso molecular. Las resinas experimentales fueron todas en general mucho más estrechas en polidispersidad, pero también todas exhibieron una alta “protuberancia” de peso molecular. Según lo que se ilustra en la Fig. 11b, la resina PE4517 fue considerablemente más alta en el grado de nivel de ramificación de cadena larga en todo el intervalo de peso molecular en comparación con todas las resinas de la presente invención. Los resultados de las Figs. 11a y 11b demostraron que en comparación con la resina PE4517, las resinas experimentales en general: 1) son más estrechas en polidispersidad; 2) carecen del final muy alto de M_w ; y 3) contienen solamente un tercio a un cuarto de nivel de LCB.

Otro soporte a la presencia de ramificación de cadena larga en estos polímeros provienen de las elevadas energías de activación de flujo, E_a , de cerca de 40 kJ/mol para las resinas representativas selectas, según lo que se muestra en la Tabla 4. Las resinas experimentales también fueron caracterizadas mediante la utilización de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), y estos resultados parecen mostrar solamente ramificaciones de tipo “Y”. En oposición, se cree que HP-LDPE tiene una arquitectura de ramificación de cadena larga “tipo árbol” rama a rama, múltiple ramificado aleatorio, más compleja, como resultados del proceso de polimerización de radicales libres de alta presión. Por ello, se cree que las diferencias entre las diversas resinas producidas en conformidad con la presente invención, y las razones para las diferencias observadas de su desempeño, se deben en gran parte a las diferencias en M_w , distribución de peso molecular (MWD), y niveles de ramificación de cadena larga, en vez del tipo de arquitectura de ramificación de cadena larga.

Carga de motor y presión de cabezal de extrusora

El Ejemplo 12 detalla las propiedades de carga de motor y presión de cabezal de extrusora de las resinas de la presente invención. Se espera que la carga de motor y presión de cabezal de extrusora sean funciones de la viscosidad de cizalleo. Se examinaron la caída en la carga de motor y presión de extrusora como una función de la viscosidad de cizalleo medida a 100 1/s de velocidad de cizalleo, los resultados de la que indican una correlación razonablemente buena de la carga de motor y presión de extrusora con la viscosidad de cizalleo, tal como se observa en las Figs. 12a y 12b, respectivamente. El Ejemplo 12 proporciona un análisis detallado de estos datos.

Otro examen de los datos en la Fig. 12 con respecto a los cuatro diferentes sistemas de catalizador/resina investigados reveló que las resinas de catalizador único, en MI equivalente, exhibieron

viscosidades de cizalleo alto más altas y en consecuencia caídas de presión y cargas de motor más altas. En oposición, las resinas de catalizador dual exhibieron inferior viscosidades de alto cizalleo y en consecuencia inferiores cargas de motor y caídas de presión. Los datos en la Fig. 12 de ese modo indicaron que las características de extrusión esperadas, a saber carga de motor y presión de cabezal, pueden ajustarse mediante el control del comportamiento de viscosidad de flujo de cizalleo en las condiciones de procesamiento prevalentes. De ese modo, cuanto mayor es el comportamiento de adelgazamiento por cizalleo para un MI dado, menor debería ser la carga de motor y presión de cabezal.

Comportamiento de estrechamiento

El Ejemplo 13 proporciona un análisis detallado del comportamiento de estrechamiento de las resinas de la presente invención. La Fig. 13a ilustra el estrechamiento por lado a 9,14 m/min, que se muestra en un gráfico semilogarítmico como una función de la viscosidad de cizalleo cero estimada según lo que se describe en la presente memoria. En la Fig. 13b, el estrechamiento por lado a 9,14 m/min se muestra como una función del Parámetro de Cizalleo Recuperable (RSP). Todas las resinas preparadas en conformidad con la presente invención parecían caer sustancialmente en una única línea de tendencia, con estrechamiento sistemáticamente decreciente a medida que la viscosidad de cizalleo cero aumentaba (Fig. 13a), o a medida que la elasticidad del fundido aumentaba (Fig. 13b). En oposición a este comportamiento observado, la resina PE4517 estaba claramente fuera de la línea de tendencia en ambos casos.

La Fig. 5 ilustra el estrechamiento como una función de velocidad de línea creciente, o mayor descenso, y demuestra que el estrechamiento de todas las resinas de catalizador único SC-1 a SC-5 mostró un comportamiento de estrechamiento plano o incrementado con la creciente velocidad de línea. En oposición, el estrechamiento de PE4517 y cada una de las resinas de metaloceno dual, con la excepción de la resina DC-A-3, mostró en general estrechamiento inferior a medida que la velocidad de línea aumentaba. Estos datos ilustran que los sistemas de metaloceno dual de la presente invención generaron arquitecturas moleculares de resina que exhibieron respuestas al endurecimiento por deformación similares a aquella observada con las resinas HP-LDPE.

Con la suposición de que las resinas de la presente invención todas exhiben un tipo sustancialmente similar de arquitectura LCB según lo que se describe en la presente memoria, y además varían en grado de nivel de LCB en solamente pequeñas cantidades (véase la Fig. 11b), parecería que las diferencias en el comportamiento de estrechamiento está considerablemente influenciado por la fracción de M_w alto. La Tabla 3 ilustra que todas las resinas experimentales realmente varían en un estrecho intervalo de características de peso molecular, básicamente en las características de M_w y M_z . Específicamente, el peso molecular promedio z, M_z , en MI constante, parece aumentar en el avance desde el sistema SC de catalizador único, al sistema DC-A de catalizador dual, al sistema DC-B de catalizador dual, al sistema DC-C de catalizador dual. Esta observación se ve además mediante la comparación de los datos M_w y M_z en la Tabla 3 para las resinas SC-2, DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1, que están todas cerca de ~5 MI, y los datos en las Figs. 11a y 11b. Con la inspección más cercana, parece que la resina DC-C-1, que tenía el estrechamiento más bajo entre las resinas experimentales, es realmente inferior en contenido LCB en comparación con DC-A-1 y DC-B-1. Sin embargo, DC-C-1 es más alta en M_z que las otras resinas de la presente invención. Por ello, si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, es posible que las resinas de la presente invención exhiban las diferencias observadas en el estrechamiento no como resultado de diferencias en el tipo de ramificación de cadena larga, sino diferencias en las fracciones de M_w más alto. En oposición, el hecho de que PE4517 parece no seguir las tendencias generales de la serie de resinas experimentales con respecto al estrechamiento (Figs. 13a y 13b) puede atribuirse a las diferencias en grado así como el tipo de ramificación de cadena larga según lo que se describe en la presente memoria.

Capacidad de descenso

La velocidad de línea máxima alcanzable con cada resina se muestra en la Fig. 14 como una función de la baja viscosidad de cizalleo a 0,03 1/s de frecuencia, obtenida a partir de los datos de barrido de frecuencia dinámica a 190 °C. Se observa una tendencia aproximada de la máxima velocidad de línea decreciente lograda con la baja viscosidad de cizalleo creciente. La respuesta de PE4517 es diferente de aquella de las resinas preparadas en conformidad con la presente invención, según lo que se indica

en la Fig. 14.

Propiedades de resina

A continuación, un examen de las Tablas, Figuras, y Ejemplos descritos en la presente memoria proporciona otra descripción de las propiedades de resina obtenidas en conformidad con la presente invención.

5

De acuerdo con la presente invención, el polímero de etileno de la presente invención puede caracterizarse por un índice de fluidez de 3 a 30 g/10min; una densidad de 0,915 a 0,945 g/cm³; una energía de activación de flujo E_a de 35 a 45 kJ/mol; un índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 3 a 15; un M_z de 300 a 1.500 kg/mol; un peso molecular M_w de 70 a 200 kg/mol; y un número de Ramificaciones de Cadena Larga por 1.000 átomos de carbono (LCB/1000 átomos de carbono) de 0,02 a 0,3, en el intervalo de peso molecular M_w de 100 a 1.000 kg/mol.

10

De acuerdo con la presente invención, el polímero de etileno de la presente invención puede caracterizarse por índice de fluidez de 5 a 20 g/10min; una densidad de 0,915 a 0,935 g/cm³; una energía de activación de flujo E_a de 37 a 43 kJ/mol; un índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 4 a 12; un M_z de 400 a 1.200 kg/mol; un peso molecular M_w de 75 a 150 kg/mol; y un número de Ramificaciones de Cadena Larga por 1.000 átomos de carbono (LCB/1000 átomos de carbono) de 0,02 a 0,25, en el intervalo de peso molecular M_w de 100 a 1.000 kg/mol.

15

De acuerdo con la presente invención, el polímero de etileno de la presente invención puede caracterizarse por un índice de fluidez de 7 a 15 g/10min; una densidad de 0,916 a 0,930 g/cm³; una energía de activación de flujo E_a de 38 a 42 kJ/mol; un índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 5 a 10; un M_z de 500 a 1.100 kg/mol; un peso molecular M_w de 80 a 130 kg/mol; y un número de Ramificaciones de Cadena Larga por 1.000 átomos de carbono (LCB/1000 átomos de carbono) de 0,02 a 0,18, en el intervalo de peso molecular M_w de 100 a 1.000 kg/mol.

20

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por un estrechamiento de polímero a 9,14 m/min de velocidad de línea de 3 a 8 pulgada/lado. En otro aspecto, el estrechamiento de polímero a 9,14 m/min de velocidad de línea es de 3 a 6 pulgada/lado, y aún en otro aspecto, el estrechamiento de polímero a 9,14 m/min de velocidad de línea es de 3 a 4,5 pulgada/lado.

25

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por un Parámetro de Cizalleo Recuperable x 1E3 (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de frecuencia de 20 a 500. En otro aspecto, el Parámetro de Cizalleo Recuperable del polímero x 1E3 (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s frecuencia es de 80 a 475, y aún en otro aspecto, el Parámetro de Cizalleo Recuperable de polímero x 1E3 (RSP) a 190 °C y 0,03 rad/s de frecuencia es de 175 a 450.

30

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por un estrechamiento de polímero a 27,43 m/min de velocidad de línea de 3 a 8 pulgada/lado. Aún en otro aspecto, el estrechamiento de polímero a 27,43 m/min de velocidad de línea es de 3 a 6 pulgada/lado, y en otro aspecto, el estrechamiento de polímero a 27,43 m/min de velocidad de línea es de 3 a 4,5 pulgada/lado.

35

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por una presión de cabezal de extrusora a 200 libras/hora de velocidad de extrusión de 500 a 2000 psi. En otro aspecto, la presión de cabezal de extrusora a 200 libras/hora de velocidad de extrusión es de 600 a 1500 psi, y aún en otro aspecto, la presión de cabezal de extrusora a 200 libras/hora de velocidad de extrusión es de 700 a 1300 psi.

40

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por una carga de motor de extrusora a 200 libras/hora de velocidad de extrusión de 40 a 120 amperios. En otro aspecto, la carga de motor de extrusora a 200 libras/hora de velocidad de extrusión es de 50 a 100 amperios, y aún en otro aspecto, la carga de motor de extrusora a 200 libras/hora de velocidad de extrusión es de 60 a 90 amperios.

45

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por una resistencia a la rotura MD de Elmendorf mayor que o igual a 2,1 g/libras/capas de material. En otro aspecto, la resistencia a la

rotura TD de Elmendorf es mayor que o igual a 9 g/libras/capas de material.

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por una resistencia al impacto de Spencer mayor que o igual a 0,010 g/libras/capas de material.

5 En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por una resistencia a la adhesión de estallido mayor que o igual a 95%.

10 En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por una temperatura de iniciación de soldadura en caliente en la que la resistencia a la soldadura en caliente de 1N/25 mm de resistencia se desarrolle menor que o igual a 110°C. En otro aspecto, la temperatura de iniciación de soldadura en caliente en la que la resistencia a la soldadura en caliente de 1N/25 mm de resistencia se desarrolle menor que o igual a 120°C.

En la presente invención, el polímero de etileno puede caracterizarse por una resistencia final de sellado mayor que o igual a 3,5 libra/pulgada.

15 Estos resultados ilustran la síntesis de las resinas con catalizadores de metalloceno que, si bien son diferentes en sus arquitecturas moleculares en comparación con HP-LDPE, pueden satisfacer más cerca las características de desempeño de las resinas convencionales HP-LDPE en las aplicaciones de recubrimiento por extrusión.

Definiciones

20 A fin de 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 pro cualquier documento incorporado 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.

25 El término "polímero" se utiliza en la presente memoria para significar homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otro comonomero olefínico. De ese modo, el término "un polímero de etileno" se utiliza en la presente memoria para referirse a ambos homopolímeros y copolímeros de etileno y un comonomero olefínico. El polímero también se utiliza en la presente memoria para significar homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en la presente memoria.

30 El término "cocatalizador" es en general utilizado en la presente memoria para referirse a los compuestos de organoaluminio que pueden construir un componente de la composición catalizadora, pero también se refiere a los componentes opcionales de la composición catalizadora incluyendo, pero sin limitarse 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 utilizarse sin importar la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que el compuesto puede operar. En un aspecto, el término cocatalizador se utiliza para distinguir el componente de la composición catalizadora del primero y segundo compuestos de metalloceno.

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 cocatalizadores que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto de metalloceno (primero, segundo, o ambos), monómero olefínico, y compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla entre en contacto con el óxido sólido químicamente tratado y opcionalmente el compuesto de organoaluminio adicional. De ese modo, "precontactada" describe componentes que son utilizados para contactarse uno con otro, pero previo a poner en contacto los componentes en la segunda mezcla postcontactada. Por consiguiente, la presente invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla precontactada y ese componentes después de que la mezcla ha sido preparada. 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 diferente, formulación, o estructura del compuesto de organoaluminio distinto utilizado para preparar la mezcla precontactada. En 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.

En forma 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 de la que es la mezcla “precontactada” o primera mezcla de los 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 primer compuesto de metaloceno, primer compuesto de metaloceno, monómero olefínico, compuesto de organoaluminio, y óxido sólido químicamente tratado, formado del contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos 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 químicamente tratado, 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 ha sido preparada.

El término metaloceno describe un compuesto que comprende dos ligandos del tipo η^5 -cicloaladienilo en la molécula. De ese modo, los metalocenos de la presente invención son compuestos puente bis(ligando del tipo η^5 -ciclopentadienilo), donde las porciones η^5 -cicloaladienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares, incluyendo derivados parcialmente saturado o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes de estos ligandos incluyen hidrógeno, por ello la descripción “derivados sustituidos de los mismos” en la presente invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido, y similares. En algunos contextos, el metaloceno es denominado simplemente “catalizador”, en el mismo sentido el término “cocatalizador” se utiliza en la presente memoria para referirse al compuesto de organoaluminio.

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

El término “hidrocarbilo” se utiliza para especificar un grupo hidrocarburo radical que incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloaladienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todo derivado sustituido de los mismos sustituido, no sustituido, ramificado, linear, heteroátomo.

Los términos óxido sólido químicamente tratado, 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 de porosidad relativamente alta, sólido, que exhibe comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente electrón atrayente, típicamente un anión, y que es calcinado. El componente electrón atrayente típicamente es 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 químicamente tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido, ácido, ionizante. Los términos soporte o soporte activador no se utilizan para implicar que estos

componentes con inertes, y este componente no debe interpretarse como un componente inerte de la composición catalizadora.

El término temperaturas de iniciación de soldadura en caliente se define en la presente memoria como la temperatura a la que se desarrolla 1N/25 mm de resistencia.

- 5 A menos que se especifique lo contrario, o a menos que el contexto requiera lo contrario, ciertas abreviaciones que se utilizan en la presente memoria, incluyen, pero sin limitarse a: Ind, indenilo; Flu, fluorenilo; Cp, ciclopentadienilo; C2, etileno; C6, 1-hexeno; iC4, isobutano; FSA, óxido de silicio y aluminio fluorado; CTSO, óxido sólido tratado químicamente.

10 Aunque puede utilizarse cualquier métodos, dispositivo, y material similar o equivalente a aquellos descritos en la

presente memoria en la práctica o ensayo de la invención, los métodos, dispositivos y materiales típicos se describen en la presente memoria.

- 15 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 descripción 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 descripción en virtud de la invención anterior.

- 20 Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que puede 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.

- 25 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, pueden sugerirse ellos mismos a uno con experiencia común en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones anexadas.

- 30 En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique lo contrario, las síntesis y preparaciones descritas en los mismos se llevaron a cabo en una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se compraron en fuentes comerciales y se secaron típicamente previo al uso. A menos que se especifique lo contrario, e obtuvieron los reactivos de fuentes comerciales.

35 **Métodos de ensayo generales**

Índice de fluidez y Densidad

El índice de fluidez (MI) se midió en conformidad con ASTM D-1238, Condición F (190 °C, 2,16 kg). La densidad se midió mediante la utilización de columnas de gradiente de densidad de acuerdo con ASTM D-1505.

40 *Caracterización reológica de fundido*

- Las muestras de pélets se moldearon por compresión a 182 °C durante un total de tres minutos. Se permitió que las muestras se fundan a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a una presión de moldeo alta durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas después se inactivaron en una presión fría (temperatura ambiente). Se cortaron discos de 2 mm x 25,4 mm de diámetro de las planchas moldeadas para la caracterización reológica.

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 a una temperatura de 190 °C. La cámara de ensayo del reómetro se cubrió en nitrógeno para minimizar la degradación del polímero. El reómetro se precalentó hasta la temperatura de ensayo del estudio. Con la carga de muestra y después de el equilibrio térmico del horno, las muestras se apretaron entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y se recortó el exceso. Un total de 8,0 minutos pasaron entre el tiempo en que la muestra se insertó entre las placas y el tiempo en que se inició el barrido de frecuencia (0,03–100 rad/s). Los datos de viscosidad compleja (η^*) versus frecuencia (ω) después se ajustaron a la curva mediante la utilización de el modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificados para obtener los parámetros CY viz. viscosidad de cizalleo cero – η_0 , tiempo de relajación característico – τ_{η} y parámetro de amplitud a . Los detalles del significado e interpretación de estos tres parámetros puede encontrarse en C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989) y C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992), ambos de los que son incorporados por la presente por referencia en la presente memoria en su totalidad. Las energías de activación de flujo (E_a) se determinaron para algunas resinas mediante la realización de superposición tiempo-temperatura de los datos de frecuencia dinámica obtenidos a 150 °C, 190 °C y 230 °C.

Peso molecular absoluto según lo determinado por dispersión de luz

Los datos de peso molecular se determinaron mediante la utilización de SEC-MALS, que combina los métodos de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) con detección por dispersión de luz de múltiples ángulos (MALS). Un fotómetro de dispersión de luz de ángulo 18 DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) se conectó a un sistema PL-210 SEC (Polímero Labs, UK) o un sistema Waters 150 CV Plus (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, térmicamente controlada a la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice refractario diferencial (DRI) (145 °C). A una configuración de velocidad de flujo de 0,7 ml/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas A-LS mixtas, 7,5 mm x 300 mm, 20 μ m (Polymer Labs). Se prepararon soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/ml, dependiendo de las muestras, a 150 °C durante 4 horas antes de ser transferidas a los viales de inyección SEC ubicados en un carrusel calentado a 145 °C. Para los polímeros de peso molecular más alto, fueron necesarios tiempos de calentamiento más largos para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de concentración, también se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz en diferentes ángulos para cada inyección mediante la utilización de software Wyatt's Astra®. En cada lámina cromatográfica, se obtuvieron tanto el peso molecular absoluto (M) como el radio de giro (R_g) de raíz media cuadrática (RMS) a partir de una intercepción y pendiente de gráfico de Debye, respectivamente. Los métodos para este proceso se detallan en Wyatt, P.J., *Anal. Chim. Acta*, 272, 1 (1993), que se incorpora por la presente en la presente memoria por referencia en su totalidad. El control PE lineal empleado de MWD amplia de alta densidad, lineal (Chevron Phillips Chemical Co.). El peso molecular promedio en peso (M_w), peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio z (M_z) y distribución de peso molecular (M_w/M_n) se computaron a partir de estos datos, y se presentaron en diversa Tablas.

El abordaje de Zimm-Stockmayer se utilizó para determinar la cantidad de LCB en polímeros de etileno. Si bien las mediciones SEC-MALS M y R_g en cada lámina de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación, g_M , como una función de M podría determinarse en cada lámina directamente mediante la determinación de la relación de R_g medio cuadrático de las moléculas ramificadas y ese de las lineales, en el mismo M , según lo que se muestra en la ecuación 1:

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

donde los subíndices *br* y *lin* representan polímeros ramificado y lineal, respectivamente.

En un g_M dado, el número promediado en peso de LCB por molécula (B_{pw}) se computó mediante la utilización de la ecuación de Zimm-Stockmayer, que se muestra en la ecuación 2, donde se supuso que

las ramificaciones eran trifuncionales, o con forma de Y.

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

Después se computó la frecuencia LCB (LCB_{M_i}), el número de LCB por 1 000 C, de la i^{th} lámina directamente mediante la utilización de la ecuación 3:

$$5 \quad LCB_{M_i} = 1\,000 \cdot 14 \cdot B_{3w} / M_i \quad (3)$$

donde M_i es el MW de la i^{th} lámina. La distribución LCB en toda la distribución de peso molecular (MWD), (LCBD). de ese modo se estableció para un polímero completo.

10 Para un copolímero, sin embargo, la contribución de comonomero al radio de giro RMS (R_g) primero se corrigió antes de que las ecuaciones 1, 2, 3 fueran aplicadas para la determinación de LCB en el copolímero.

Con una distribución SCB conocida en toda la MWD para el copolímero, ($d(MW)$), el factor de corrección SCB en toda la MWD completa del copolímero se obtuvo de ese modo, mediante la utilización de la ecuación 4:

$$\frac{d(\Delta g_M)}{d(MW)} = \frac{d(SCB)}{d(MW)} * \frac{d(\Delta g_M)}{d(SCB)} \quad (4)$$

15 Los perfiles y niveles de LCB se determinaron mediante la realización de dos suposiciones para corregir el contenido de SCB, a saber: 1) se supuso que el perfil SCB era plano en toda la MWD; y 2) el contenido de SCB para todas las resinas se supuso que era el mismo e igual a 10,9 SCB/1000 carbonos

Evaluaciones de recubrimiento por extrusión

20 Las evaluaciones de recubrimiento por extrusión para las resinas de la presente invención se llevaron a cabo en una línea de recubrimiento por extrusión GPC (Guardian Packaging Corporation) a escala comercial. Esta línea se utilizó en una configuración de monocapa y se equipó con un tornillo de filete simple de 4,5 pulgadas, extrusora 24:1 L/D, bloque de coextrusión de geometría variable Cloeren y una matriz internamente con forma Cloeren EBR IV de 40 pulgadas. Se utilizó un ancho de matriz de 32 pulgadas para el estudio completo. Las zonas de medición de extrusora, tubería, bloque de coextrusión, y matriz se fijaron a 610 F y la velocidad de salida se fijó en 200 libras/hora. La distancia de trazado desde la matriz al rodillo compresor se fijó en 8 pulgadas. El rodillo de enfriado era de acabado mate y se controló hasta 65 F. La velocidad de línea se incrementó cada vez más de 9,14 m/min a 15,24 m/min a 21,34 m/min a 27,43 m/min, y después finalmente a 115,82 m/min, para medir el desempeño de estrechamiento en un intervalo de velocidades de línea y para determinar si y cuando se encontró una rotura de cantos. La resina se recubrió en un sustrato de papel kraft natural 35#, que se pretrató mediante la utilización de un tratador corona Pillar. Las "hojas deslizantes" PET también se colocaron entre el extrudato y el papel, mientras en condiciones de estado estable, para producir muestras donde la extrudato podría quitarse limpiamente del sustrato para el ensayo de turbidez y recubrimiento de peso.

35 *Mediciones de rotura de Elmendorf e impacto de Spencer*

La rotura de Elmendorf se midió en conformidad con ASTM D-1922 mediante la utilización de un ensayador de rotura de Thwing-Alibrasert Elmendorf. El impacto de Spencer se midió como por ASTM D-3420, Resistencia de Impacto de péndulo de Película Plástica - Procedimiento B. Tanto el ensayo de rotura de Elmendorf y el impacto de Spencer se realizó en la estructura completa (es decir, el polímero recubierto sobre papel), sin embargo los resultados se informaron en gramos por libra por capas de

material de recubrimiento de polímero solamente, para dar razón de la variabilidad en espesor del sustrato de papel.

Ensayo de soldadura en caliente y sellado en caliente

5 El ensayo de soldadura en caliente se midió de acuerdo con ASTM F-1921 mediante la utilización de un ensayador de soldadura en caliente J&B. El ensayo de sellado en caliente se midió de acuerdo con ASTM F-88 mediante la utilización de un sellador en caliente Theller y un tensiómetro Instron. El ensayo de soldadura en caliente se llevó a cabo mediante la utilización de un tiempo de permanencia de 0,5 segundos, tiempo de enfriamiento de 0,5 segundos, una presión de sellado de 0,5 N/mm², y una velocidad de pelado de 200mm/s. El ensayo de sellado en caliente se llevó a cabo mediante la
10 utilización de un tiempo de permanencia de 0,5 segundos, 30 psi de presión de sellado, y una velocidad de cabezal cruzado de 20 pulgadas/min.

Fuerza de adhesión en estallido

El método de ensayo de Fuerza de adhesión en estallido determina la resistencia a la unión de un recubrimiento plástico a un sustrato de papel.

15 Para los fines de la invención, se utiliza la siguiente terminología:

Fuerza adhesiva – La presión de aire requerida para romper la muestra con el lado de recubrimiento (impermeable) lejos de la presurización.

Resistencia al estallido final– La presión de estallido requerida para romper al muestra con el lado impermeable hacia la presurización.

20 Fuerza de unión – la fuerza adhesiva expresada en porcentaje de fuerza de estallido final.

Adhesión pobre – la película se separa fácilmente del papel, forma una única burbuja, y puede o no romperse.

Adhesión considerable – La película se separa del papel en múltiples puntos formando muchas burbujas pequeñas. La presión acumulada es mayor que en el caso de la adhesión pobre.

25 Buena adhesión – Se forman numerosas burbujas muy pequeñas y se acumula presión en forma significativa hasta la rotura. En este caso, la película permanece anclada al papel en numerosos sitios.

Adhesión excelente – No hay separación observable entre la película y el sustrato. Se acumula presión hasta la rotura. En este caso la fuerza adhesiva iguala la resistencia de estallido final.

30 El método de ensayo utiliza un equipo (Ensayador de Unión de Southwick Perkins) fabricado por Southwick Perkins que está equipado con un soporte de muestra para sujetar y sellar las muestras de ensayo. Se aplica presión de aire de un lado de una muestra de papel recubierto y se registran tanto la presión de estallido como el patrón de estallido visual.

35 De un papel recubierto por extrusión de un ancho aproximado de 30 pulgadas, se cortaron cintas de cuatro pulgadas en la dirección transversal en toda la red completa para cada dirección de ensayo. La dirección de ensayo se refiere al recubrimiento o lado de papel que enfrenta la fuente de presión. Se ensayan cinco áreas igualmente espaciadas en toda la tira.

Las muestras de ensayo se condicionan a $73,4 \pm 3,6^\circ$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa para no menos que 16 horas previo al ensayo.

El procedimiento fue el siguiente:

- 40
1. La presión lineal en el ensayador se ajustó hasta 60 psi en el calibre de mano izquierda.
 2. La mano prolongadora en el calibre de presión de lado derecho se fijó en cero.

La muestra se insertó en el dispositivo de sujeción y se afirmó con las cintas magnéticas, después se sujetó en el lugar. (La presión aumentó automáticamente hasta que la muestra se rompió) La presión

de estallido según lo indicado por la mano prolongadora se observó y se registró.

3. Se ensayaron cinco áreas con la superficie plástica lejos de la alta presión (plástico con cara hacia arriba) y hacia la alta presión (plástico con cara hacia abajo).

4. Los datos obtenidos con las muestras con sus superficies recubiertas de plástico arriba se registraron como fuerza adhesiva y abajo se registraron como fuera de estallido final.

Las observaciones visuales de calidad de fuerza de unión se registraron.

Los datos se ingresaron en el Sistema de gestión de Información de Laboratorio (LIMS) y se calculó la Fuerza de Unión Porcentual de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de fuerza de unión} = \frac{\text{Fuerza adhesiva, psi}}{\text{Fuerza de unión final, psi}} \times 100$$

10

Ejemplo 1

Fuentes generales y propiedades de los materiales de óxido sólido utilizados para preparar los óxidos sólidos tratados químicamente

Se obtuvo óxido de aluminio como KetjenTM grado B de Akzo Nobel, que posee un volumen de poros de 1,78 cc/g y un área superficial de 340 m²/g o KetjenTM L 95-98% de óxido de aluminio y 2-5% de óxido de silicio que posee un volumen de poros de 2,00 cc/g y área superficial de 380 m²/g. Se obtuvo óxido de silicio como Davison grado 952 de W.R. Grace, que posee un volumen de poros de 1,6 cc/g y un área superficial de 300 m²/g. Se obtuvo óxido de silicio y aluminio como MS13-110 de W.R. Grace que posee 13% en peso óxido de aluminio y 87% en peso óxido de silicio y que posee un volumen de poros de 1,2 cc/g y un área superficial de 350 m²/g.

20

Ejemplo 2

Preparación de un soporte activador de óxido de aluminio clorado

Se calcinaron diez ml de óxido de aluminio KetjenTM Grado B al aire durante tres horas a 600°C. Después de esta etapa de calcinación, la temperatura del horno se redujo hasta 400°C, y se inició una corriente de nitrógeno sobre el lecho de óxido de aluminio, después de lo que se inyectó 1,0 ml de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno y se evaporó corriente arriba del lecho de óxido de aluminio. Este CCl₄ de fase gaseosa se transportó en el lecho y allí se hizo reaccionar con el óxido de aluminio para clorar la superficie. Este proceso proporcionó el equivalente a 15,5 mmol de ion cloruro por gramo de óxido de aluminio deshidratado. Después de este tratamiento de clorado, el óxido de aluminio resultante era blanco en color. Este soporte activador se utilizó de la misma manera como óxido de aluminio sulfatado.

25

30

Ejemplo 3

Preparación de un soporte activador de óxido de silicio y aluminio fluorado

El óxido de silicio y aluminio utilizados para preparar el soporte activador ácido de óxido de silicio y aluminio fluorado en este Ejemplo se obtuvo de W.R. Grace como Grado MS13-110, que contenía 13% de óxido de aluminio, con un volumen de poros de 1,2 cc/g y un área superficial de 400 m²/g. Este material se fluoró mediante la impregnación hasta humedad incipiente con una solución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar 10 % en peso del peso del óxido de silicio y aluminio. Este material impregnado después se secó en un horno al vacío durante 8 horas a 100°C. Las muestras de óxido de silicio y aluminio de ese modo fluoradas después se calcinaron de la siguiente manera. 10 gramos del óxido de aluminio se colocaron en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Si bien el óxido de silicio estaba

35

40

soportado en el disco, se sopló aire seco a través del disco a una velocidad lineal de 1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo se utilizó para incrementar la temperatura del tubo a una velocidad de 400°C por hora hasta una temperatura final de 510°C. A esta temperatura, se permitió que el óxido de silicio y aluminio fluidice durante tres horas en aire seco.

5 Después, el óxido de silicio y aluminio se recolectó y almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Ejemplo 4

Preparación del óxido de aluminio sulfatado

Se impregnó óxido de aluminio Ketjen™ L, 652 g, hasta precisamente la humedad incipiente con una solución que contenía 137 g de (NH₄)₂SO₄ disuelto en 1300 ml de agua. Esa mezcla después se colocó en un horno al vacío y se secó durante toda la noche a 110°C bajo media atmósfera de vacío y después se calcinó en un horno de porcelana a 300°C durante 3 horas, después a 450°C durante 3 horas, después de lo que el soporte activado se seleccionó a través de un tamiz de malla 80. El soporte después se activó al aire a 550°C durante 6 horas, después de lo que el óxido sólido tratado químicamente se almacenó bajo nitrógeno hasta que se utilizó.

10
15

Ejemplo 5

Preparaciones generales y específicas de los metalocenos

Métodos generales

Los métodos preparativos generales para formar los primeros compuestos de metaloceno y los segundos compuestos de metaloceno pueden encontrarse en diversas referencias, incluyendo: las Patentes Estadounidenses N° 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.579, y 6.509.427; Köppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A.* **2001**, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, **1986**, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 87-112; *Journal of Organometallic Chemistry*, **1996**, 522, 39-54; Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in *Organometallic Chemistry of Titanio, Zirconium, y Hafnium*, Academic; Nueva York, 1974; y Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium y -Hafnium Compounds*; Halstead Press; Nueva York, 1986.

20
25

30 Preparaciones específicas

Todas las manipulaciones que incluyen reactivos y materiales sensibles al aire se llevaron a cabo bajo nitrógeno mediante la utilización de técnicas de caja seca o línea de Schlenk. Se destiló THF del potasio. Se obtuvieron éter dietílico anhidro, cloruro de metileno, pentano y tolueno de Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre óxido de aluminio activado. Todos los disolventes se desgasificaron y se almacenaron bajo nitrógeno. Se compraron diclorometilfenilsilano, cloruro de zirconio(IV) (99,5%) y n-butillitio de Aldrich y se utilizaron como se recibieron. Se compró n-octilmetildiclorosilano de Gelest y se utilizó como se recibió. Los productos se analizaron mediante ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, referenciado contra el pico de CHCl₃ residual a 7,24 ppm) o ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃, referenciado a 77,00 ppm).

35

40 **Difluoren-9-il(metil)octilsilano.** Se añadió BuLi (40 ml, 10 M en hexanos, 400 mmol) en gotas a fluoreno (66,4 g, 400 mmol) disuelto en THF (500 ml) a 78°C. La mezcla resultante se entibió hasta temperatura ambiente lentamente y se agitó durante toda la noche, dando lugar a una solución rojo oscuro. Esta solución se añadió en gotas a metiloctildiclorosilano (45,4 g, 200 mmol) en THF (50 ml) a temperatura ambiente durante un período de 4 horas. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche, se inactivó con agua y se extrajo con Et₂O (800 ml). Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con agua y después se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro. La eliminación del disolvente produjo un aceite rojizo. El aceite se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice con 5-10% (V/V) CH₂Cl₂ en heptano. El producto puro (46 g, 47% de

45

producción) se obtuvo como un sólido amarillo. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7,88 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H), 7,22-7,48 (m, 12H), 4,14 (s, 2H), 0,84-1,35 (m, 13H), 0,55-0,65 (m, 2H), 0,22-0,33 (m, 2H), -0,36 (s, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 145,10, 145,06, 140,79, 140,75, 126,18, 126,14, 125,55, 125,52, 124,34, 124,25, 120,08 (2C), 39,70, 33,24, 31,80, 28,90, 28,77, 23,14, 22,63, 14,10, 11,63, -7,12.

5 **Dicloruro de metiloctilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)zirconio(IV)**. Se disolvió difluoren-9-il(metil)octilsilano (4,25 g, 8,7 mmol) en 50 ml de Et_2O anhidro y se enfrió hasta -78°C bajo nitrógeno. Se añadió $n\text{-BuLi}$ (7 ml, 2,5 M en hexanos, 17,5 mmol) en gotas a la solución de ligando. La mezcla resultante se entibió hasta temperatura ambiente y se agitó durante toda la noche, dando lugar a una solución rojo oscuro. Esta solución se añadió a ZrCl_4 (2,03 g, 8,7 mmol) suspendido en 50 ml de pentano a 0°C durante
10 aproximadamente 20 min. La mezcla resultante se entibió hasta temperatura ambiente y se agitó durante toda la noche, dando lugar a una suspensión púrpura. El sólido se recolectó mediante filtración, se lavó con pentano y se extrajo con 200 ml de CH_2Cl_2 . La eliminación del disolvente del extracto de CH_2Cl_2 dio un sólido púrpura (4,8 g, 84,9% de rendimiento). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7,75-7,9 (m, 8H), 7,35 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 7,01-7,11 (m, 4H), 2,10-2,20 (m, 2H), 1,97-2,10 (m, 2H), 1,76 (quinteto, $J =$
15 7,2 Hz, 2H), 1,65 (s, 3H), 1,30-1,58 (m, 8H), 0,92 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 130,59, 130,34, 128,24, 128,13, 127,75, 127,66, 126,02, 125,99, 125,43, 125,36, 124,61 (2C no resuelto), 64,77, 33,65, 31,89, 29,43, 29,19, 22,95, 22,65, 18,26, 14,08, 0,31.

Dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)zirconio(IV) se preparó de la misma manera descrita en la presente memoria para el dicloruro de metiloctilsililbis(η^5 -fluoren-9-il)zirconio(IV), pero mediante la
20 utilización de diclorometilfenilsilano como el material de partida de silano.

Dicloruro de *rac*-etan-1,2-diililbis(η^5 -inden-1-il)zirconio(IV) se preparó en conformidad con Yang, Q.; Jensen, M.D. *Synlett* **1996**, 2, 147, cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia.

***Rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{C}_2\text{H}_4(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-nPrCp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, y $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ se compraron en
25 Boulder Scientific y se utilizaron como se recibieron.**

Ejemplo 6

Descripción general de las corridas de polimerización en la Tabla 3

Todas las corridas de polimerización se condujeron en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,785 litros). Este reactor empleó un agitador operado con aire con un propulsor de tres hojas y se fijó para
30 operar a 900 rpm durante la duración de una corrida de polimerización. El reactor también se enjauló en una camisa de acero con líneas de suministro que llevaban a una unidad intercambiadora de calor que, a su vez, estaba conectada al agua enfriadora y una línea de vapor, permitiendo el control de temperatura.

Las soluciones madre de compuestos de metalloceno típicamente se prepararon en concentraciones de 1 mg de metalloceno por 1 ml de tolueno. Las excepciones son las soluciones madre para las entradas 13 y 14 en la Tabla 3 que se prepararon como soluciones madres de 1 mg metalloceno por 1 mL de 1M TIBA (en hexanos).

Un procedimiento de polimerización típico es el siguiente. La iniciación de la secuencia de carga al reactor fue a través de un puerto de carga abierto ventilando al mismo tiempo con vapor de isobutano. Un (1) ml de solución 1M de TIBA en hexanos se inyectó rápidamente seguido por la adición de óxido sólido tratado químicamente en la cantidad que se muestra en la Tabla 3, seguido por ambas soluciones madres de metalloceno en las cantidades deseadas para lograr la carga indicada en la Tabla 3. El puerto de carga se cerró y se indicó la cantidad de 1-hexeno en la Tabla 3 y se añadieron 2 litros de isobutano respaldado pro presión de nitrógeno. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron hasta la
40 temperatura de corrida deseada, y después se introdujo etileno junto con la cantidad deseada de 1-hexeno, si se utilizó. Una unidad de flujo de masa permitió que la presión trape rápidamente hasta dentro de 50 psi de la presión de corrida deseada y permitió la suave transición del flujo de etileno hasta que se lograra los niveles especificados de presión y temperatura. Estos niveles de temperatura y
45

presión se mantuvieron durante la duración de la corrida. A la finalización del tiempo de corrida el flujo de etileno se interrumpió y la presión del reactor se ventiló lentamente. Cuando la presión y temperatura estaban bajas en forma segura, el reactor se abrió y el polvo de polímero granular se recolectó. La actividad se especificó como gramos de polímero producido por gramo de óxido sólido tratado químicamente o metal de transición cargado, por hora. En la Tabla 3 se proporcionan datos experimentales representativos que emplean la invención para preparar copolímeros de polietileno y etileno-1-hexeno.

Ejemplo 7

Síntesis de resinas

Las resinas de polietileno de la presente invención se prepararon mediante la utilización de los sistemas catalizadores en base a metaloceno descritos en la presente memoria, los ejemplos de los que se incluyen en las Tablas 1-3. Las resinas presentadas en las Tablas 1-2 son copolímeros de etileno y comonomero de 1-hexeno que se copolimerizaron en una planta piloto de bucle en suspensión. Se prepararon copolímeros de etileno en un proceso de formación de partículas continuo (también conocido como proceso en suspensión) mediante el contacto del catalizador de la presente invención con el comonomero de etileno y 1-hexeno. El medio de polimerización y temperatura de polimerización de ese modo se seleccionan de manera tal que el copolímero se produce en forma de partículas sólidas y es recuperado en esa forma. Los detalles de la reacción de polimerización general son los siguientes.

El etileno que se secó sobre óxido de aluminio activado se utilizó como monómero. El isobutano que había sido desgasificado mediante fraccionamiento y secado sobre óxido de aluminio activado se utilizó como diluyente.

La preparación general de las soluciones de metaloceno se llevó a cabo de la siguiente manera. Se cargaron las cantidades de metalocenos, disolventes, y alquilos que se muestran en la Tabla 1, bajo nitrógeno, a un recipiente de acero, y se diluyeron con isobutano para dar un peso total de 40 libras. Estas soluciones catalizadoras después se alimentaron en el precontactador según lo que se describe más abajo.

El reactor de polimerización era un bucle de tubería de 15,2 cm de diámetro de líquido completo con un volumen de 23 (87 litros) o 27 galones. El óxido de silicio y aluminio fluorado, la solución de trietilaluminio al 0,1% en isobutano, la solución de metaloceno o soluciones preparadas según lo que se indica más arriba, y una porción del diluyente de isobutano total se alimentaron todos en el reactor a través de un recipiente de precontacto (0,5 o 2,0 Litros), donde los tres ingredientes fueron contactados uno con otro a temperatura ambiente durante 10 a 30 minutos, antes de ingresar a la zona de reacción. El precontactador era un reactor de Autoclave Engineers Magnadrive agitado con un volumen de 0,5 o 2,0 Litros, que alimentaba directamente el reactor en bucle. El óxido sólido químicamente tratado (CTSO) se añadió al precontactador a través de un alimentador de control con bolas de circulación de .35 cc mediante la utilización de un pequeño flujo de isobutano, según lo que se indica en la presente memoria. La presión del reactor era 4 Mpa (580 psi). La temperatura del reactor se varió en un intervalo, de 65°C a 110°C, según lo que se indica. El reactor de polimerización se operó para que tuviera un tiempo de residencia de 1,25 horas. En condiciones de estado estable la velocidad de alimentación de isobutano total era 46 litros por hora, la velocidad de alimentación de etileno era 30 libras/hora, y la velocidad de alimentación de 1-hexeno era variada para controlar la densidad del producto polimérico. La concentración de etileno en el diluyente era de 14 a 20 por ciento en mol. Las concentraciones de catalizadores en el reactor son tales que el contenido del sistema de CTSO típicamente varía de 0,001 a 1 por ciento en peso en base al peso de los contenidos del reactor. El polímero se sacó del reactor a la velocidad de 25 libras por hora y se recuperó en una cámara de evaporación instantánea. Un secador Vulcan se utilizó para secar el polímero bajo nitrógeno a una temperatura de 60°C a 80°C.

Para prevenir la acumulación estática en el reactor, una pequeña cantidad (<5 ppm respecto del diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como Stadis 450 se añadió habitualmente. La pasta polimérica se extruyó posteriormente fuera de la línea generando pélets en una extrusora de doble

tornillo Werner & Pfleidder ZSK-40 en ausencia de cualquier aditivo de estabilización.

Para los datos presentados en las Tablas 1-2 y Ejemplos 8-14, se emplearon cuatro sistemas catalizadores separados. Según lo que se muestra en la Tabla 1, el primero sistema catalizador era un catalizador de metaloceno único, y las resinas de este catalizador son designadas con el prefijo "SC" para significar un catalizador único. Las Tablas 1 y 2 también indican que los siguientes tres catalizadores eran catalizadores de metaloceno dual, mediante la utilización de diferentes pares de catalizadores de metaloceno que fueron empleados mediante la combinación de los catalizadores en las relaciones deseadas en el reactor previo a polimerización. Las resinas de estos sistemas de metaloceno dual son designadas con los prefijos "DC-A", "DC-B" y "DC-C" para significar los sistemas de metaloceno dual y distinguir los tres sistemas. Además, las mismas resinas son etiquetadas numéricamente a partir de ese momento para la facilidad de identificación, por ejemplo, SC-1, SC-2, DC-A-1, DC-B-1, y etcétera. Un HP-LDPE comercialmente disponible, PE4517, de Chevron Phillips Chemical Co. LP, se utilizó como control para todos los ensayos.

Las descripciones básicas en términos de índice de fluidez y densidad para todas las resinas experimentales junto con la identificación del sistema catalizador se proporcionan en las Tablas 2 y 3. En general, las resinas experimentales variaban en densidad de 0,918 a 0,925 g/cm³ y variaban en MI de 4 g/10 min a 26 g/10 min.

Ejemplo 8

Resinas de catalizador de metaloceno único

Tal como se observa en las Figs. 1-4, todas las resinas producidas de catalizador único etiquetadas SC-1 a SC-5 en

general exhibieron más alta presión de extrusoras, cargas de motor, y estrechamiento en comparación con el control HP-LDPE comercialmente disponible, etiquetado como PE4517 (de Chevron Phillips Chemical Co. LP). De ese modo, SC-1 a SC-3 eran similares a PE4517 en MI. Sin embargo, exhibieron caso dos veces la presión de extrusión y 50% de carga de motor más alta en comparación con la resina PE4517. El estrechamiento de estas resinas era más alto a 9,14 m/min de velocidad de línea y exhibieron rotura previo a alcanzar las velocidades de línea de 27,43 m/min. Las resinas SC-4 y SC-5 eran más altas en MI en comparación con PE4517 y como resultado su presión de extrusoras y cargas de motor eran más cercanas a aquella de PE4517. Sin embargo, exhibieron estrechamiento más alto a 9,14 m/min. Además, SC-4 también exhibió rotura previo a alcanzar 27,43 m/min, mientras que SC-5 fue capaz de reducir a 27,43 m/min de velocidad de línea tal como puede observarse a partir de la Fig. 4. En esta velocidad de línea más alta, sin embargo, tiene casi tres veces el estrechamiento de PE4517.

Si bien los datos representados en la Fig. 5 estaban limitados a 27,43 m/min, se realizó un intento con todas las resinas para bajar los 115,82 m/min, que era la máxima capacidad de velocidad de línea de la máquina empleada. Los resultados del estrechamiento a velocidades de línea intermedia (que se muestran gráficamente en la Fig. 5) y la máxima velocidad de línea alcanzable con cada resina se pusieron en la Tabla 2. Estos resultados para el grupo de catalizador único de resinas no pareció mostrar una tendencia consistente. De ese modo, SC-1, SC-2, y SC-3 se rompieron previo a 27,43 m/min y SC-4 se rompió a 53,34 m/min, mientras que SC-5 se rompió a 35,05 m/min. Si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, es posible que estos resultados puedan haberse confundido, en parte, debido a las pequeñas diferencias en los niveles y tamaños de geles, que estaban presentes con los variables grados en todas estas resinas experimentales. Estos geles, que son esencialmente partículas semirígidas en el fundido, puede iniciar posiblemente la rotura de cantos a velocidades de línea altas a media que el espesor de cortina de fundido se reduce.

Además se observa que ninguna de las resinas experimentales evaluadas tenían ninguna onda de cantos o resonancia de extrusión hasta sus respectivas máximas velocidades de línea. Se indica esta observación ya que las resinas no HP-LDPE típicamente sufren de onda de cantos y resonancia de extrusión significativas en velocidades de línea más altas. Véase, por ejemplo, E. H. Roberts, P. J. Lucchesi y S. J. Kurtz, "New Process For The Reduction of Draw Resonance in Melt Embossing y Extrusion Coating", SPE ANTEC Conf. Proc., 104 (1985), que se incorpora en la presente memoria por

referencia en su totalidad.

De ese modo, estos resultados indican que estas resinas de catalizador único particulares no proporcionaron el equilibrio óptimo de extrusión y características de estrechamiento que fueran comparables a la resina PE4517 según lo deseado. En un aspecto, parecieron mostrar un intercambio sistemático con resinas de bajo MI que poseían alta presiones de extrusora y cargas de motor con estrechamiento razonable y resinas de MI más alto que poseían presiones y cargas de motor inferiores pero con estrechamiento mucho más alto.

Ejemplo 9

Resinas de catalizador de metalloceno dual

10 Las resinas fueron fabricadas mediante la utilización de catalizadores de metalloceno dual, que demuestran, entre otras cosas, el ensanchamiento de la distribución de peso molecular y potenciamiento de la respuesta al adelgazamiento por cizalleo de las resinas resultantes, en comparación con las resinas producidas a partir de los catalizadores de metalloceno único.

15 En este Ejemplo, se investigaron tres pares diferentes de catalizador de metalloceno dual de la presente invención, según lo registrado en la Tabla 2. Las propiedades de las resinas resultantes de estos catalizadores de metalloceno dual se ilustran en las Figs. 1-15 y Tablas 4-6. Las resinas de metalloceno dual, si bien muestran algunas diferencias entre ellas, en general fueron mejores en el desempeño general en comparación con las resinas de catalizador único. Por ejemplo, comparándolos datos para las resinas de metalloceno dual DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1 con aquellos de las resinas de metalloceno
20 único SC-1, SC-2 y SC-3, que son más cercanas en MI una de otra, ilustran estas diferencias. En general, las resinas de catalizador de metalloceno dual exhibieron inferiores presiones de cabezal de extrusora, inferiores cargas de motor, inferior estrechamiento, y mejor descenso tal como se observa en las Figs. 1-5, respectivamente.

25 El desempeño de las dos resinas del sistema C, a saber las resinas DC-C-1 y DC-C-2, fue especialmente notable en comparación con la resina de control HP-LDPE PE4517. La resina DC-C-1, que es nominalmente la misma MI que PE4517, exhibe características muy comparables, si no son mejores, de presión de extrusora y carga de motor y estrechamiento comparable a 9,14 m/min a la PE4517, según lo que se ilustra en la Fig. 1-3. Sin embargo, la resina DC-C-1 no tenía buen descenso y se rompía a 18,29 m/min (véase la Tabla 4). La resina DC-C-2, que es mayor en MI (~12 MI) que
30 PE4517, exhibió claramente inferior presión de extrusora, inferior carga de motor, y estrechamiento bastante comparable en ambas velocidades de línea de 9,14 m/min y 27,43 m/min en comparación con la resina PE4517.

35 Es posible que un leve ajuste del MI de la resina DC-C-2 de ~12 MI a ~8-10 MI podría esperarse razonablemente para mejorar el estrechamiento además, y llevarlo más cerca a aquel de PE4517, con comparables características de presión de extrusora y carga de motor según lo sugerido por la cuidadosa inspección de las Figs. 1-4 juntas. Se observó que DC-C-2 se rompió a 30,48 m/min de velocidad de línea en comparación con PE4517 que no se rompió aún a la máxima velocidad de línea de 30,48 m/min. Sin embargo, esta característica no se esperaría que impacte desfavorablemente su aplicabilidad comercial, ya que las velocidades de línea de recubrimiento por extrusión comercialmente
40 practicadas típicamente están en el intervalo de 15,24-27,43 m/min.

Ejemplo 10

Propiedades de recubrimiento por extrusión

45 Las propiedades físicas básicas de recubrimiento por extrusión se ensayaron para todas estas resinas que se muestran en la Tabla 4 y se compararon con aquellas de la resina de control HP-LDPE PE4517. Los resultados de estos ensayos se muestran a continuación. Las resistencias a la rotura de Elmendorf se ilustran en la Fig. 6, la resistencia al impacto de Spencer se ilustra en la Fig. 7, la adhesión de estallido se ilustra en la Fig. 8, la resistencia a la soldadura en caliente se ilustra en la Fig. 9, y la resistencia final de sellado se ilustra en la Fig. 10.

Según lo que se demuestra en Fig. 6, las resinas experimentales preparadas en conformidad con los Ejemplos fueron en gran parte equivalentes o mejores en términos de resistencia a la rotura MD y TD que la resina PE4517. Una comparación de los datos en la Fig. 6 con aquellos de la Tabla 2 no parece indicar ninguna dependencia evidente de la propiedad de rotura en la densidad o índice de fluidez por sí misma, dentro de o entre los diferentes sistemas investigados.

La resistencia de impacto de Spencer en la Fig. 7 en forma similar muestra en gran parte el desempeño comparable de las resinas experimentales con aquel de PE4517. La adhesión de estallido de la Fig. 8 muestra alguna variabilidad pero nuevamente ninguna tendencia evidente con la densidad o índice de fluidez.

Los datos de resistencia a la soldadura en caliente para las resinas experimentales se muestran en la Fig. 9. Con la posible excepción de la resina SC-1, que fue una de las resinas de densidad más alta ($0,934 \text{ g/cm}^3$) preparadas en conformidad con la presente invención, las otras resinas experimentales muestran comportamiento de resistencia a la soldadura en caliente que parece ser en gran parte comparable a aquel de PE4517. Los puntos de datos de PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 están conectados por líneas para la comparación más fácil y muestran que las temperaturas de iniciación de soldadura en caliente, definidas como la temperatura en la que se desarrolla una resistencia de 1N/25 mm, parece ser aún levemente inferior para DC-C-1 y DC-C-2 que para PE4517. Los datos de resistencia final de sellado en la Fig. 10 ilustran que en general las resinas experimentales exhiben comparables temperaturas de iniciación de sellado y resistencias de sellado en comparación con aquellas de PE4517. Una comparación más cercana de PE4517, DC-C-1 y DC-C-2 además demuestra que si bien la resistencia final de sellado para PE4517 parece estabilizarse en aproximadamente 3,2 libra/pulgada, aquellas para DC-C-1 y DC-C-2 exhiben en general fuerzas de estabilización más altas aproximadamente 4–4,5 libra/pulgada.

Ejemplo 11

Peso molecular y características reológicas

Los datos de peso molecular absoluto de SEC-MALS, que muestran peso molecular promedio en peso (M_w), peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio z (M_z) y distribución de peso molecular (M_w/M_n) se presentan en la Tabla 5. Las características reológicas de las resinas de la presente invención, expresadas en términos de los parámetros de modelo empírico Carreau-Yasuda, se presentan en la Tabla 6. Todas las resinas experimentales que se muestran en las Tablas 2 y 3, y la resina de control HP-LDPE PE4517, se determinó que contenían variables grados de ramificación de cadena larga a partir de los datos de SEC-MALS.

A fin de mantener la claridad visual, los datos de SEC-MALS de peso molecular y ramificación de cadena larga para sólo una resina representativa de cada sistema catalizador, a saber A, B, o C, junto con la resina PE4517, se muestra en las Figs. 11a y 11b, respectivamente. Según lo que se ilustra en la Fig. 11a, PE4517 tenía la polidispersidad más grande en comparación con las resinas A, B, o C de la presente invención, según lo observado por la significativa “protuberancia” en el extremo de alto peso molecular. Las resinas experimentales fueron todas en general mucho más estrechas en polidispersidad, pero también todas exhibieron una alta “protuberancia” de peso molecular. Según lo que se ilustra en la Fig. 11b, la resina PE4517 fue considerablemente más alta en el grado de nivel de ramificación de cadena larga en todo el intervalo de peso molecular en comparación con todas las resinas de la presente invención. Los datos de LCB en la Fig. 11b no fueron discernibles por debajo de $M_w < 1E5 \text{ g/mol}$ por la configuración de SEC-MALS utilizada en la presente invención debido a los límites de resolución. De ese modo si bien LCB en todos los polímeros está posiblemente presente en inferior M_w , solamente puede observarse el extremo alto de M_w del espectro. También se presenta un estándar PE lineal en la Fig. 11b, cuyo nivel de LCB se determinó que era esencialmente cero según lo esperado.

Los resultados de las Figs. 11a y 11b demostraron que en comparación con la resina PE4517, las resinas experimentales en general: 1) son más estrechas en polidispersidad; 2) carecen del extremo alto del M_w ; y 3) contienen solamente un tercio a un cuarto del nivel de LCB.

Otro soporte a la presencia de ramificación de cadena larga en estos polímeros proviene de las elevadas energías de activación de flujo, E_a , mostradas para las resinas representativas selectas en la Tabla 6. Las resinas PE lineales en general exhiben energías de activación de flujo en el intervalo de 28-33 kJ/mol. Véase: P. Wood-Adams y S. Costeux, "Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching", *Macromol.* **34**, 6281-6290 (2001), que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Los valores E_a más cercanos a 40 kJ/mol exhibidos por las resinas selectas en la Tabla 6 indican la presencia de ramificación de cadena larga. Además, PE4517 exhibe una claramente alta E_a ~54 kJ/mol, consistente con la literatura (P. Wood-Adams y S. Costeux, "Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching", *Macromol.* **34**, 6281-6290 (2001)). Sin embargo, si bien los valores elevados de E_a arriba de ~33 kJ/mol consistentemente se han asociado a la presencia de ramificación de cadena larga, en oposición a un polímero completamente lineal, las conexiones entre un cierto valor de E_a y el tipo o grado de ramificación de cadena larga aún no están claramente establecidos.

Las resinas experimentales también fueron caracterizadas mediante la utilización de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Estos resultados parecen mostrar solamente ramificaciones de tipo "Y", también denominadas en la literatura como ramificación de tipo estrella de tres brazos. En oposición, se cree que HP-LDPE tienen una arquitectura de ramificación de cadena larga "similar al árbol" de ramificación en ramificación, multi-ramificada aleatoria, más compleja, como resultado del proceso de polimerización de radicales libres, de alta presión. Véase: T. C. B. McLeish, "Towards a Molecular Rheology of LDPE", *Xth Intl. Cong. Rheo.*, Sydney, Vol. 2, 115 (1988); F. Beer, G. Capaccio y L. J. Rose, "High Molecular Weight Tail and Long-Chain Branching in Low-Density Polyethylenes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2815-2822 (2001); y N.J. Inkson, T. C. B. McLeish, O. G. Harlen y D. J. Groves, "Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with "pom-pom" constitutive equations", *J. Rheol.*, **43**(4), 873 (1999); cada uno de los que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Por ello, se cree que las diferencias entre las diversas resinas producidas en conformidad con la presente invención, y las razones para sus diferencias de desempeño observadas, se deben en gran parte a las diferencias en el M_w , distribución de peso molecular (MWD), y niveles de ramificación de cadena larga, en vez del tipo de arquitectura de ramificación de cadena larga.

Los datos específicos de arquitectura de ramificación de cadena larga, que aún no se entienden bien o se caracterizan bien, se ha demostrado que impactan en la viscosidad de cizalleo y respuesta de viscosidad de alargamiento de los polietilenos. Véase: J. Janzen and R. H. Colby, "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes", *J. Mol. Struct.*, 485-486, 569-584 (1999); R. G. Larson, "Combinatorial Rheology of Branched Polymer Melts", *Macromol.*, **34**, 4556-4571 (2001); y D. J. Lohse et al., "Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 2. Melt Rheological Behavior", *Macromol.*, **35**, 3066-3075 (2002); cada uno de los que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Ejemplo 12

Carga de motor y presión de cabezal de extrusora

Debido a que el flujo en la extrusora es flujo de cizalleo en gran parte, es razonable esperar que las características de carga de motor y presión de cabezal de extrusora sean funciones de la viscosidad de cizalleo. La velocidad de cizalleo promedio en la extrusora se estimó que era 100 1/s. Por ello, la caída de carga de motor y presión de extrusora se examinó como una función de la viscosidad de cizalleo medida a 100 1/s de velocidad de cizalleo, los resultados de las que se muestran en las Figs. 12a y 12b, respectivamente. Existe una correlación razonablemente buena de carga de motor y presión de extrusora con la viscosidad de cizalleo. La viscosidad de cizalleo a 100 1/s se basó en los datos de reología a 190 °C, si bien el recubrimiento por extrusión se llevó a cabo en temperaturas mucho más altas con temperaturas de fundido cerca de 320 °C. Por ello se observa que la carga de motor real y presiones de extrusora se correlacionan bastante bien con la viscosidad a 190 °C según lo evidente a partir de las Figs. 12a y 12b. Sin embargo, a pesar de estas diferencias de temperatura, se cree que las correlaciones en la Fig. 12 podrían ser una consecuencia del hecho de que las energías de activación de flujo para las resinas de las Figs. 12a y 12b preparadas en conformidad con la presente invención eran en gran parte similares, que variaban de 38 a 41 kJ/mol en comparación con 54 kJ/mol para PE4517. Como resultado, el cambio relativo en viscosidad con la temperatura de 190 °C a 320 °C para todas las

resinas experimentales podría esperarse que sea aproximadamente el mismo y por ello los datos de viscosidad en la Fig. 12 a 320 °C sería inferior en la misma medida para cada resina. Un informe reciente sugirió que sería posible predecir ciertos comportamiento de procesamiento de recubrimiento por extrusión en condiciones de producción mediante la utilización de mediciones reológicas conducidas en índices de deformación inferiores y temperaturas inferiores. Véase: N. Toft y M. Rigdahl, " Extrusion Coating with Metallocene-Catalysed Polyethylenes", *Int. Poly. Proc.*, XVII(3), 244 - 253 (2002); que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Otro examen de los datos en la Fig. 12 con respecto a cuatro diferentes sistemas de catalizadores/resina investigados reveló que las resinas de catalizador único, en MI equivalente, exhibieron viscosidades de alto cizalleo más altas y en consecuencia más altas cargas de motor y caídas de presión. En oposición, las resinas de catalizador dual exhibieron inferiores viscosidades de alto cizalleo y en consecuencia inferiores cargas de motor y caídas de presión. Los datos en la Fig. 12 de ese modo indicaron que las características de extrusión esperadas, a saber carga de motor y presión de cabezal, pueden ajustarse mediante el control del comportamiento de viscosidad d flujo de cizalleo en las condiciones de procesamiento prevalentes. De ese modo, cuanto mayor es el comportamiento de adelgazamiento por cizalleo para un MI dado, menor debería ser la carga de motor esperada y presión de cabezal.

Ejemplo 13

Comportamiento de estrechamiento

La Fig. 13a ilustra el estrechamiento por lado a 9,14 m/min, que se muestra en un gráfico semilogarítmico como una función de la viscosidad de cizalleo cero estimada según lo que se describe en la presente memoria. De ese modo, 9,14 m/min fue la velocidad de línea más baja elegida porque los datos estaban disponibles para todas las resinas a esta velocidad. En la Fig. 13b, el estrechamiento por lado a 9,14 m/min se muestra como una función del Parámetro de Cizalleo Recuperable (RSP), una medición útil de la elasticidad polimérica del fundido, que se determinó a partir de los datos de barrido de frecuencia dinámica a 0.03 1/s frecuencia, mediante el método descrito en A. M. Sukhadia, D. C. Rohlfing, M. B. Johnson y G. L. Wilkes, "A Comprehensive Investigation of the Origins of Surface Roughness y Haze in Polyethylene Blown Films", *J. Appl. Polym. Sc i.*, **85**, 2396-2411 (2002), que se incorpora por la presente por referencia en su totalidad. Ambos valores de viscosidad de cizalleo cero y RSP en la Fig. 13 se basaron en datos reológicos obtenidos a 190 °C. Todas las resinas preparadas en conformidad con la presente invención parecieron caer sustancialmente en una única línea de tendencia, con estrechamiento sistemáticamente decreciente a medida que la viscosidad de cizalleo cero aumentaba (Fig. 13a), o a medida que la elasticidad del fundido aumentaba (Fig. 13b). En oposición a este comportamiento observado, la resina PE4517 estaba claramente fuera de la línea de tendencia en ambos casos.

La Fig. 5 ilustra el estrechamiento como una función de velocidad de línea creciente, o mayor descenso, y demuestra que el estrechamiento de todas las resinas de catalizador único SC-1 a SC-5 mostró un comportamiento de estrechamiento plano o incrementado con la creciente velocidad de línea. En oposición, el estrechamiento de PE4517 y cada una de las resinas de metalloceno dual, con la excepción de la resina DC-A-3, mostró en general inferior estrechamiento a medida que la velocidad de línea aumentaba. Estos datos ilustran que los sistemas de metalloceno dual de la presente invención generaron arquitecturas moleculares de resina que exhibieron respuestas al endurecimiento por deformación similares a aquellas observadas con las resinas HP-LDPE .

Para las resinas convencionales HP-LDPE tales como PE4517, el comportamiento de endurecimiento por deformación en la extensión está bien establecido. Véase: K. Xiao, C. Tzoganakis y H. Budman, "Modification of Rheological Properties of LDPE for Coating Applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4928-4932 (2000); y H. M. Laun, H. Schuch, "Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts", *J. Rheo.*, **33**, 119 (1989); ambas de las que se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad. Este endurecimiento por deformación causa una resistencia incrementada a la deformación a medida que el descenso es incrementado, dando como resultado de ese modo un inferior estrechamiento según lo observado claramente a partir de la Fig. 5. Con la suposición de que la resinas de la presente invención todas exhiben un tipo sustancialmente similar de arquitectura de LCB

según lo que se describe en la presente memoria, y además varían en grado de nivel de LCB en solamente pequeñas cantidades (véase la Fig. 11b), parecería que las diferencias en el comportamiento de estrechamiento están considerablemente afectadas por la fracción de alto M_w . La Tabla 5 ilustra que todas las resinas experimentales realmente varían en un intervalo estrecho de características de peso molecular, básicamente en las características de M_w y M_z . Específicamente, el peso molecular promedio M_z , M_z , en MI constante, parece aumentar en el avance del sistema SC de catalizador único, al sistema DC-A de catalizador dual, al sistema DC-B de catalizador dual, sistema DC-C de catalizador dual. Esta observación se ve además mediante la comparación de los datos de M_w y M_z en la Tabla 5 para las resinas SC-2, DC-A-1, DC-B-1 y DC-C-1, que están todos cerca de ~5 MI, y los datos en las Figs. 11a y 11b. Con la inspección más cercana, parece que la resina DC-C-1, que tenía el estrechamiento más bajo entre las resinas experimentales, es realmente inferior en contenido de LCB en comparación con DC-A-1 y DC-B-1. Sin embargo, DC-C-1 es mayor en M_z que las otras resinas de la presente invención. Por ello, si bien no intentamos ceñirnos a la teoría, es posible que las resinas de la presente invención exhiban las diferencias observadas en el estrechamiento con como resultado de las diferencias en el tipo de ramificación de cadena larga, sino diferencias en las fracciones de M_w mayor. En oposición, el hecho de que PE4517 parece no seguir las tendencias generales de la serie de resinas experimentales con respecto al estrechamiento (Figs. 13a y 13b) puede atribuirse a las diferencias en grado así como el tipo de ramificación de cadena larga según lo que se describe en la presente memoria.

El soporte general para las posibles diferencias en la arquitectura de LCB entre la resina de control HP-LDPE PE4517 y la resinas de la presente invención puede encontrarse en C. Gabriel y H. Munstedt, "Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongation flow", *J. Rheo.*, **47(3)**, 619-630, mayo/junio (2003), que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Gabriel y Munstedt identificaron correlaciones algo consistentes entre el tipo de comportamiento de endurecimiento por deformación, la viscosidad de cizalleo cero respecto de los polímeros lineales y arquitecturas de ramificación de cadena larga potencialmente diferentes. En particular, encontraron que los polietilenos lineales (LCB ausente) exhibieron ningún endurecimiento por deformación y además satisfacían la relación bien establecida de $\eta_0 \sim (M_w)^{3.4}$. Los polietilenos con pequeñas cantidades de LCB exhibieron comportamiento de endurecimiento por deformación que no dependía del índice de alargamiento o que disminuía con el índice de alargamiento creciente. Estos polímeros exhibieron elevadas viscosidades de cizalleo cero en comparación con los polímeros lineales de peso molecular equivalente, que fue el caso para todos los for polímeros experimentales de este trabajo. Una HP-LDPE, en oposición, exhibió comportamiento de endurecimiento por deformación que aumentaba con el creciente índice de alargamiento y este polímero, según es típicamente el caso para HP-LDPE, exhibió viscosidad de cizalleo cero que es inferior en comparación con un PE lineal del mismo peso molecular promedio en peso. PE4517, la HP-LDPE utilizada como comparación para las resinas preparadas en conformidad con la presente invención, se ajusta a este comportamiento. Debido a que la viscosidad de alargamiento a bajos índices de alargamiento se aproxima en $3\eta_0$ (Véase: C. Gabriel y H. Munstedt, "Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongation flow", *J. Rheo.*, **47(3)**, 619-630, mayo/junio (2003); y H. Munstedt and H. M. Laun, "Elongational properties and molecular structure of polyethylene melts", *Rheol. Acta.*, **20(3)**, 211, mayo/junio (1981); cada uno de los que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad), podríamos razonablemente esperar que la viscosidad de alargamiento de los polímeros preparados en conformidad con la presente invención se clasificarían en el mismo orden que la viscosidad de cizalleo cero. En otras palabras, la abscisa en la Fig. 13a podría considerarse como un proxy razonable para la viscosidad de alargamiento también. De ese modo, el estrechamiento para las resinas de la presente invención se reduce a medida que la viscosidad de alargamiento aumenta. Además, PE4517 posiblemente exhibe estrechamiento mucho más bajo en comparación con las resinas experimentales en viscosidad de alargamiento equivalente (Fig. 13a) debido a su mayor comportamiento de endurecimiento por deformación que aumenta con la creciente velocidad de línea (índice de alargamiento). Además, la importancia del componente de masa molecular alto en el potenciamiento del comportamiento de endurecimiento por deformación también se mostró claramente en C. Gabriel y H. Munstedt, *J. Rheo.*, mayo/junio (2003) citado en la presente memoria, que podría fácilmente explicar las diferencias observadas dentro de la serie experimental aquí.

Ejemplo 14*Capacidad de descenso*

La máxima velocidad de línea alcanzable con cada resina se muestra en la Fig. 14 como una función de la baja viscosidad de cizalleo a 0,03 1/s de frecuencia, obtenida de los datos de barrido de frecuencia dinámica a 190 °C. Se observa una tendencia aproximada de velocidad de línea máxima decreciente lograda con baja viscosidad de cizalleo creciente. Obsérvese que 54,86 m/min era la máxima capacidad de velocidad de línea y por ello la falla del descenso es mayor que aquel valor. Aunque esta tendencia particular no se particularmente fuerte, se ha observado incremento en la capacidad de descenso con viscosidad de cizalleo decreciente. Véase: N. Toft y M. Rigdahl, "Extrusion Coating with Metallocene-Catalysed Polyethylenes", Int. Poly. Proc., XVII(3), 244-253 (2002); que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad. La respuesta de PE4517 es diferente de aquella de las resinas preparadas en conformidad con la presente invención, según lo que se indica en la Fig. 14.

Tabla 1. Condiciones utilizadas para producir las soluciones catalizadoras para la preparación de las resinas de la presente invención.

| ID de Resina | Metaloceno de producción con Mw alto No. 1 | Cantidad (gramos) | Disolvente | Cantidad (gramos) | Cantidad (gramos) | Pretratamiento | | | Metaloceno de producción con Mw bajo No. 2 | Cantidad (gramos) | Disolvente | Cantidad (gramos) | Pretratamiento | | |
|--------------|--|-------------------|------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--|-------------------|------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | | | Alquilo de metal | Cantidad (gramos) | 1-Hexeno (gramos) | | | | | Alquilo de metal | Cantidad (gramos) | 1-Hexeno (gramos) |
| SC-1 | 1 | 3175 | Tolueno | 2,05 | 3175 | 93% en peso TEA | 33,4 | 0 | - | | | | | | |
| SC-2 | 1 | 3100 | Tolueno | 2 | 3100 | 93% en peso de TEA | 34 | 0 | - | | | | | | |
| SC-3 | 1 | 3175 | Tolueno | 2,05 | 3175 | 93% en peso de TEA | 33,4 | 0 | - | | | | | | |
| SC-4 | 1 | 2432 | heptano | 1,0 | 2432 | 93% en peso de TEA | 20,9 | 103 | - | | | | | | |
| SC-5 | 1 | 2432 | heptano | 1,0 | 2432 | 93% en peso de TEA | 20,9 | 103 | - | | | | | | |
| DC-A-1 | 1 | 3146 | Tolueno | 1,029 | 3146 | 93% en peso de TEA | 17 | 0 | 2 | 0,25 | Tolueno | 3163 | 0 | 0 | 0 |
| DC-A-2 | 1 | 3146 | Tolueno | 1,029 | 3146 | 93% en peso de TEA | 17 | 0 | 2 | 0,25 | Tolueno | 3163 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---|-------|---------|------|--------------------|------|-----|---|------|---------|------|---|---|---|
| DC-A-3 | 1 | 1,015 | Tolueno | 2421 | 93% en peso de TEA | 17 | 0 | 2 | 1,01 | Tolueno | 3193 | 0 | 0 | 0 |
| DC-B-1 | 3 | 1,02 | Tolueno | 2461 | 93% en peso de TEA | 12,5 | 110 | 2 | 1,02 | Tolueno | 3003 | 0 | 0 | 0 |
| DC-B-2 | 3 | 1,02 | Tolueno | 2461 | 93% en peso de TEA | 12,5 | 110 | 2 | 1,02 | Tolueno | 3003 | 0 | 0 | 0 |
| DC-B-3 | 3 | 1,02 | Tolueno | 2461 | 93% en peso de TEA | 12,5 | 110 | 2 | 1,02 | Tolueno | 3003 | 0 | 0 | 0 |
| DC-C-1 | 4 | 2,00 | heptano | 1817 | 93% en peso de TEA | 33,4 | 140 | 2 | 1,03 | Heptano | 2285 | 0 | 0 | 0 |
| DC-C-2 | 4 | 2,00 | heptano | 1817 | 93% en peso de TEA | 33,4 | 140 | 2 | 1,03 | Heptano | 2285 | 0 | 0 | 0 |

Metaloceno 1 es *rac*-C₂H₄(η⁵-Ind)₂ZrCl₂

Metaloceno 2 es *rac*-Me₂Si(η⁵-n-PrCp)₂ZrCl₂

Metaloceno 3 es *rac*-Me₂Si(η⁵-Ind)₂ZrCl₂

Metaloceno 4 es Me(octil)Si(η⁵-Flu)₂ZrCl₂

Tabla 2. Ejemplos no restrictivos de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultante.

| ID de resina | PE4517 | SC-1 | SC-2 | SC-3 | SC-4 | SC-5 | DC-A-1 | DC-A-2 | DC-A-3 | DC-B-1 | DC-B-2 | DC-B-3 | DC-C-1 | DC-C-2 |
|---|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ensayo No. | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| Sistema catalizador | HP-LDPE comercial | Único | Único | Único | Único | Único | Dual- A | Dual- A | Dual- A | Dual- B | Dual- B | Dual- B | Dual- C | Dual- C |
| Densidad (g/cm ³) | 0,923 | 0,934 | 0,924 | 0,924 | 0,918 | 0,918 | 0,925 | 0,925 | 0,925 | 0,926 | 0,923 | 0,923 | 0,925 | 0,922 |
| MI (g/10 min) | 5,1 | 3,8 | 4,6 | 5,0 | 7,3 | 9,1 | 6,6 | 14,0 | 23,1 | 8,3 | 16,7 | 25,5 | 5,5 | 12,3 |
| Metaloceno | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 + 2 | 1 + 2 | 1 + 2 | 3 + 2 | 3 + 2 | 3 + 2 | 4 + 2 | 4 + 2 |
| Ácido sólido | | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA | FSA |
| Pretratamiento | AlR ₃ (Al:Zr) | TEA(15) | TEA(15) | TEA(15) | TEA(16) | TEA(16) | EA(17)/ninguno | EA(17)/ninguno | EA(17)/ninguno | EA(12)/ninguno | EA(12)/ninguno | EA(12)/ninguno | EA(17)/ninguno | EA(17)/ninguno |
| | Olefina (Ole:Al) | Tolueno | Tolueno | Tolueno | -hexeno | -hexeno | ninguno/ninguno | ninguno/ninguno | ninguno/ninguno | 1-exeno/ninguno | 1-exeno/ninguno | 1-exeno/ninguno | 1-exeno/ninguno | 1-exeno/ninguno |
| Concentración de metaloceno en la mezcla de reactor (ppm) | | 0,40 | 0,40 | 0,41 | 0,58 | 0,54 | ,40+,18 | ,30+,19 | ,27+,19 | ,25+,24 | ,27+,24 | ,21+,25 | ,92+,27 | ,76+,27 |
| Tiempo de residencia en Autoclave (min) | | | | | 5,52 | 5,51 | | | | | | | 14,55 | 15,13 |
| Catalizador | Tipo | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA | TEA |
| | (ppm) | 10,86 | 11,31 | 11,12 | 21,74 | 21,70 | 12,39 | 12,32 | 12,37 | 11,63 | 12,08 | 12,11 | 13,13 | 13,07 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|---------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temp Rx (°F) | 194,8 | 194,9 | 194,9 | 175,3 | 175,5 | 187,0 | 186,9 | 186,9 | 186,9 | 185,0 | 185,3 | 185,1 | 175,2 | 175,1 |
| Etileno (mol %) | 14,36 | 14,01 | 14,11 | 14,35 | 14,17 | 14,14 | 13,83 | 13,83 | 13,27 | 14,47 | 14,26 | 14,02 | 13,61 | 13,73 |
| 1-Hexeno (mol %) | 2,38 | 3,45 | 3,45 | 1,94 | 2,29 | 2,22 | 2,31 | 2,31 | 2,37 | 2,69 | 3,38 | 3,30 | 1,40 | 1,51 |
| C6=/C2= relación en moles | 0,17 | 0,25 | 0,24 | 0,14 | 0,16 | 0,16 | 0,17 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,24 | 0,24 | 0,10 | 0,11 |
| H ₂ (FRC) | 23 | 3 | 3,5 | ,002 % en mol | ,012 % en mol | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C2= velocidad de alimentación (libras/hora) | | | | 29,92 | 29,88 | 29,11 | 29,09 | 29,09 | 29,09 | 26,42 | 28,14 | 28,87 | 30,04 | 30,01 |
| velocidad de alimentación de 1-Hexeno (libras/hora) | 2,64 | 4,38 | 4,36 | 6,36 | 7,16 | 5,05 | 5,26 | 5,34 | 5,34 | 5,31 | 5,90 | 6,23 | 4,61 | 5,01 |
| Velocidad de alimentación total iC4 (libras/hora) | | | | 56,55 | 56,79 | 55,06 | 54,91 | 54,99 | 54,99 | 55,08 | 56,17 | 56,29 | 56,69 | 56,56 |
| Velocidad de alimentación de C4H6 (libras/hora) | | | | 0,43 | 0,22 | | | | | | | | | |
| Concentración de sólidos % en peso | | | | 27,60 | 25,50 | 29,40 | 29,20 | 30,50 | 30,50 | 29,60 | 28,80 | 28,60 | 28,00 | 29,60 |
| Nivel de sólidos extracción de producto % en volumen | | | | 68,07 | 72,33 | 57,83 | 56,53 | 55,52 | 55,52 | 62,50 | 80,00 | 77,50 | 51,25 | 59,58 |

Tabla 3. Ejemplos no restrictivos de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultante.

| Corrida No. | Cat A | Cat B | Cat.A Peso (mg) | Cat.B Peso (mg) | CTSO | soporte Peso (mg) | cat. (ml) | Ethyene (psig) | Tiempo (min) | Temp (C) | Comonomero Tipo | Comonomero Wt(g) | PE sólido (g) | Productividad (g/g) | Actividad (g/g/hora) | Actividad soporte (g/g/hora) | MI g/10 min | HLM g/10 min | HLM/MI | densidad g/cc | w Kg/m ³ | Mn Kg/m ³ | Mw/Mn |
|-------------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|------|-------------------------|--------------|-------------------|-----------------|-------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------|--------|------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| 1 | 1 | 2 | 0,1 | 0,4 | FSA | 100 | TEA (1) | 450 | 30 | 80 | C6 | 35 | 127 | 253720 | 507440 | 2537 | 0,28 | 13 | 46 | 0,9142 | 196,4 | 21,2 | 9,254 |
| 2 | 1 | 2 | 0,03 | 0,2 | FSA | 200 | TEA (1) | 550 | 30 | 90 | C6 | 25 | 199 | 863391 | 172678 | 1985 | 18,9 | 487 | 24 | 0,9244 | 80,94 | 15,6 | 5,195 |
| 3 | 3 | 2 | 0,3 | 0,5 | FSA | 100 | TEA (1) | 450 | 30 | 80 | C6 | 50 | 338 | 423100 | 846200 | 6769,6 | 19,4 | 267 | 14 | 0,9337 | 49,1 | 17,1 | 2,877 |
| 4 | 3 | 2 | 0,75 | 0,5 | FSA | 100 | TEA (1) | 450 | 30 | 80 | C6 | 50 | 220 | 175816 | 351632 | 4395 | 0,87 | 38 | 44 | 0,9284 | 104,8 | 25,5 | 4,114 |
| 5 | 4 | 5 | 0,3 | 1 | FSA | 100 | TEA (1) | 550 | 30 | 90 | C6 | 20 | 414 | 318769 | 637538 | 8288 | 1,92 | 40 | 21 | 0,9464 | | | |
| 6 | 4 | 5 | 0,5 | 1 | FSA | 100 | TEA (1) | 550 | 30 | 90 | C6 | 20 | 288 | 191753 | 383506 | 5752 | 0,77 | 24 | 31 | 0,9447 | | | |
| 7 | 6 | 2 | 0,3 | 0,1 | FSA | 200 | TEA (1) | 550 | 30 | 90 | C6 | 10 | 213 | 532225 | 106445 | 2128 | 10,2 | 276 | 27 | | | | |
| 8 | 6 | 2 | 1,2 | 0,1 | FSA | 200 | TEA (1) | 550 | 30 | 90 | C6 | 10 | 169 | 129761 | 259523 | 1686 | 0,26 | 46 | 180 | | | | |
| 9 | 7 | 2 | 0,125 | 0,2 | FSA | 100 | TEA (1) | 450 | 30 | 80 | C6 | 50 | 266 | 818400 | 163680 | 5319 | 4,17 | 120 | 29 | 0,9309 | 95,63 | 19 | 5,045 |
| 10 | 7 | 2 | 0,125 | 0,32 | FSA | 100 | TEA (1) | 450 | 30 | 80 | C6 | 50 | 390 | 875280 | 175056 | 7790 | 17,3 | 345 | 20 | 0,9318 | 67,51 | 17,7 | 3,806 |
| 11 | 7 | 8 | 0,1 | 2 | FSA | 200 | TEA (1) | 550 | 30 | 90 | C6 | 20 | 236 | 112290 | 224580 | 2358 | 0,13 | 37 | 278 | | | | |
| 12 | 7 | 8 | 0,3 | 1,2 | FSA | 200 | TEA (1) | 450 | 30 | 80 | C6 | 50 | 331 | 220373 | 440746 | 3305 | 0 | 0 | | 0,9479 | 246,2 | 77,7 | 3,167 |
| 13 | 4 | 8 | 0,06 | 2 | FSA | 200 | TIBA (1) | 400 | 30 | 90 | C6 | 20 | 67,53 | | 65562 | 675,3 | 0,1 | 46 | 316 | 0,94 | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|---|------|---|-----|-----|-------------|-----|----|----|----|----|----|--------|------|-----|-----|-----|--------|
| 14 | 4 | 8 | 0,03 | 1 | FSA | 200 | TIBA (1) | 400 | 30 | 90 | C6 | 20 | 89 | 178000 | 0,89 | 1,3 | 142 | 111 | 0,9401 |
|----|---|---|------|---|-----|-----|-------------|-----|----|----|----|----|----|--------|------|-----|-----|-----|--------|

Catalizador 1 es *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂

Catalizador 2 es *rac*-Me₂Si(3-*n*-PrCp)₂ZrCl₂

Catalizador 3 es *rac*-C₂H₄(2-MeInd)₂ZrCl₂

Catalizador 4 es *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂

Catalizador 5 es Me₂Si(Me₄Cp)₂ZrCl₂

Catalizador 6 es Me(Ph)Si(Flu)₂ZrCl₂

Catalizador 7 es *rac*-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂

Catalizador 8 es Me₂SiCp₂ZrCl₂

FSA es óxido de silicio/óxido de aluminio fluorado Davison MS 13-110; activado a 950 F.

C6 es 1-hexeno

Tabla 4. Comparación de estrechamiento como una función de velocidad de línea y velocidad de línea máxima.

| Resina ID | Estrechamiento @ 300 pie/min | Estrechamiento @ 500 pie/min | Estrechamiento @ 700 pie/min | Estrechamiento @ 900 pie/min | Máxima Velocidad lineal |
|------------------|---|---|---|---|------------------------------------|
| | (Pulgada/lado) | (Pulgada/lado) | (Pulgada/lado) | (Pulgada/lado) | (pie/min) |
| PE4517 | 2,72 | 2,25 | 2,25 | 2,10 | 1800 |
| SC-1 | 5,19 | 5,31 | - | - | 500 |
| SC-2 | 5,25 | 5,34 | 5,38 | - | 700 |
| SC-3 | 5,69 | 5,81 | 5,88 | - | 700 |
| SC-4 | 5,00 | 4,94 | - | - | 1150 |
| SC-5 | 5,60 | 5,57 | 5,93 | 5,63 | 1750 |
| DC-A-1 | 5,00 | 5,06 | 4,93 | 4,84 | 1000 |
| DC-A-2 | 6,43 | 6,50 | 6,25 | 6,19 | 1800 |
| DC-A-3 | 7,38 | 7,94 | 7,81 | 8,00 | 1800 |
| DC-B-1 | 4,38 | 4,25 | 4,06 | 3,89 | 1200 |
| DC-B-2 | 5,31 | 5,09 | 4,56 | 4,50 | 1800 |
| DC-B-3 | 6,44 | 6,31 | 6,13 | 5,75 | 1800 |
| DC-C-1 | 2,80 | 2,70 | - | - | 600 |
| DC-C-2 | 3,69 | 3,47 | 3,38 | 3,28 | 1000 |

Tabla 5. Datos de peso molecular absoluto de SEC-MALS que muestran peso molecular promedio en peso (M_w), peso molecular promedio en número (M_n), polidispersidad (M_w/M_n) y peso molecular promedio z (M_z).

| ID de Resina | M_w | M_n | M_w/M_n | M_z |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | <i>(kg/mol)</i> | <i>(kg/mol)</i> | | <i>(kg/mol)</i> |
| PE4517 | 286 | 14 | 20 | 2047 |
| SC-1 | 121 | 16 | 8 | 628 |
| SC-2 | 108 | 25 | 4 | 505 |
| SC-3 | - | - | - | - |
| SC-4 | 93 | 16 | 6 | 422 |
| SC-5 | 90 | 16 | 6 | 391 |
| DC-A-1 | 112 | 16 | 7 | 657 |
| DC-A-2 | 85 | 16 | 5 | 517 |
| DC-A-3 | - | - | - | - |
| DC-B-1 | 123 | 14 | 9 | 860 |
| DC-B-2 | 101 | 15 | 7 | 797 |
| DC-B-3 | 87 | 15 | 6 | 712 |
| DC-C-1 | 112 | 16 | 7 | 903 |
| DC-C-2 | 92 | 17 | 5 | 780 |

5

Tabla 6. Características reológicas que muestran $\text{Eta}(0)$, la viscosidad de cizalleo cero; Tau Eta , el tiempo de relajación de fundido característico; 'a', el parámetro de amplitud; RSP, el parámetro de cizalleo recuperable; y E_a , la Energía de Activación de Flujo.

| ID de resina | $\text{Eta}(0)$ | Tau Eta | 'a' | RSP*1000 | E_a |
|---------------|-----------------|------------------|--------------|------------|-------------|
| | (Pa.s) | (s) | | | (kJ/mol) |
| PE4517 | 3,30E+03 | 666E-02 | 0,392 | 103 | 54,2 |
| SC-1 | 7,92E+03 | 3,71E-02 | 0,249 | 198 | - |
| SC-2 | 3,52E+03 | 8,32E-03 | 0,285 | 110 | 39,9 |
| SC-3 | 2,94E+03 | 7,12E-03 | 0,294 | 99 | 38,5 |
| SC-4 | 1,97E+03 | 4,11E-03 | 0,286 | 90 | - |
| SC-5 | 1,53E+03 | 5,23E-03 | 0,323 | 71 | - |
| DC-A-1 | 3,59E+03 | 2,03E-02 | 0,278 | 144 | 41,2 |
| DC-A-2 | 1,18E+03 | 8,43E-03 | 0,334 | 76 | - |
| DC-A-3 | 6,18E+02 | 4,64E-03 | 0,367 | 47 | - |
| DC-B-1 | 1,10E+04 | 3,69E-02 | 0,174 | 296 | 40,9 |
| DC-B-2 | 2,28E+03 | 1,10E-02 | 0,221 | 185 | - |
| DC-B-3 | 1,07E+03 | 6,40E-03 | 0,254 | 131 | - |
| DC-C-1 | 1,32E+09 | 2,03E-04 | 0,033 | 492 | - |
| DC-C-2 | 1,59E+06 | 1,46E-06 | 0,046 | 393 | - |

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde:

5 a) el primer compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

donde M^1 es Ti, Zr, o Hf;

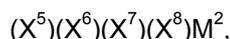
15 donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^1) y el otro extremo de la que está unido a (X^2) ; y

20 donde (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el segundo compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^2 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

30 donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^5) y (X^6) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^5) y el otro extremo de la que está unido a (X^6) ; y

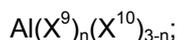
35 donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

40 donde (X^7) ; (X^8) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un

grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

5 c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente.

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



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

3. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente, donde:

15 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, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

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

4. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde:

a) el primer compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o



25 donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

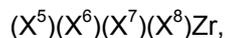
donde M^1 es Zr o Hf;

30 donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente que es $>\text{CR}^1_2$, $>\text{SiR}^1_2$, o $-\text{CR}^1_2\text{CR}^1_{2-}$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

donde cualquier sustituyente en (X^1) , (X^2) , o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

35 donde (X^3) y (X^4) son independientemente alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y

b) el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

40 donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente que es $>\text{CR}^2_2$, $>\text{SiR}^2_2$, o $-\text{CR}^2_2\text{CR}^2_{2-}$, donde R^2 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal,

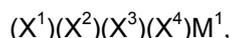
ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

5 donde cualquier sustituyente en (X^5), (X^6), o R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

donde (X^7) y (X^8) son independientemente un alcóxido, arilóxido, o amida que poseen de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruo.

10 5. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el primer compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^1 es Zr o Hf;

donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido o no sustituido;

15 donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente que es $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_{2-}$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; haluro; o hidrógeno;

20 donde cualquier sustituyente en (X^1), (X^2), o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

donde (X^3) y (X^4) son independientemente un alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruo.

6. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el primer compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



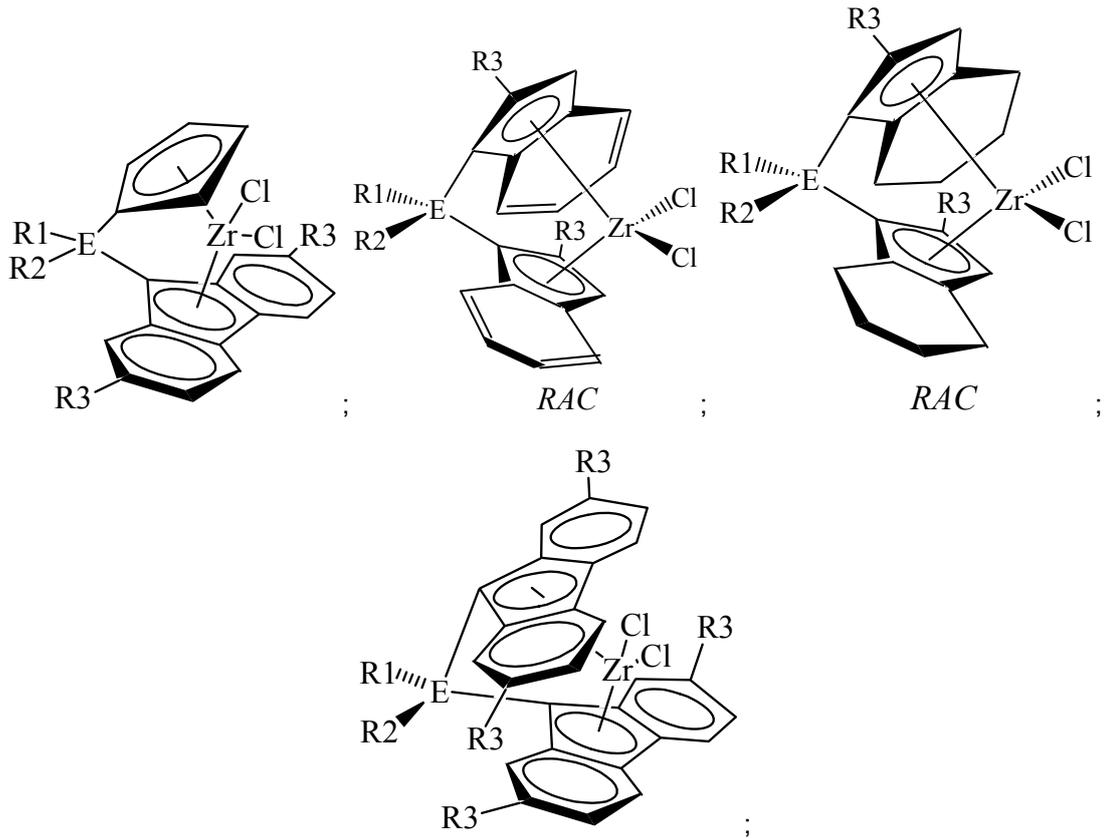
donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido o no sustituido;

30 donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente que es $>CR^1_2$, $>SiR^1_2$, o $-CR^1_2CR^1_{2-}$, donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

donde cualquier sustituyente en (X^1), (X^2), o R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

35 donde (X^3) y (X^4) son independientemente un alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruo.

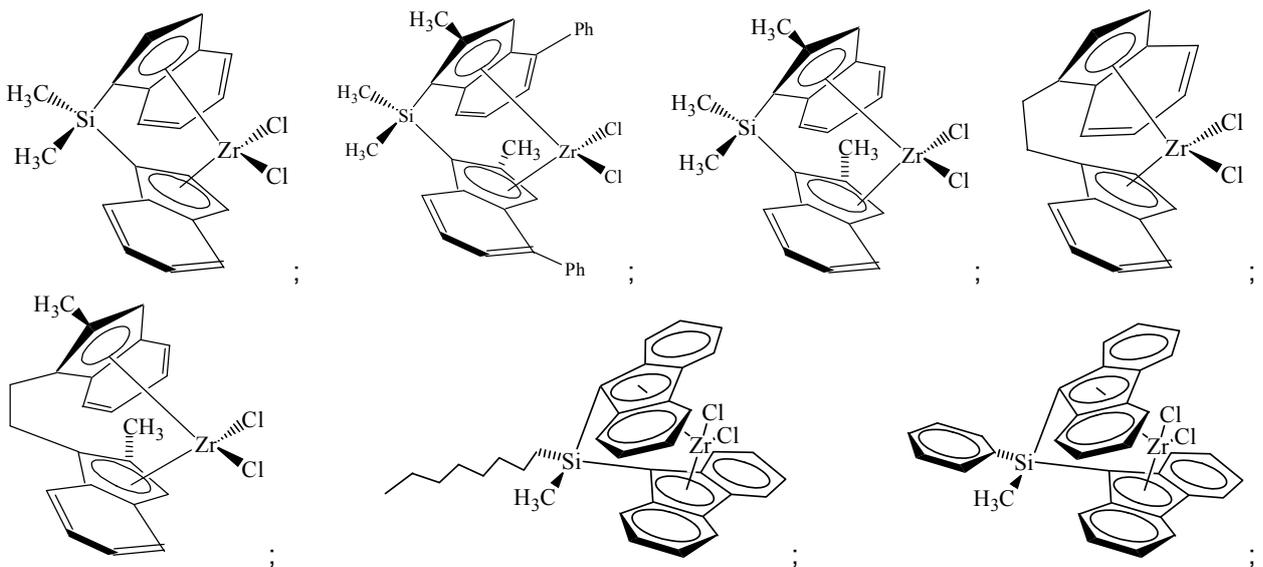
7. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el primer compuesto de metalloceno es un compuesto de la siguiente fórmula:



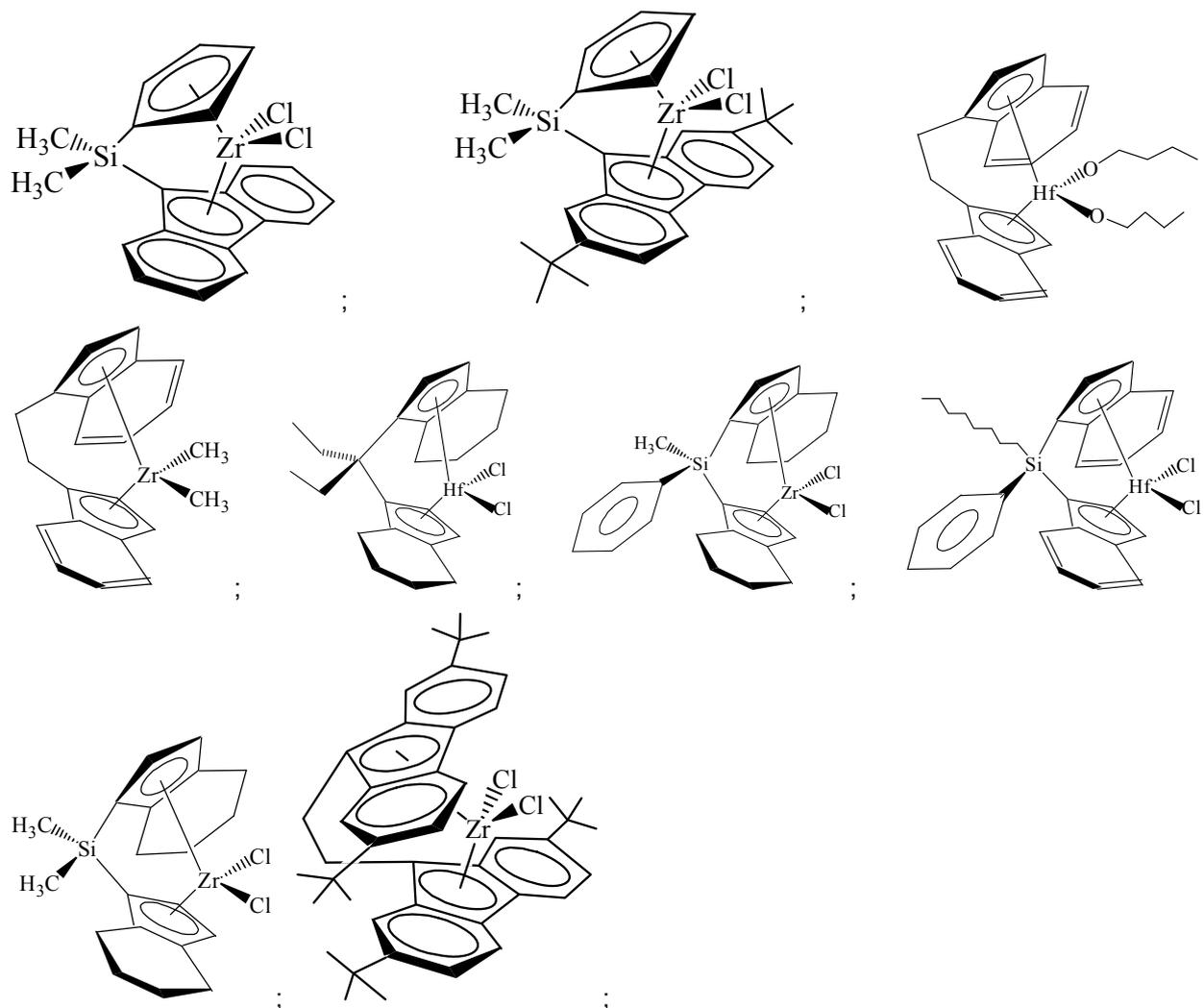
o cualquier combinación de los mismos;

5 donde E es C, Si, Ge, o Sn; y donde R1, R2, y R3, en cada caso, es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

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



10



5 o cualquier combinación de los mismos.

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

dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hex-5-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;

10 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-il)hex-5-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(^tBu₂)]ZrCl₂;

dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -fluoren-9-il)hept-6-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;

15 dicloruro de 2-(η^5 -ciclopentadienil)-2-(η^5 -2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-il)hept-6-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)CCH₃(CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(^tBu₂)]ZrCl₂;

dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₉)]ZrCl₂;

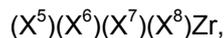
dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*tert*-butil fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-eno zirconio(IV), [(η^5 -C₅H₄)C(C₆H₅)(CH₂CH₂CH=CH₂)(η^5 -9-C₁₃H₇-2,7-(^tBu₂)]ZrCl₂;

dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -fluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno zirconio(IV), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;

dicloruro de 1-(η^5 -ciclopentadienil)-1-(η^5 -2,7-di-*tert*-butilfluoren-9-il)-1-fenilhex-5-eno zirconio(IV), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$;

5 o cualquier combinación de los mismos.

10. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

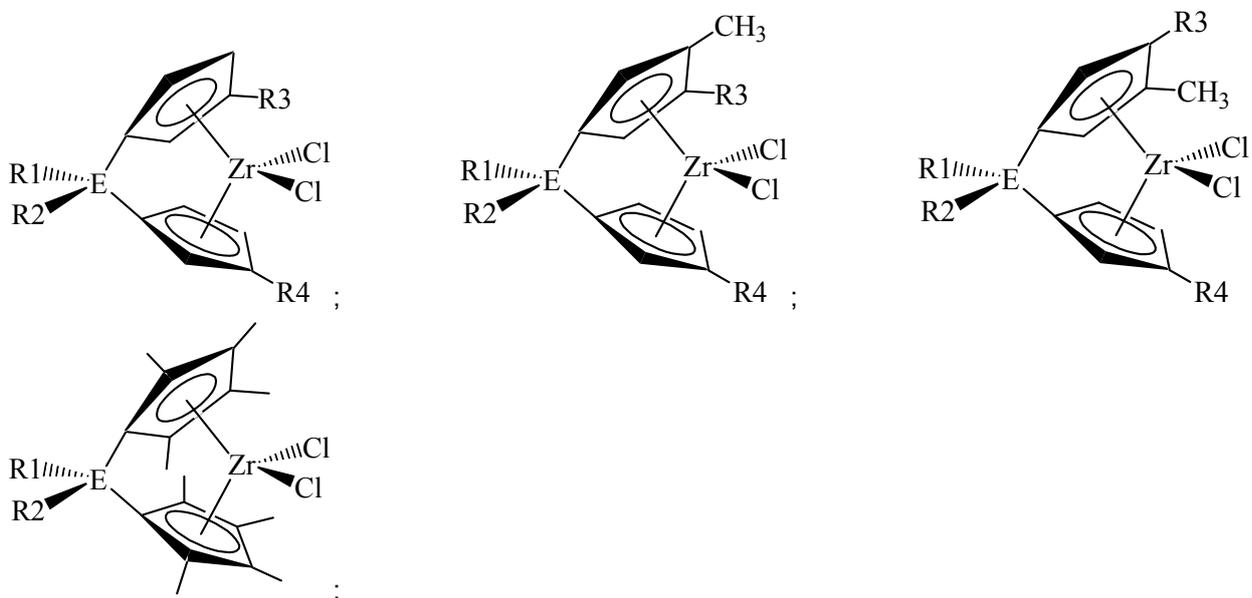
10 donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente que es $>\text{CR}^2$, $>\text{SiR}^2$, o $-\text{CR}^2\text{CR}^2-$, donde R^2 en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido, o no sustituido, lineal, ramificado, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

15 donde cualquier sustituyente en (X^5), (X^6), o R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, cualquiera de los que poseen de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno; y

donde (X^7) y (X^8) son independientemente un alcóxido o arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro.

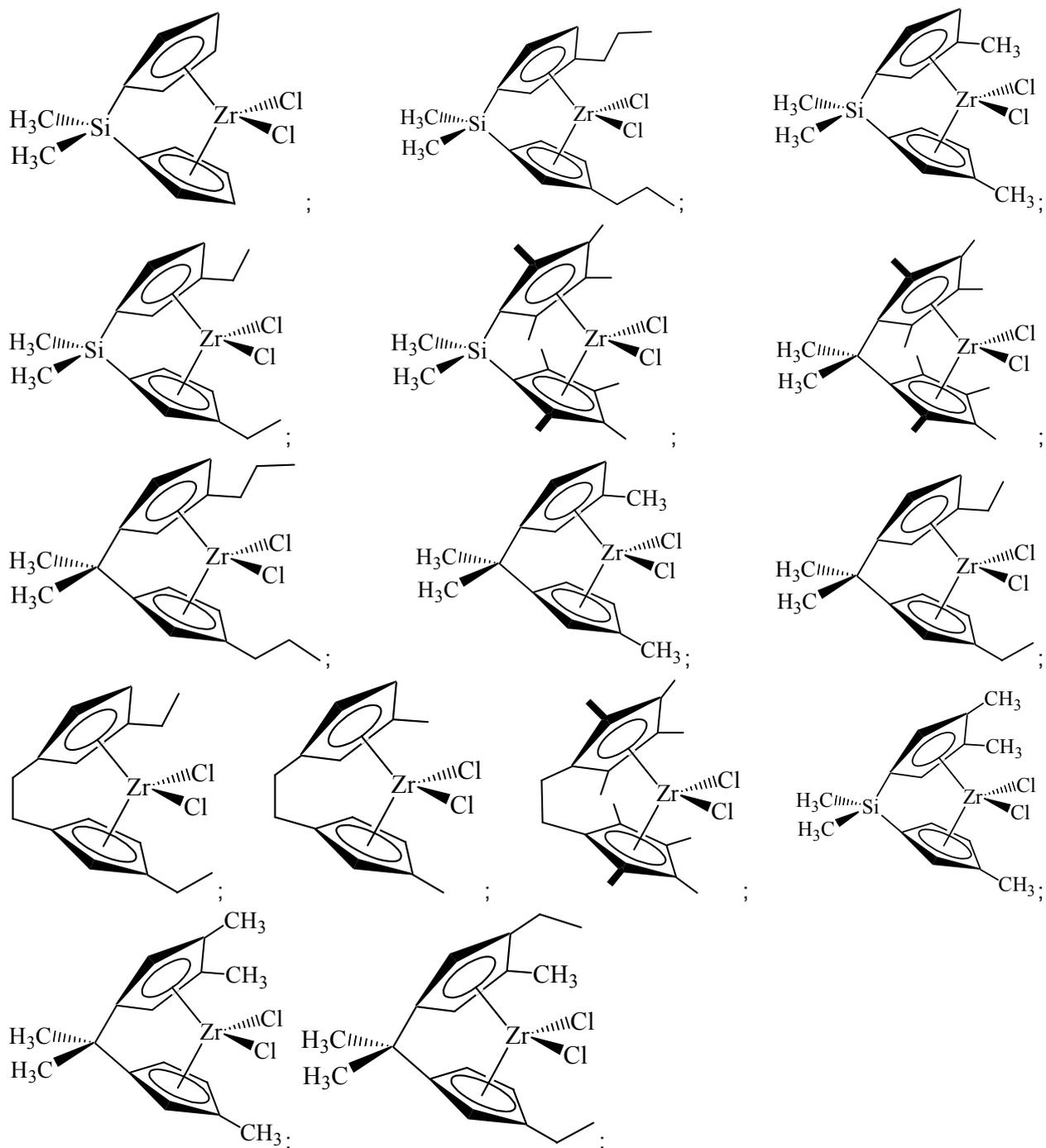
20 11. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el segundo compuesto de metalloceno es un compuesto de la siguiente fórmula:



o cualquier combinación de los mismos;

25 donde E es C, Si, Ge, o Sn; y donde R1, R2, R3, y R4, en cada caso, es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono.

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



o cualquier combinación de los mismos.

13. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde:

a) el primer compuesto de metalloceno es $rac-C_2H_4(\eta^5-Ind)_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(\eta^5-Ind)_2ZrCl_2$, $Me(octil)Si(\eta^5-Flu)_2ZrCl_2$, $rac-Me_2Si(\eta^5-2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$, $rac-C_2H_4(\eta^5-2-MeInd)_2ZrCl_2$, $Me(Ph)Si(\eta^5-Flu)_2ZrCl_2$, o cualquier combinación de los mismos;

10

b) el segundo compuesto de metalloceno es $rac-Me_2Si(\eta^5-3-n-PrCp)_2ZrCl_2$, $Me_2Si(\eta^5-Me_4Cp)_2ZrCl_2$, $Me_2Si(\eta^5-Cp)_2ZrCl_2$, o cualquier combinación de los mismos;

c) el óxido sólido tratado químicamente es óxido de aluminio fluorado, óxido de aluminio clorado, óxido de aluminio sulfatado, óxido de silicio y aluminio fluorado, o cualquier combinación de los mismos;

15 y

d) el compuesto de organoaluminio es trietilaluminio o triisobutilaluminio.

14. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el óxido sólido tratado químicamente es 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.

15. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el óxido sólido tratado químicamente comprende además un metal o ion metálico que es zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

16. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde el óxido sólido tratado químicamente comprende además un metal o ion metálico y es óxido de aluminio clorado impregnado con zinc, 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, o cualquier combinación de los mismos.

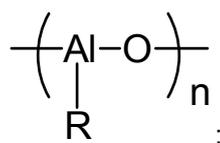
17. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde la relación en peso del compuesto de organoaluminio y el óxido sólido tratado químicamente es de 10:1 a 1:1,000.

18. 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.

19. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un aluminóxano, al menos un compuesto de organozinc, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

20. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto de aluminóxano, donde el aluminóxano comprende

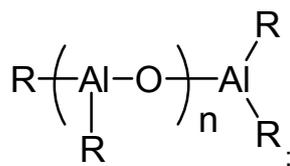
un aluminóxano cíclico que posee la fórmula:



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 10;

un aluminóxano lineal que posee 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 50;

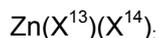
un aluminoxano jaula que posee la fórmula $R_{5m+\alpha}^t R_{m-\alpha}^b Al_{4m} O_{3m}$, donde m es 3 o 4 y α es $= n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$; donde $n_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^t representa un grupo terminal alquilo, y R^b representa un grupo alquilo puente; donde R es un alquilo lineal o ramificado que posee de 1 a 10 átomos de carbono; o

cualquier combinación de los mismos.

21. La composición catalizadora de la reivindicación 20, donde la relación molar de el aluminio en el aluminoxano y el primer compuesto de metalloceno y segundo compuesto de metalloceno combinados en la composición catalizadora es de 1:10 a 100.000:1.

22. La composición catalizadora de la reivindicación 20, donde el compuesto de aluminoxano es metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, o una combinación de los mismos.

23. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto de organozinc, donde el compuesto de organozinc posee la siguiente fórmula:



donde (X^{13}) es un hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{14}) es un hidrocarbilo, un alcóxido o un arilóxido que posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro;

24. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto de organozinc, donde el compuesto de organozinc es dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsililmetil)zinc, o cualquier combinación de los mismos.

25. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto de organoboro, donde el compuesto de organoboro es tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, 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, o una combinación de los mismos.

26. La composición catalizadora de la reivindicación 25, donde la relación molar del compuesto de organoboro y el primer compuesto de metalloceno y segundo compuesto de metalloceno combinados en la composición catalizadora es de 0,1:1 a 10:1.

27. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto iónico ionizante, donde el compuesto iónico ionizante es 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,

5 tetraquis(pentafluorofenil)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, tetrafluoroborato 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, o cualquier combinación de los mismos.

28. Una composición química en conformidad con la reivindicación 1 que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde:

a) el primer compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



35 donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

donde M^1 es Ti, Zr, o Hf;

40 donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

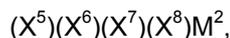
i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o

ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^1) y el otro extremo de la que está unido a (X^2) ; y

45 donde (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo

5 hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^2 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

10 donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^5) y (X^6) ; o

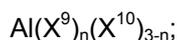
ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^5) y el otro extremo de la que está unido a (X^6) ; y

15 donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

20 donde (X^7) ; (X^8) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

25 c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente; y

d) el compuesto de organoaluminio posee la siguiente fórmula:



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

30 29. Un método para fabricar una composición catalizadora que comprende poner en contacto un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, donde:

a) el primer compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:

i) $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1,$

35 donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o

ii) $rac-(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1,$

40 donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

donde M^1 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

- 5 i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o
 ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^1) y el otro extremo de la que está unido a (X^2) ; y

10 donde (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el segundo compuesto de metaloceno es un *ansa*-metaloceno que posee la siguiente fórmula:



donde M^2 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

- 20 i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^5) y (X^6) ; o
 ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^5) y el otro extremo de la que está unido a (X^6) ; y

donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

25 donde (X^7) ; (X^8) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente; y

d) el compuesto de organoaluminio posee la siguiente fórmula:



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

30. Un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto al menos un tipo de monómero olefínico con una composición catalizadora en condiciones de polimerización, donde la composición catalizadora comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un

compuesto de organoaluminio, donde:

a) el primer compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



5 donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente un fluorenilo y un ciclopentadienilo, un fluorenilo y un indenilo, o dos fluorenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos; o



donde (X^1) y (X^2) son conjuntamente dos indenilos, cualquiera de los que puede ser sustituido, no sustituido, parcialmente saturado, o cualquier combinación de los mismos;

10 donde M^1 es Ti, Zr, o Hf;

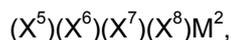
donde (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^1) y (X^2) ; o

15 ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^1) y el otro extremo de la que está unido a (X^2) ; y

20 donde (X^3) ; (X^4) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido, el indenilo sustituido, y el fluorenilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el segundo compuesto de metalloceno es un *ansa*-metalloceno que posee la siguiente fórmula:



25 donde M^2 es Ti, Zr, o Hf;

donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido;

donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo que es carbono, silicio, germanio, o estaño, unido a ambos (X^5) y (X^6) ; o

30 ii) dos átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de la que está unido a (X^5) y el otro extremo de la que está unido a (X^6) ; y

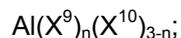
donde cuando (X^5) o (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido, el ciclopentadienilo sustituido está sustituido con hasta cuatro sustituyentes, además del grupo puente;

35 donde (X^7) ; (X^8) ; cada sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido; y cada sustituyente en el grupo puente sustituido es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, que posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

40

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión electrón atrayente; y

d) el compuesto de organoaluminio posee la siguiente fórmula:



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

31. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde al menos un óxido sólido es calcinado antes, durante o después de poner en contacto la fuente de anión electrón atrayente, y donde hay una ausencia sustancial de aluminos y boratos

10 32. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde hay una ausencia de aluminos cuando se utiliza un compuesto de organoaluminio del tipo AlR_3 .

33. Un artículo que comprende el polímero producido en conformidad con el método de la reivindicación 30, donde el artículo es un envase, un utensilio, una película, un producto de película, un tambor, un tanque de combustible, una tubería, una geomembrana, o un revestimiento.

15 34. El uso de una composición catalizadora según lo que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en una reacción de polimerización olefínica.

35. El uso de una composición química según lo que se define en la reivindicación 28 en una reacción de polimerización olefínica.

36. Un polímero producido mediante un método según lo que se define en la reivindicación 30.

FIGURA 1

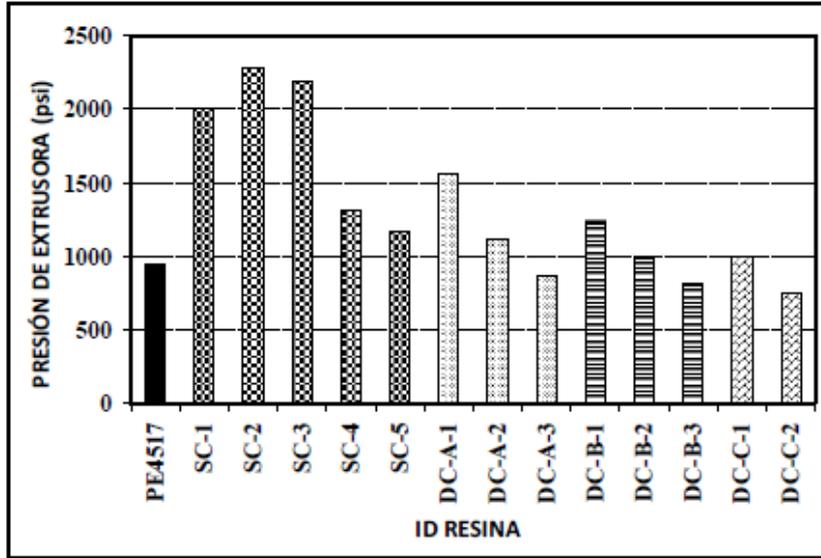


FIGURA 2

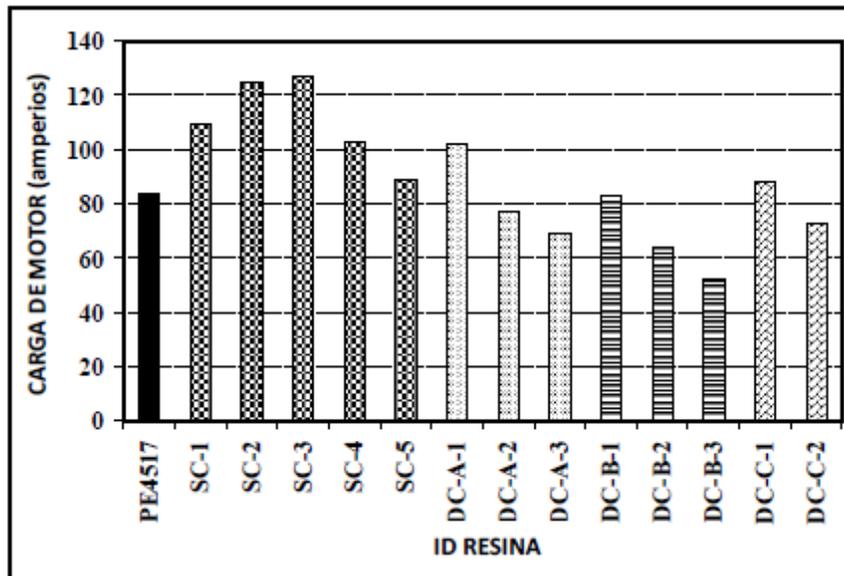


FIGURA 3

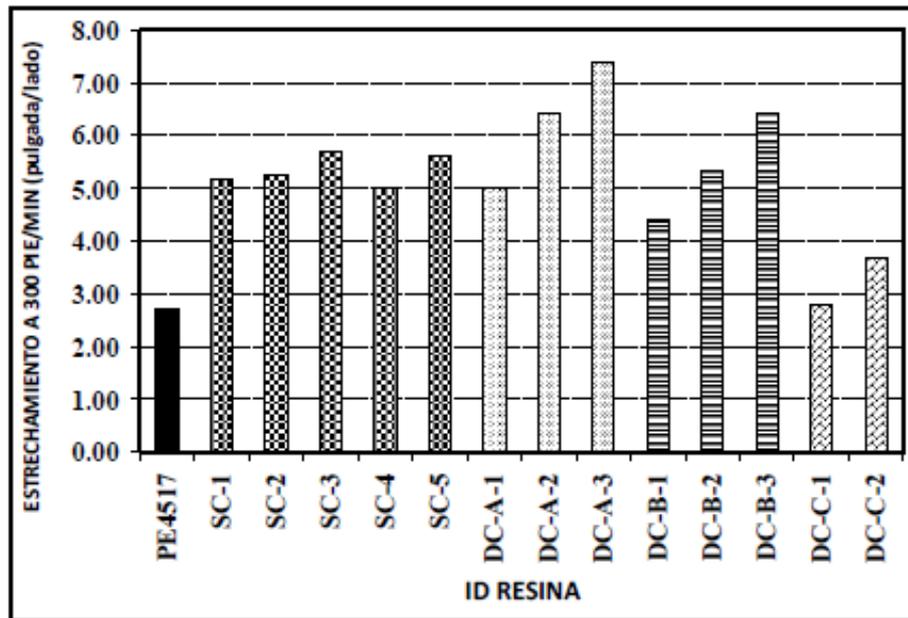


FIGURA 4

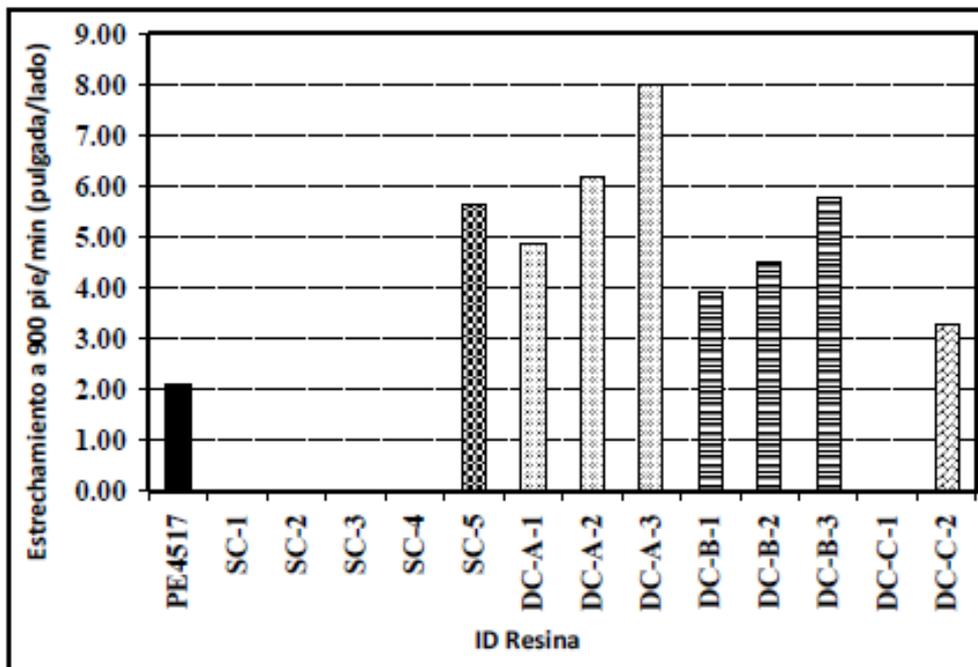


FIGURA 5

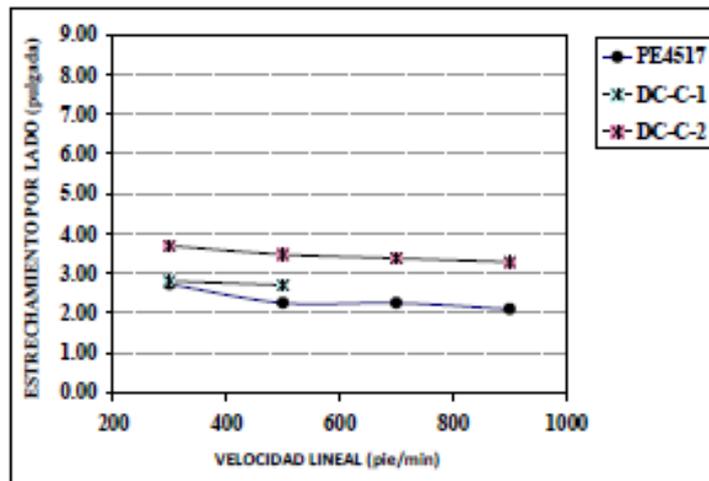
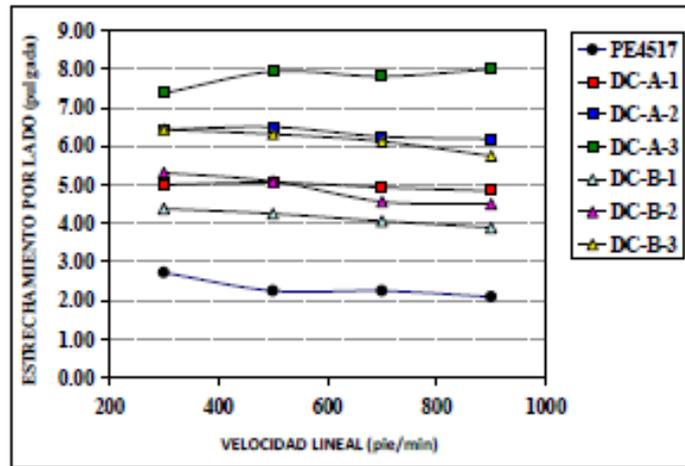
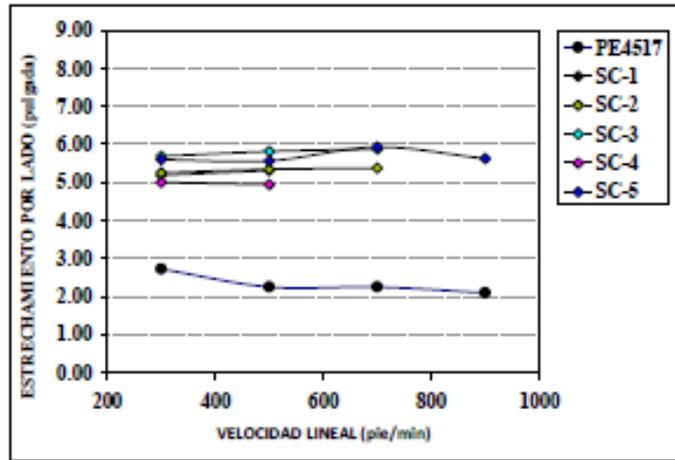


FIGURA 6

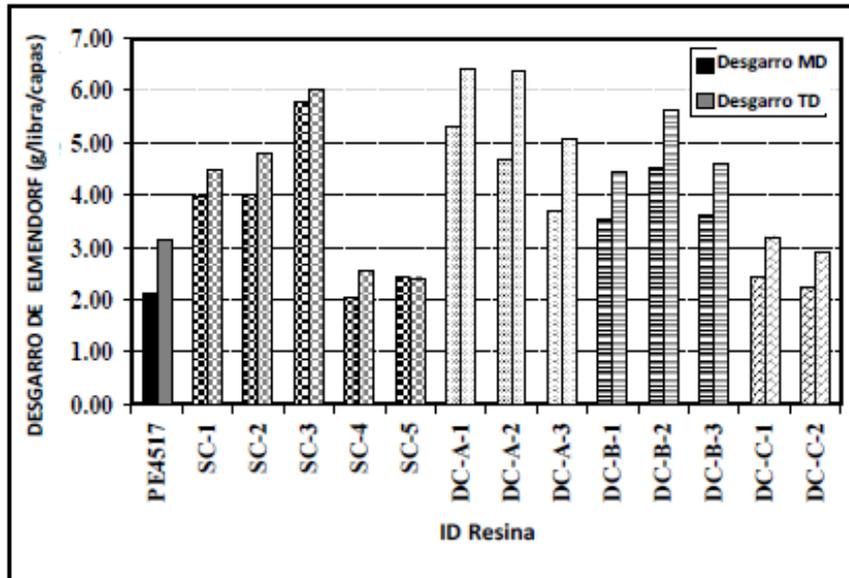


FIGURA 7

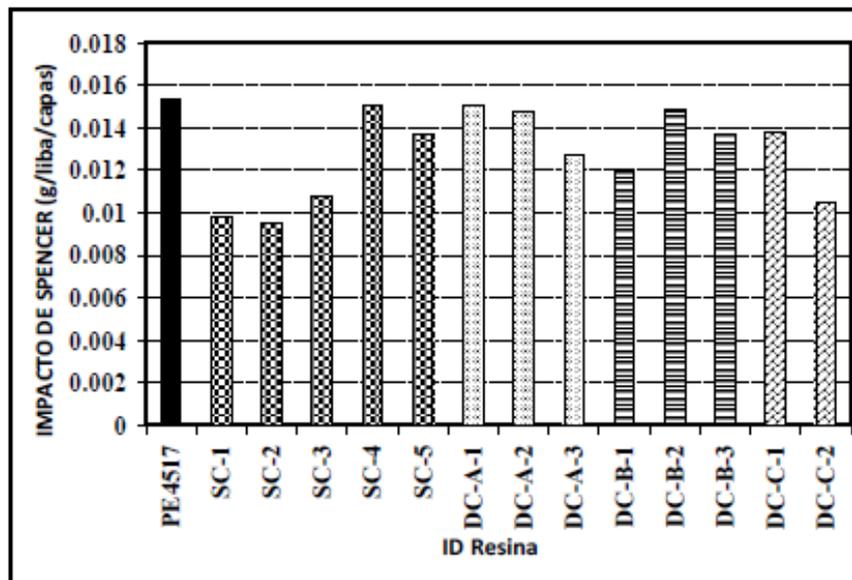


FIGURA 8

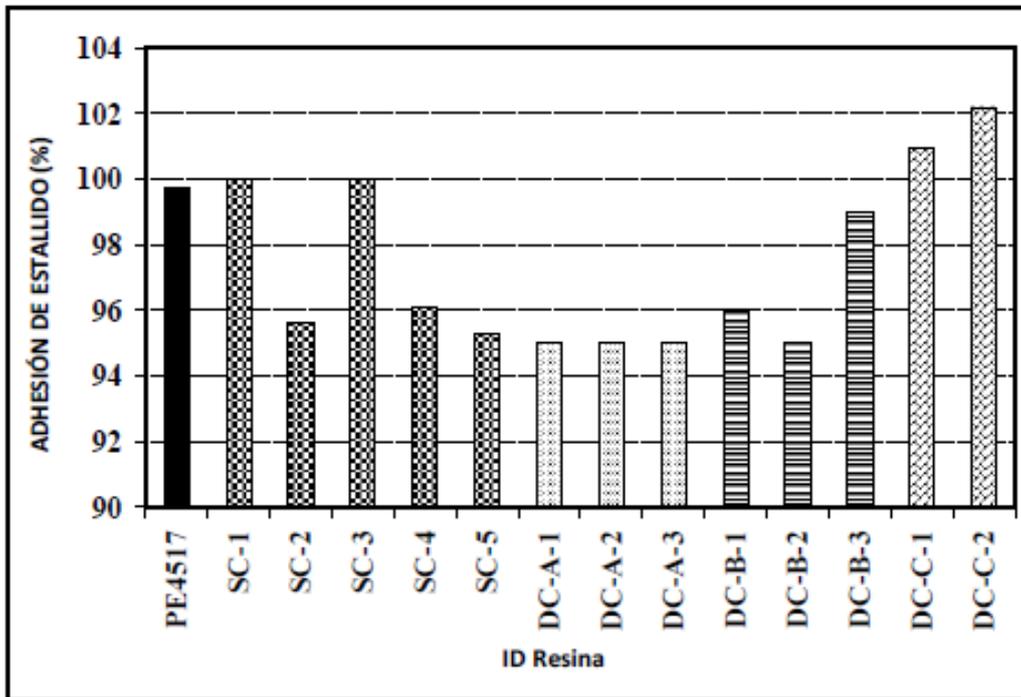


FIGURA 9

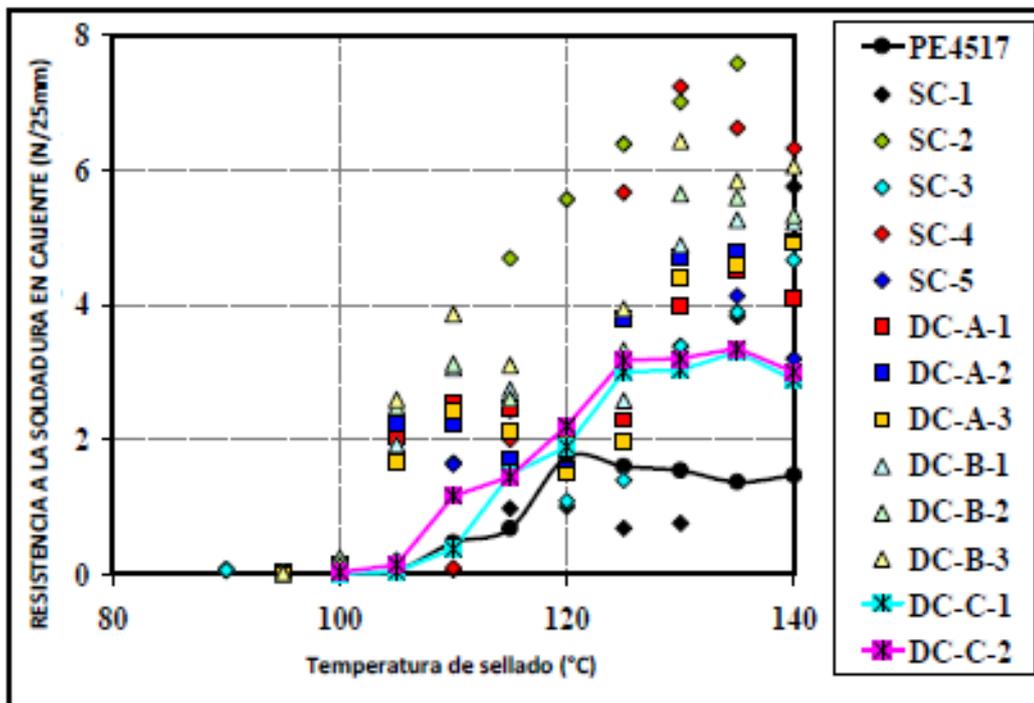


FIGURA 10

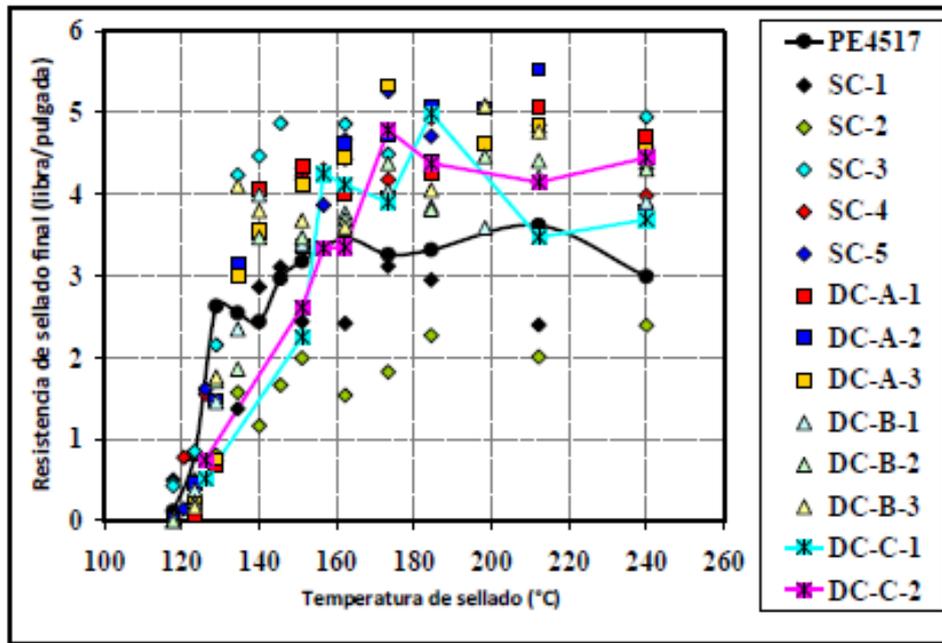


FIGURA 11 A

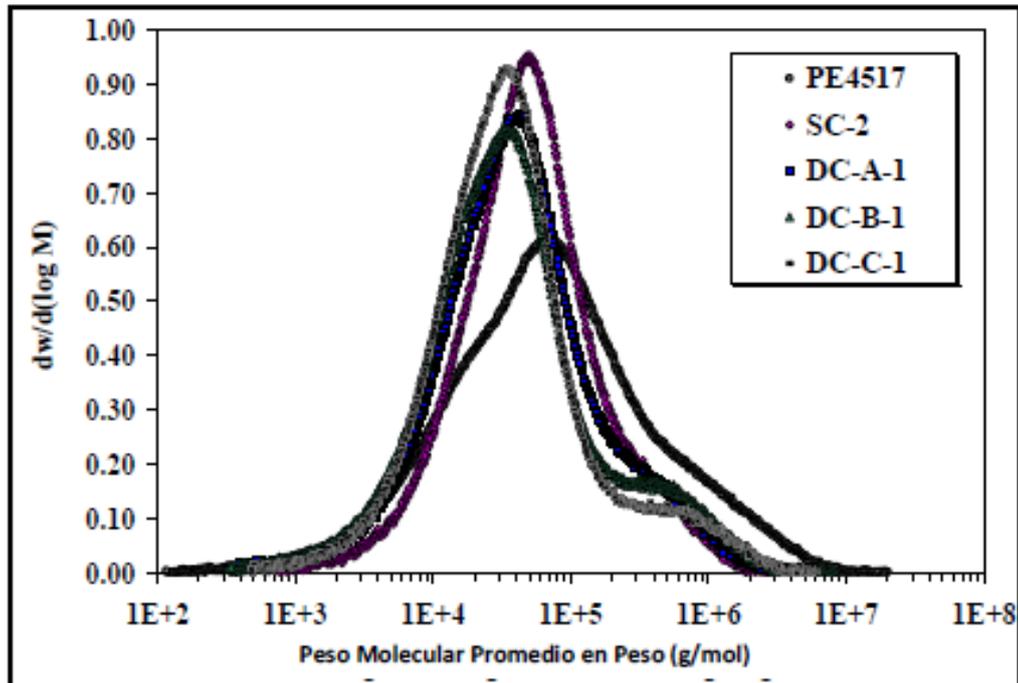


FIGURA 11 B

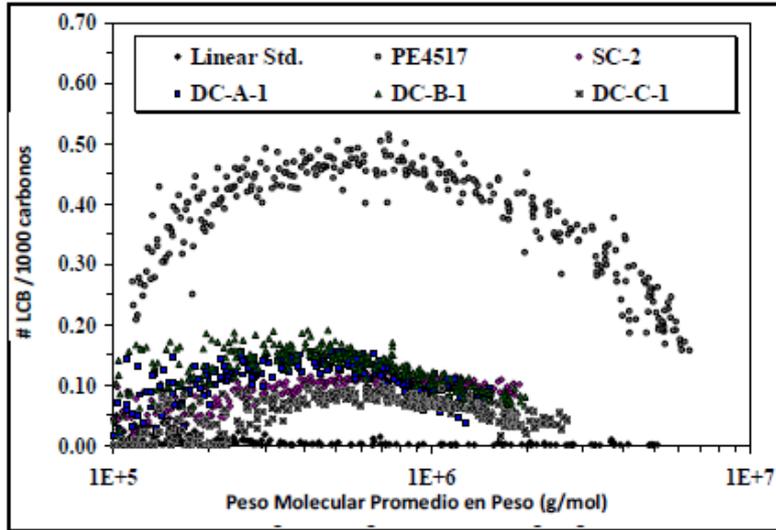


FIGURA 12 A

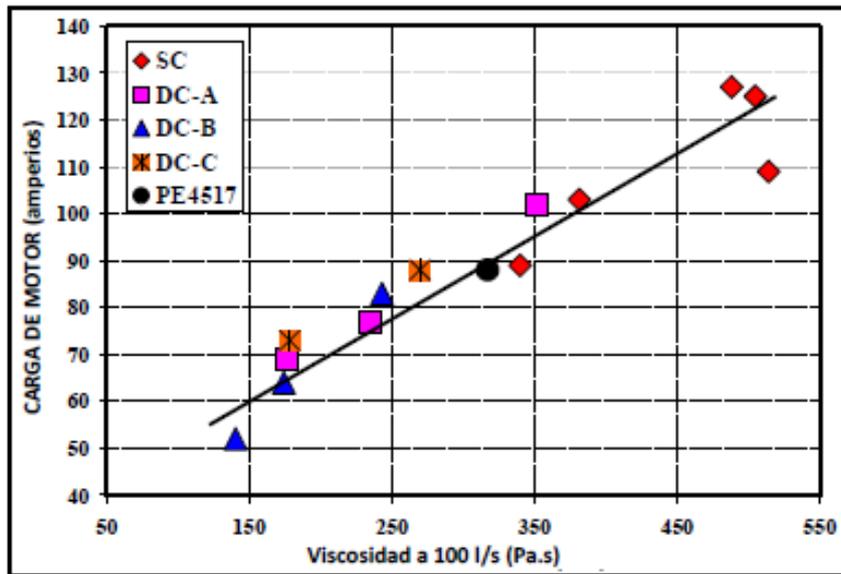


FIGURA 12 B

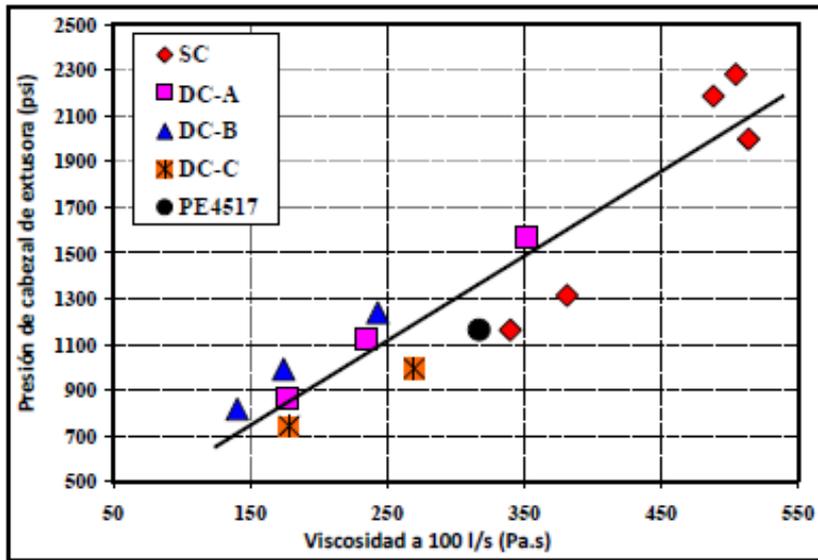


FIGURA 13 A

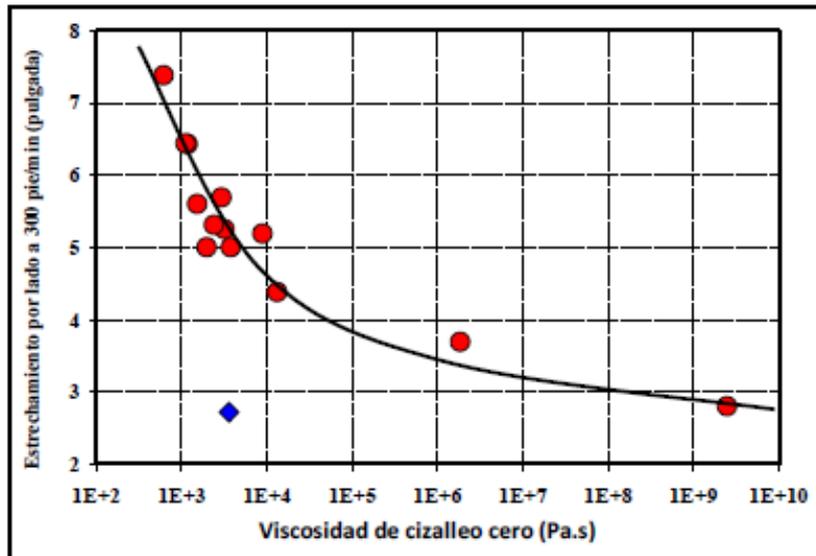


FIGURA 13 B

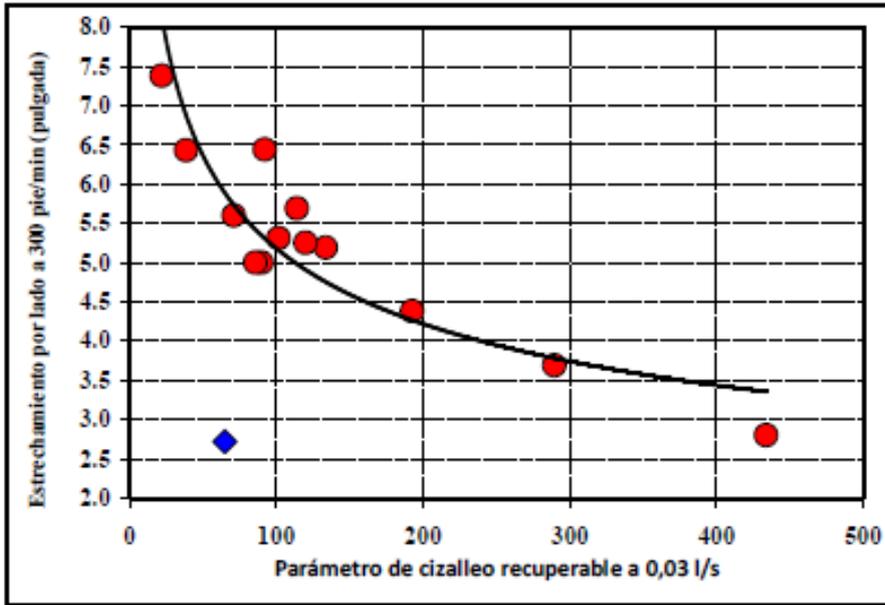


FIGURA 14

