

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 816**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2006 E 11075024 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2329882**

54 Título: **Procedimiento para producir compuestos de monociclopentadienilo**

30 Prioridad:

15.09.2005 US 208077

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 430 816 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

Procedimiento para producir compuestos de monociclopentadienilo

Campo técnico de la invención

- 5 Esta invención se refiere al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, composiciones catalíticas, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, poliolefinas, y resinas para películas y tuberías formadas a partir de las mismas, usando particularmente una composición catalítica soportada. La presente invención también se refiere a los campos de la síntesis orgánica y la síntesis organometálica, incluyendo métodos sintéticos para semi-metalocenos.

Antecedentes de la invención

- 10 En la actualidad, se pueden usar diversas resinas de polietileno (PE) para producir tuberías de alta rigidez usadas en agua, gas y otras aplicaciones de transporte de fluidos. La tubería de polietileno clasificada como PE-100, MRS 10 o ASTM D3350, clasificación de celda típica 345566C, es especialmente deseable para el uso bajo condiciones que requieren valores de presión más altos. Para obtener una clasificación PE-100, se requiere que la tubería PE-100 cumpla ciertos estándares que especifican rigidez, resistencia al crecimiento lento de grietas, resistencia al
15 ataque químico, y tenacidad a baja temperatura (expresada como propagación rápida de grietas). Además, tal tubería debe cumplir un estándar de deformación que se determina bajo presión a temperaturas elevadas. Es también deseable que la tubería PE-100 exhiba tenacidad, por ejemplo, donde la tubería sea enterrada bajo tierra o donde la tubería se use para transportar suspensiones ásperas o abrasivas. Por consiguiente, hay una necesidad de una resina y una tubería PE-100 preparada a partir de la misma que tengan propiedades físicas mejoradas y
20 propiedades de resistencia al impacto.

Con los procedimientos convencionales y las resinas formadas usando sistemas catalíticos de metaloceno, hay una solución a medio camino entre alta rigidez y alta resistencia a la rotura por tensión medioambiental (ESCR, por sus siglas en inglés). Aunque se pueden fabricar artículos de alta rigidez o bien de alta ESCR, los procedimientos convencionales no producen artículos que tengan tanto alta rigidez como alta ESCR.

- 25 Hitchcock et al, *Polyhedron*, 14(19), 2745-52, describe reacciones de redistribución de ligandos como una ruta para preparar tricloruros de ciclopentadienil- o 1-aza-alil-circonio(IV). Hitchcock et al describe mezclar porciones equimolares de $ZrCl_4$ y $[Zr(Cp^x)_2Cl_2]$ en tolueno a temperatura ambiente.

Compendio de la invención

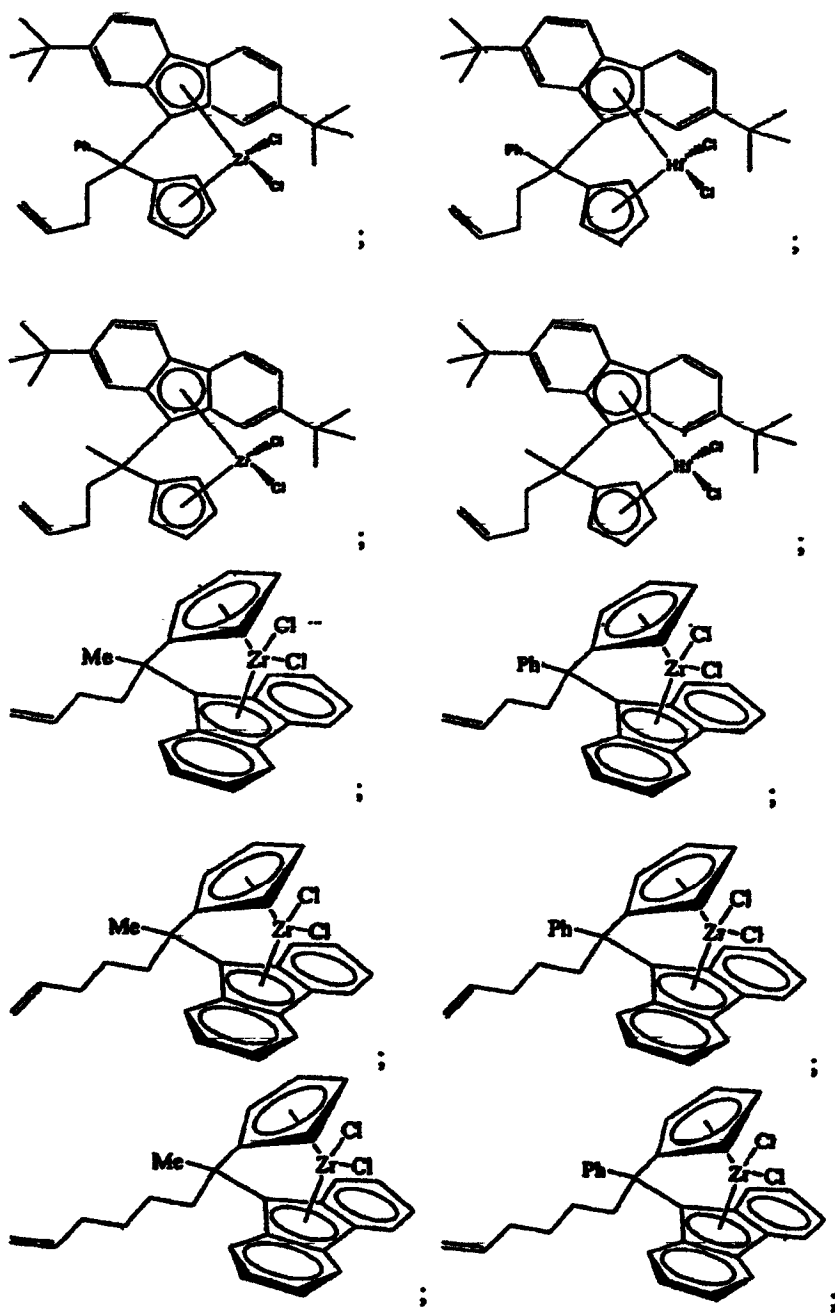
- 30 La presente invención se refiere al método de la reivindicación 1. Se exponen realizaciones adicionales en las reivindicaciones 2 a 6. Ciertos compuestos preparados según el método se pueden usar para preparar el segundo metaloceno en los siguientes aspectos.

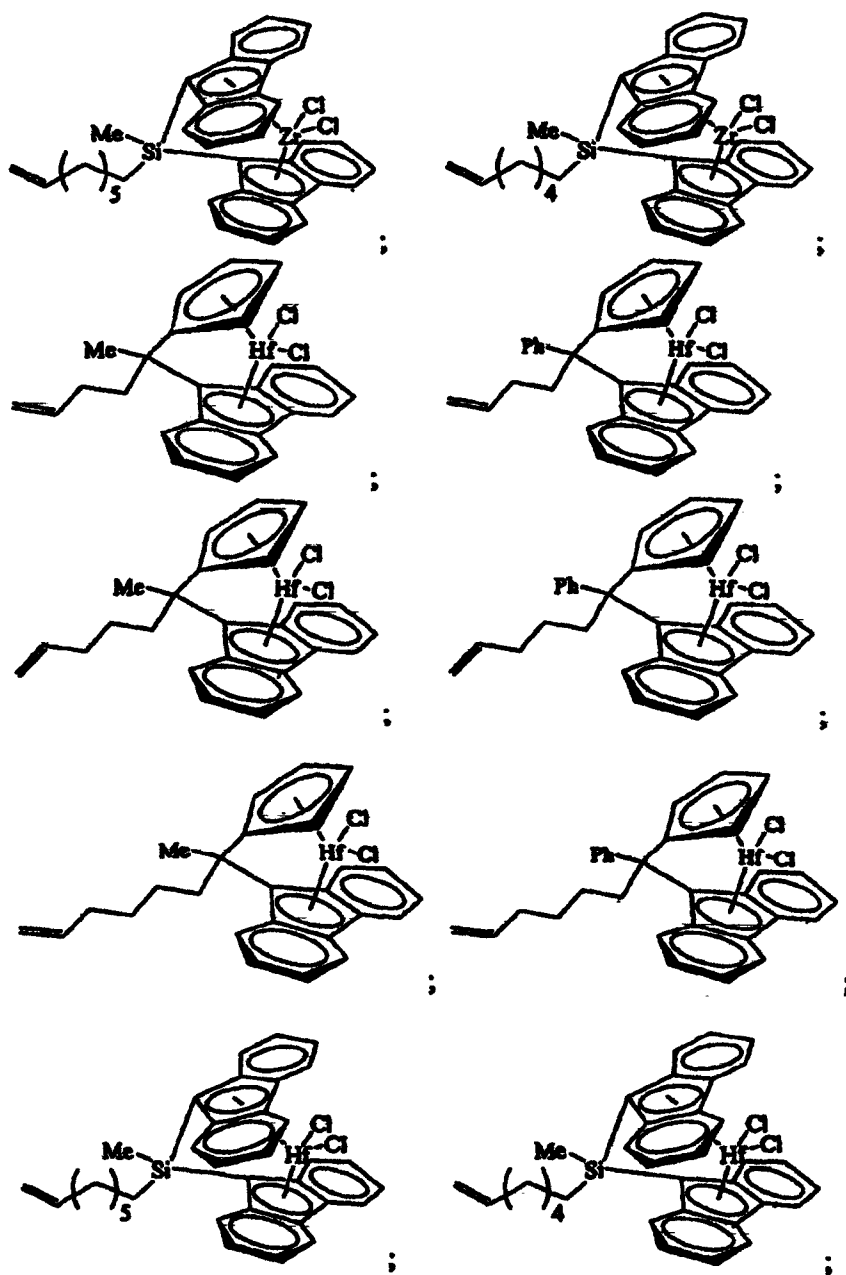
Según un aspecto de la presente invención, una composición catalítica comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metaloceno tiene la fórmula:

- 35
$$(X^1)(X^2R^1_2)(X^3)(X^4)M^1;$$

en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como (X^2) , en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo formador de puente
40 disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro, y M^1 es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser fenilo o metilo. El segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser butenilo, pentenilo o hexenilo.

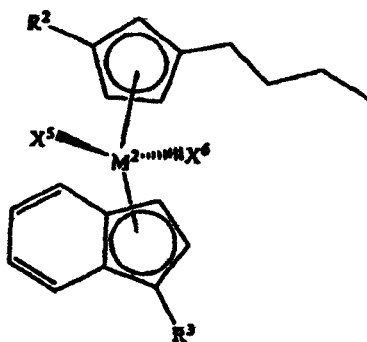
Según este y otros aspectos de la presente invención, el primer metaloceno puede ser:





o cualquier combinación de los mismos.

El segundo compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



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

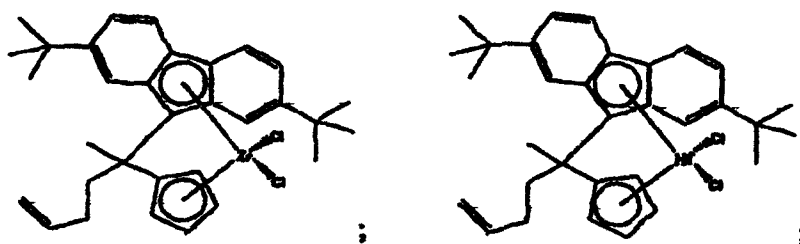
Según este y otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. Según otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Según aún otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

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



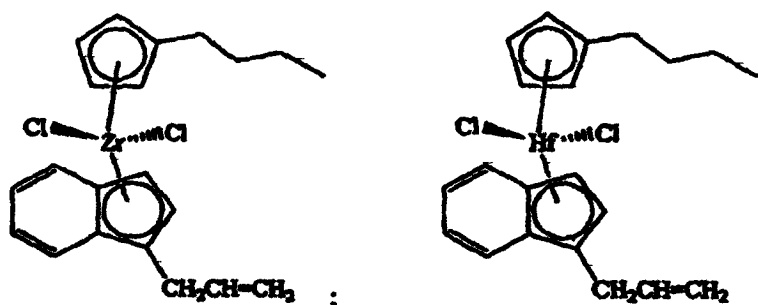
en donde (R^2) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R^2) es un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo hexilo o un grupo isobutilo.

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



o una combinación de los mismos.

El compuesto de metalloceno sin puente es:

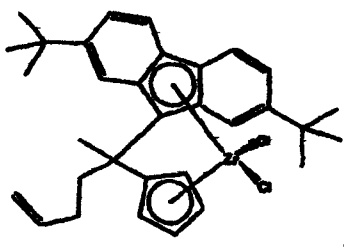


o una combinación de los mismos.

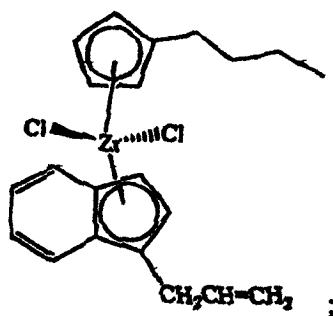
Según este y otros aspectos de la presente invención, el activador-soporte puede ser alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia sulfatada, una arcilla pilareada, o cualquier combinación de los mismos.

La composición catalítica de la presente invención puede comprender por tanto un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

(a) el primer compuesto de metalloceno es:



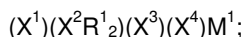
(b) el segundo compuesto de metalloceno es:



(c) el activador-soporte es alúmina sulfatada;

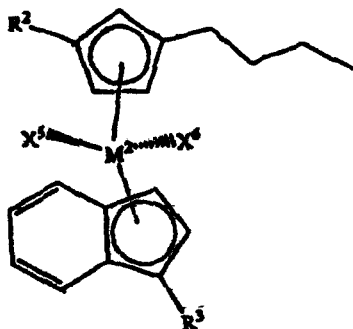
(d) el compuesto de organoaluminio es tri-n-butilaluminio.

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



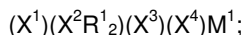
- 10 en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como (X^2), en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro, y M^1 es Zr o Hf.
- 15

El metaloceno sin puente tiene la fórmula:



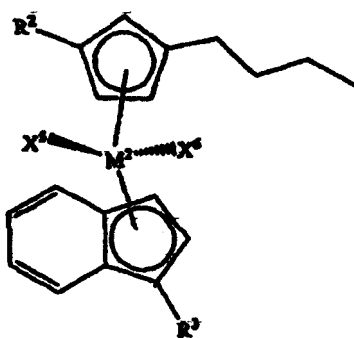
- 20 en donde R^2 es H o $-CH_3$; R^3 es $CH_2=CHCH_2-$, $CH_2=CH(CH_2)_2-$, $Ph(CH_2)_3-$, $CH_3(CH_2)_3-$, o H; X^5 y X^6 son independientemente un haluro; y M^2 es Zr o Hf.

La presente invención contempla además un procedimiento para producir una composición catalítica que comprende poner en contacto un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y al menos un compuesto de organoaluminio. El primer metaloceno tiene la fórmula:



- 25 en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como (X^2), en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido comprende un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático saturado o insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro, y M^1 es Zr o Hf.
- 30

El segundo metaloceno tiene la fórmula:



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

Breve descripción de los dibujos

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

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

La **FIG. 3** representa una comparación del nivel de incorporación de monómero usando compuestos de metalloceno de la presente invención con el de dicloruro de bis-indenilcirconio.

La **FIG. 4** representa la distribución de pesos moleculares de un polímero ilustrativo preparado según esta invención.

10 Definiciones

Para definir de manera más clara los términos empleados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En el caso de que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, prevalecerá la definición o uso proporcionado en la presente memoria.

15 El término "polímero" se usa en la presente memoria para hacer referencia a homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otro comonómero olefínico. "Polímero" se usa también aquí para hacer referencia a homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en la presente memoria.

El término "cocatalizador" se usa generalmente en la presente memoria para hacer referencia a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalítica. Además, "cocatalizador" se refiere a los componentes opcionales de la composición catalítica que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organocinc, o compuestos iónicos ionizantes, descritos en la presente memoria. El término "cocatalizador" se puede usar independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que pueda operar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "cocatalizador" se usa para distinguir ese componente de la composición catalítica del compuesto de metalloceno.

25 La expresión "compuesto de fluoroorganoboro" se usa en la presente memoria con su significado habitual para hacer referencia a compuestos neutros de la fórmula BY_3 . La expresión "compuesto de fluoroorganoborato" también tiene su significado habitual para hacer referencia a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[cátion]^+[BY_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, típicamente los compuestos de fluoroorganoboro y fluoroorganoborato se denominan colectivamente "compuestos de organoboro", o por cada nombre según requiera el contexto.

El término mezcla "precontactada" se emplea en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una mezcla "postcontactada" o segunda de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto (o compuestos) de metalloceno, monómero olefínico, y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla sea puesta en contacto con el activador-soporte y compuesto de organoaluminio adicional opcional. Por tanto, "precontactados" describe componentes que se usan para contactar unos con otros, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla, postcontactada. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que es puesto en contacto con el metalloceno y el monómero olefínico, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio preciso usado 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 usó para preparar la mezcla precontactada.

De manera similar, el término mezcla “postcontactada” se emplea en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente de la cual es la mezcla “precontactada” o primera de componentes catalíticos que fueron puestos en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla “postcontactada” se emplea en la presente memoria para describir la mezcla del compuesto de metaloceno, monómero olefínico, compuesto de organoaluminio y óxido sólido tratado químicamente, formada a partir de poner en contacto la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales añadidos para constituir la mezcla postcontactada. De manera general, el componente adicional añadido para constituir la mezcla postcontactada es el óxido sólido tratado químicamente, y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio, el mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. Por consiguiente, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

El término “metaloceno”, como se emplea en la presente memoria, describe un compuesto que comprende dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula. Así, los metalocenos de esta invención son compuestos de ligandos de tipo bis(η^5 -ciclopentadienilo), en donde las porciones de η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción “derivados sustituidos de los mismos” en esta 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 se denomina simplemente el “catalizador”; de la misma manera, el término “cocatalizador” se emplea en la presente memoria para hacer referencia al compuesto de organoaluminio. A menos que se especifique de otro modo, se usan las siguientes abreviaturas: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo; y Flu para fluorenilo.

Las expresiones “composición catalítica”, “mezcla catalítica” y similares no dependen del producto real que resulte del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador de aluminio, el compuesto de metaloceno, cualquier monómero olefínico usado para preparar una mezcla precontactada, o el óxido sólido tratado químicamente después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones “composición catalítica”, “mezcla catalítica” y similares pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

El término “hidrocarbilo” se emplea en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomos de los mismos.

Las expresiones “óxido sólido tratado químicamente”, “activador-soporte de óxido sólido”, “activador-soporte ácido”, “activador-soporte”, “compuesto de óxido sólido tratado” o simplemente “activador” y similares se emplean en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico, sólido, de porosidad relativamente alta, que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente que retira electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente que retira electrones es típicamente un compuesto que es fuente de aniones que retiran electrones. Por tanto, 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 que es fuente de aniones que retiran electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos “soporte” y “activador-soporte” no se usan para implicar que estos componentes sean inertes, y tales componentes no deben ser interpretados como un componente inerte de la composición catalítica.

Aunque se pueden usar cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los 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.

Todas las publicaciones o patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria por referencia para el fin de describir y desvelar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podrían usarse en conexión con la invención descrita en la presente memoria. Las publicaciones discutidas anteriormente y en todo el texto se proporcionan únicamente por su descripción antes de la fecha de presentación de la presente publicación. Nada en la presente memoria es para ser interpretado como una admisión de que los inventores no están autorizados a anteceder tal descripción en virtud de invención anterior.

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

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida generalmente a nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, y métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas. La presente invención está dirigida además a un método para preparar complejos de ciclopentadienilo y un método para aislar tales compuestos como un sólido.

En particular, la presente invención se refiere a nuevas composiciones catalíticas y métodos para usar tales composiciones catalíticas para formar poliolefinas que tienen un excelente equilibrio de rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas. La composición catalítica incluye al menos dos metalocenos. El primer compuesto de metaloceno se usa para producir un componente de alto peso molecular, y es generalmente un metaloceno fuertemente unido con puente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, usado para producir el componente de bajo peso molecular, generalmente no tiene puente, y es más receptivo al hidrógeno que el primer metaloceno. Los metalocenos se combinan con un activador sólido, un compuesto de alquilaluminio y un monómero olefínico para producir la poliolefina bimodal deseada. Se ha descubierto que el sistema catalítico de bi-metaloceno de la presente invención proporciona una útil combinación de propiedades de la poliolefina, tales como rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas, con lo que la resina es adecuada para soplar película, formar una tubería, etcétera.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de materia. La composición incluye un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. Según otros aspectos, la presente invención está dirigida a una composición catalítica, una composición catalítica para polimerizar olefinas, un método para preparar una composición catalítica, un método para usar una composición catalítica, y similares, que abarcan en cada caso un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. La presente invención está dirigida además a un método para producir poliolefinas y películas, y a las poliolefinas y películas producidas a partir del mismo. Según aún otro aspecto, la presente invención está dirigida a un método para preparar compuestos de monociclopentadienilo que se pueden usar para formar compuestos de metaloceno.

A. Composición catalítica y componentes

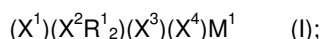
La presente invención está dirigida a una composición catalítica que incluye un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El primer metaloceno produce un componente de alto peso molecular, y es generalmente un metaloceno fuertemente unido con puente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, usado para producir el componente de bajo peso molecular, generalmente no tiene puente y es más receptivo al hidrógeno que el primer metaloceno. La combinación de metalocenos se usa con un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio para formar poliolefinas que tienen un excelente equilibrio de rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas.

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

1. Los compuestos de metaloceno

(a) El primer compuesto de metaloceno

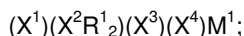
Según un aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metaloceno es un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula:



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

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

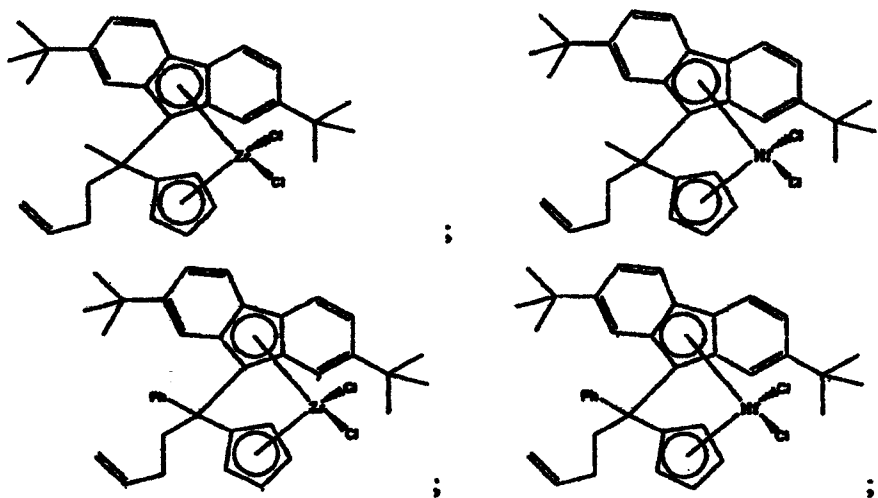
Según aún otro aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metaloceno es un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula:



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

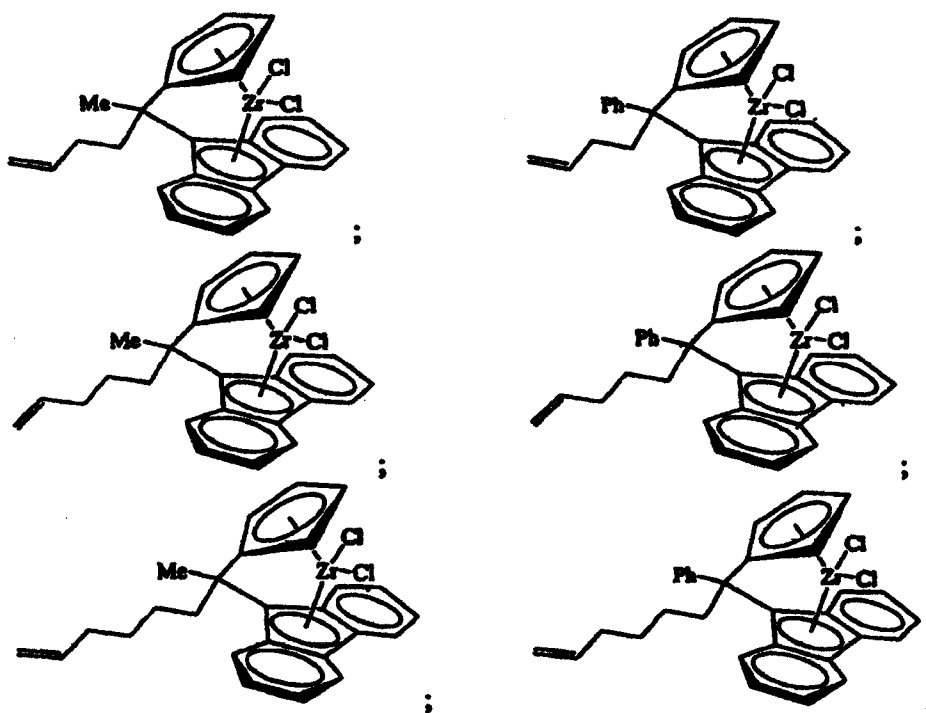
Según un aspecto de la presente invención, el primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser fenilo o metilo. Según otro aspecto de la presente invención, el segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser butenilo, pentenilo o hexenilo.

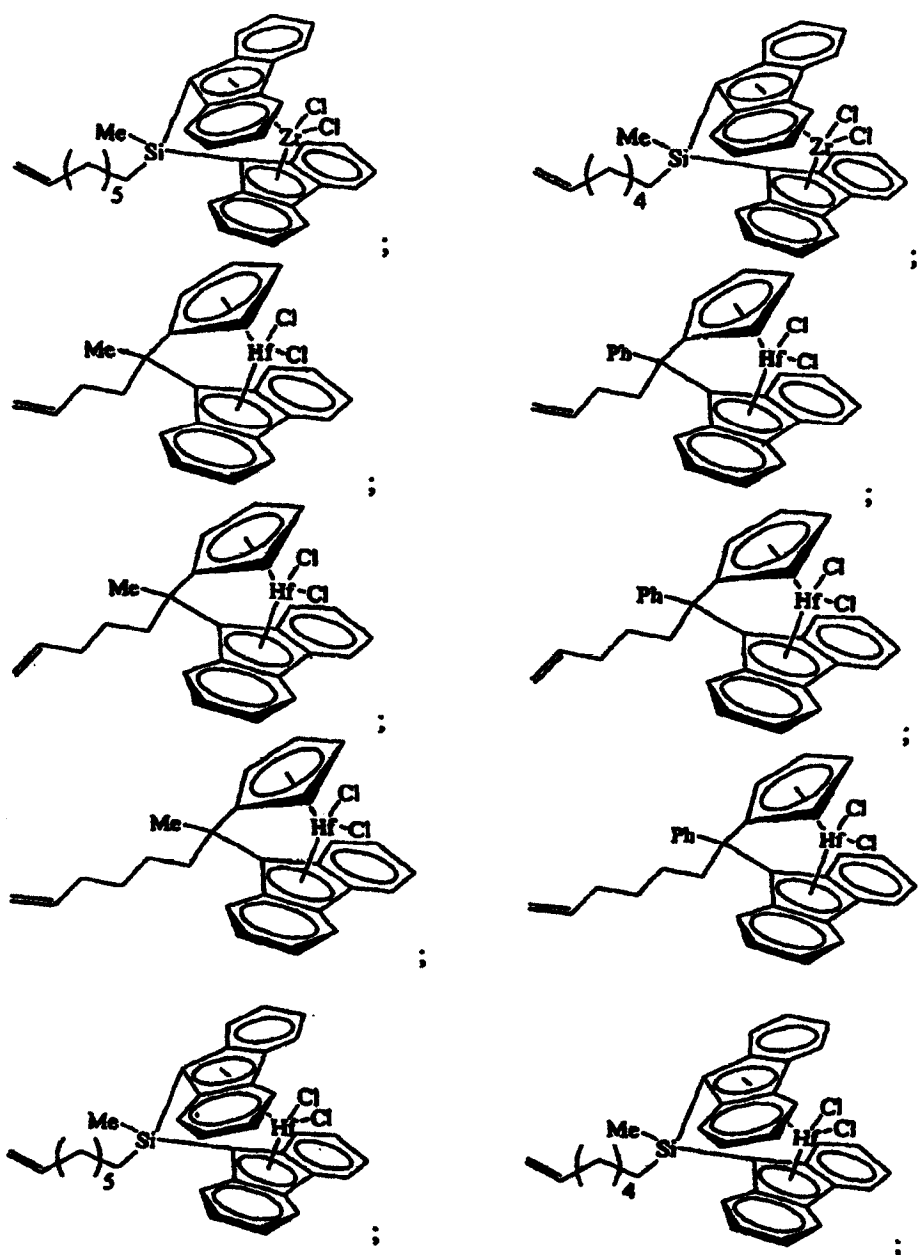
Algunos ejemplos de compuestos de metaloceno que pueden ser adecuados para el uso como primer compuesto de metaloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:



o cualquier combinación de los mismos.

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



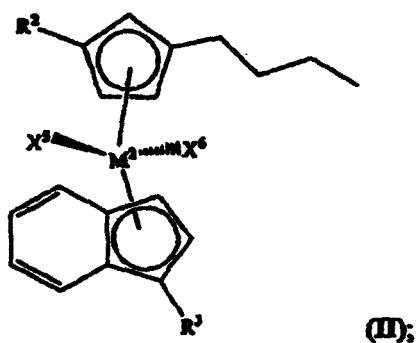


o cualquier combinación de los mismos.

(b) *El segundo compuesto de metaloceno*

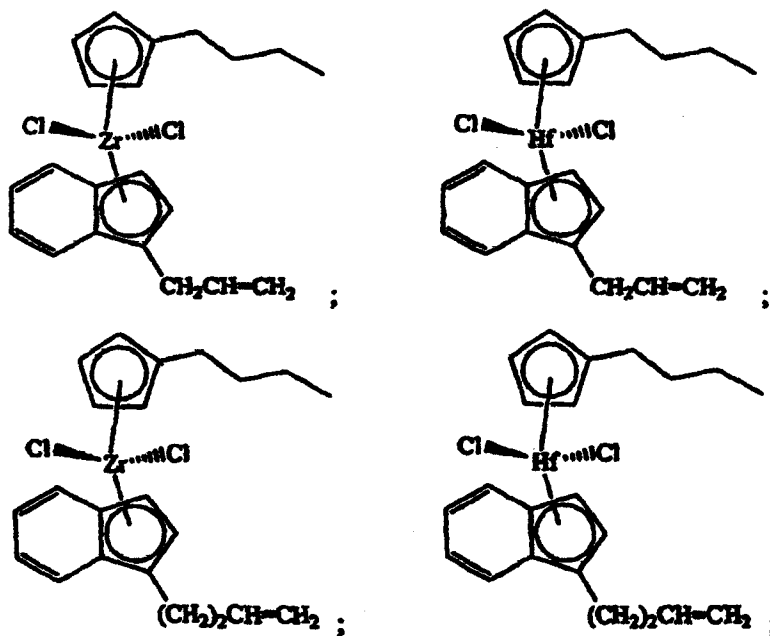
5 El segundo compuesto de metaloceno usado de acuerdo con la presente invención se caracteriza por una incorporación de comonómero más pobre que $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$. Además, el segundo metaloceno exhibe una actividad de polimerización más alta que $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$. Los catalizadores son ampliamente, y positivamente, receptivos al hidrógeno, proporcionando un polímero de bajo peso molecular a la vez que manteniendo alta actividad.

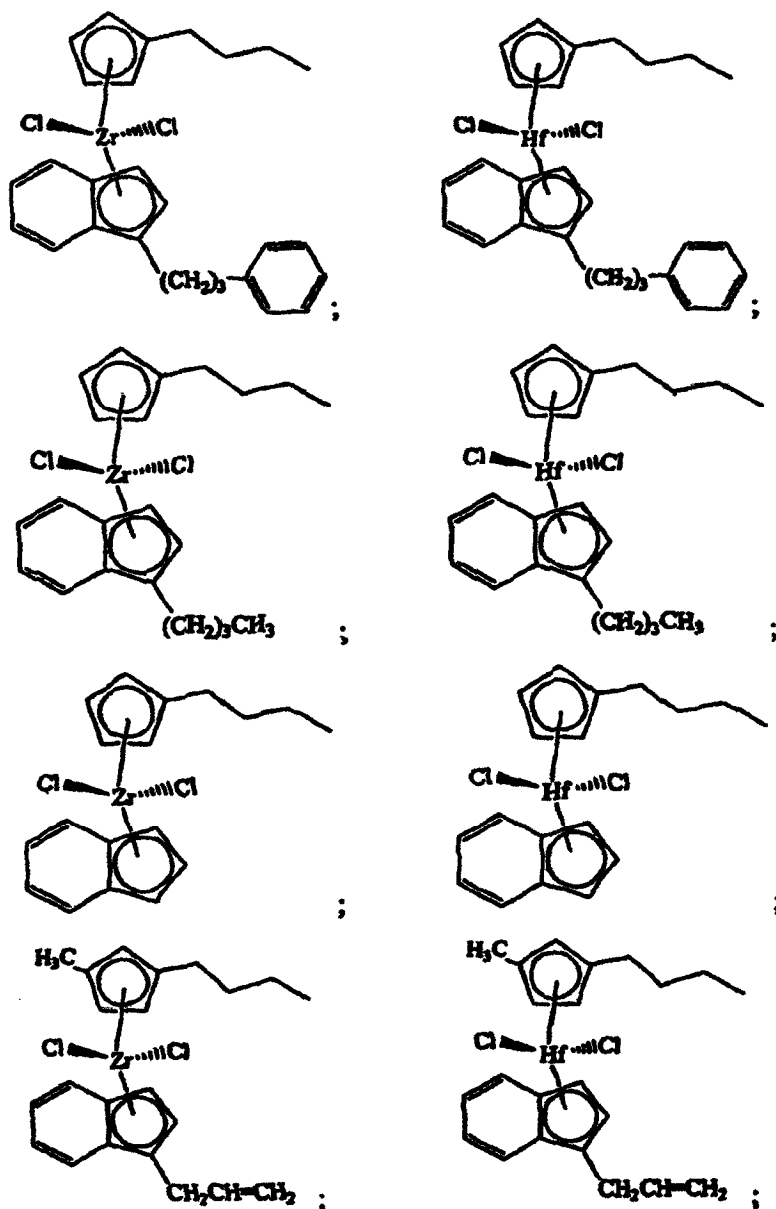
De acuerdo con la presente invención, el segundo compuesto de metaloceno es un compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



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

5





o cualquier combinación de los mismos.

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

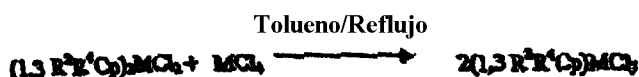
(c) *Síntesis de complejos de monociclopentadienilo*

La presente invención proporciona un método para preparar complejos de monociclopentadienilo ("compuestos de semi-metaloceno") que da como resultado un mayor rendimiento del compuesto deseado. La presente invención proporciona además un método para aislar el compuesto deseado como un sólido. Aunque se proporcionan en la presente memoria diversos compuestos ilustrativos, debe entenderse que el método de la presente invención se puede usar para preparar numerosos otros compuestos de semi-metaloceno. En un aspecto, los compuestos de semi-metaloceno formados según la presente invención se pueden usar para formar compuestos de metaloceno que son adecuados para el uso en un sistema catalítico dual.

El método conocido en la actualidad para preparar un complejo de monociclopentadienilo comprende añadir $ZrCl_4$

sólido en una disolución agitada de ZrCp_2Cl_2 o un análogo de Cp sustituido en tolueno a temperatura ambiente y agitar durante aproximadamente 1 hora. La mezcla resultante se filtra para dar el producto deseado como un aceite oscuro. Usando este método para preparar tales compuestos, la mezcla resultante consiste principalmente en el material de partida sin reaccionar, dicloruro de circonoceno.

- 5 Según la presente invención, la mezcla de reacción puede ser llevada a reflujo en tolueno durante aproximadamente 20 horas. Haciendo eso, la reacción es casi cuantitativa en comparación con la síntesis a temperatura ambiente conocida en la actualidad.



- 10 en donde M es Zr o Hf; R^2 es H, un grupo alquilo o un grupo alquénilo, y R^4 es H, un grupo alquilo o un grupo alquénilo. En un aspecto, R^2 es un grupo alquilo y R^4 es H o un grupo alquilo. Así, los ejemplos de semi-metalocenos que se pueden formar según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$ y $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_3\text{-(nBu, Me)}]_3\text{Cl}_3$.

- 15 Según otro aspecto de la presente invención, el compuesto de semi-metaloceno deseado es aislado opcionalmente como un sólido. El sólido se forma poniendo en contacto la mezcla de reacción con CH_2Cl_2 y pentano, hexano, heptano o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el sólido se forma poniendo en contacto la mezcla de reacción con una mezcla de CH_2Cl_2 y pentano para dar los tricloruros como un sólido. La relación de CH_2Cl_2 a pentano puede ser 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 o 1:6, o cualquier otra relación adecuada. Alternativamente, se puede usar una mezcla de CH_2Cl_2 con hexano. Alternativamente también, se puede usar una mezcla de CH_2Cl_2 con heptano. La cantidad de mezcla CH_2Cl_2 /pentano usada puede variar para cada mezcla de reacción, por ejemplo, para 38 g de $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ se pueden usar aproximadamente 150 ml de CH_2Cl_2 y 300 ml de pentano.

- 20 La mezcla de reacción puede ser puesta en contacto varias veces con la mezcla CH_2Cl_2 /pentano si fuera necesario o deseado. En un aspecto, la mezcla de reacción puede ser puesta en contacto varias veces con la mezcla CH_2Cl_2 /pentano una vez. En otro aspecto, la mezcla de reacción puede ser puesta en contacto con la mezcla CH_2Cl_2 /pentano dos veces. En otro aspecto, la mezcla de reacción puede ser puesta en contacto con la mezcla CH_2Cl_2 /pentano tres veces. En aún otro aspecto, la mezcla de reacción puede ser puesta en contacto con la mezcla CH_2Cl_2 /pentano cuatro o más veces.

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

2. El activador-soporte

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

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

- 45 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión que retira electrones. Aunque no se pretende estar atado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente que retira electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Por tanto, el activador-soporte exhibe una acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte-activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambas cosas. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratado y no tratado bajo reacciones catalizadas por ácido.

El óxido sólido tratado químicamente de esta invención se forma generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que tiene una porosidad relativamente alta y que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente que retira electrones, típicamente un anión que retira electrones, para formar un activador-soporte.

5 Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

10 Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. Según aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Según aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

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

20 Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolifosforatos, titanía, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

25 El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" de la misma tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser de fases químicas simples o múltiples, con más que un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titanía, alúmina-circonia, aluminato de cinc y similares.

30 El componente que retira electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido tras el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no es tratado con al menos un anión que retira electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente que retira electrones es un anión que retira electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que puede servir como fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones que retiran electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear en la presente invención otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones que retiran electrones.

35 Así, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente usado con la presente invención puede ser alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

40 Cuando el componente que retira electrones comprende una sal de un anión que retira electrones, el contraión o catión de esa sal se puede seleccionar de cualquier catión que permita que la sal se revierta o descomponga de vuelta al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la adecuabilidad de la sal particular para servir como fuente para el anión que retira electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas comunicadas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión que retira electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trietilamonio, tetraetilamonio, tetraetilfosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+$, y similares.

45 Además, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones que retiran electrones diferentes para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Se pueden poner en contacto combinaciones de componentes que retiran electrones con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos fuente de aniones que retiran electrones en dos o más etapas de

contacto independientes.

Así, un ejemplo de tal procedimiento por el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina y después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una segunda mezcla; después, esta segunda mezcla se calcina para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En tal procedimiento, los primero y segundo compuestos fuente de aniones que retiran electrones pueden ser compuestos diferentes o el mismo compuesto.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxidos inorgánicos, que es tratada químicamente con un componente que retira electrones, y tratada opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metales. El metal o ión metálico puede ser, por ejemplo, cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que incluyen un metal o ión metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorurada impregnada con titanio, alúmina fluorurada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorurada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorurado, aluminato de cinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

Se puede usar cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que se pone en contacto el óxido con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede ser añadido a, o impregnado en, el óxido sólido en forma de disolución, y convertido posteriormente en el metal soportado tras la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno o una combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede usar cinc para impregnar el óxido sólido porque proporciona buena actividad catalítica y bajo coste.

El óxido sólido puede ser tratado con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión que retira electrones. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión que retira electrones y el ión metálico es típicamente calcinada. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones que retiran electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal son puestos en contacto y calcinados simultáneamente.

Se pueden usar diversos procedimientos para formar el óxido sólido tratado químicamente. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de aniones que retiran electrones. No se requiere que el compuesto de óxido sólido sea calcinado antes de contactar con la fuente de aniones que retiran electrones. El producto de contacto puede ser calcinado bien durante o bien después de que el compuesto de óxido sólido es puesto en contacto con la fuente de aniones que retiran electrones. El compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se han reportado diversos procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, tales métodos se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987 y 6.548.441, cada una de las cuales se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede ser tratado químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente que retira electrones, típicamente una fuente de aniones que retiran electrones. Además, opcionalmente el material de óxido sólido se puede tratar químicamente con un ión metálico, y después calcinar para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de aniones que retiran electrones son puestos en contacto y calcinados simultáneamente.

El método por el que el óxido es puesto en contacto con el componente que retira electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión que retira electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Así, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión que retira electrones e ión metálico opcional, es calcinada.

El activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se puede producir por tanto mediante un procedimiento que comprende:

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado

químicamente) se puede producir mediante un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una primera mezcla;
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 5 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

Según aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se produce o forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de aniones que retiran electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante, o después de contactar con la fuente de aniones que retiran electrones, y donde hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos y organoboratos.

La calcinación del óxido sólido tratado se realiza generalmente en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede realizar durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas, por ejemplo, durante aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas. Así, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Se puede usar cualquier tipo de ambiente adecuado durante la calcinación. De manera general, la calcinación se realiza en un atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ión haluro, ión sulfato, o una combinación de aniones, tratar opcionalmente con un ión metálico, y después calcinar para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato (denominado un "agente sulfatante"), una fuente de ión cloruro (denominado un "agente clorurante"), una fuente de ión fluoruro (denominado un "agente fluorurante"), o una combinación de los mismos, y calcinado para proporcionar el activador de óxido sólido. Los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromurada, alúmina clorurada, alúmina fluorurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia sulfatada; una arcilla pilareada, tal como una montmorillonita pilareada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina sulfatada u otros aluminosilicatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de los activadores-soportes pueden ser opcionalmente tratados con un ión metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorurado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorurado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorurante. El ión fluoruro puede ser añadido al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorurantes que pueden ser adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro (hexafluorosilicato) de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se puede usar bifluoruro de amonio, NH_4HF_2 , como agente fluorurante, debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorurante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente fluorurante capaz de contactar por completo con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorurantes descritos previamente, se puede usar agentes fluorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorurantes 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. También se puede usar fluoruro de hidrógeno gaseoso o el propio flúor con el óxido sólido que se fluorura durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorurante es vaporizar un agente fluorurante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorurado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorurado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorurante. El ión cloruro puede ser añadido al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede ser tratado con un agente clorurante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente clorurante capaz de servir como fuente de cloruro y

contactar por completo con el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes clorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorurantes orgánicos volátiles que pueden ser adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. También se puede usar cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente clorurante es vaporizar un agente clorurante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 25% en peso, y según otro aspecto de esta invención, puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede ser secado por cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero no se limitan a, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poro mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, y según otro aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina puede tener un área superficial mayor que aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según un aspecto de esta invención, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$, y según otro aspecto de la presente invención, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

La sílice-alúmina usada con la presente invención tiene típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95%. Según un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, y según otro aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 8% a aproximadamente 30% de alúmina en peso. Según aún otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede ser tratado además con un ión metálico de tal modo que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por un procedimiento en donde la alúmina es tratada con una fuente de sulfato, por ejemplo, pero no limitada a, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se puede realizar formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos, debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

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

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte comprende una arcilla pilareada. El término "arcilla pilareada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que han sido sometidos a intercambio iónico con cationes complejos metálicos altamente cargados, grandes, típicamente polinucleares. Los ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tales como $7+$, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. Por tanto, el término pilarear se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos son inmovilizados después dentro de las intercapas de la arcilla, y cuando es calcinada se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. Por tanto, una vez que la arcilla es secada y calcinada para producir los pilares soportadores entre las capas de la arcilla, la estructura reticular expandida es mantenida y la porosidad es potenciada. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material pilareante y el material de arcilla parental usado. Se encuentran ejemplos de pilareado y de arcillas pilareadas en: T.J. Pinnavia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Cap. 3,

págs. 55-99, Academic Press, Inc. (1972); patente de EE.UU. N° 4.452.910; patente de EE.UU. N° 5.376.611; y patente de EE.UU. N° 4.060.480; cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

El procedimiento de pilareado utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede usar cualquier arcilla pilareada que pueda potenciar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para el pilareado incluyen, pero no se limitan a: alofanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas, tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas, que incluyen, pero no se limitan a, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla pilareada comprende bentonita o montmorillonita. El principal componente de la bentonita es montmorillonita.

La arcilla pilareada puede ser pretratada si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilareada se puede pretratar por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque se describe en la presente memoria un pretratamiento ilustrativo, debe entenderse que el precalentamiento se puede llevar a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales son abarcadas por esta invención.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención puede ser combinado con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típico que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesita, boria, alúmina fluorurada, alúmina silatada, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice fosfatada, alúmina fosfatada, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, alúmina fluorurada/silatada, y cualquier combinación o mezcla de los mismos.

Según aún otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno pueden ser precontactados con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez que la mezcla precontactada del compuesto(s) de metaloceno, monómero olefínico y compuesto de organoaluminio es puesta en contacto con el activador-soporte, la composición, que comprende además el activador-soporte, se denomina la mezcla "postcontactada". Se puede dejar que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

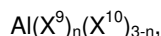
3. El compuesto de organoaluminio

Los compuestos de organoaluminio que se pueden usar con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde (R²) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Por ejemplo, (R²) puede ser un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo hexilo o un grupo isobutilo.

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



donde (X⁹) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, (X¹⁰) es un alcóxido o un arilóxido, teniendo cualquiera de los cuales de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro, y n es un número de 1 a 3, inclusive. Según un aspecto de la presente invención, (X⁹) es un alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos de restos (X⁹) incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, hexilo y similares. Según otro aspecto de la presente invención, (X¹⁰) se puede seleccionar independientemente de fluoro o cloro. Según otro aspecto de la presente invención, (X¹⁰) puede ser cloro. En la fórmula Al(X⁹)_n(X¹⁰)_{3-n}, n es un número de 1 a 3 inclusive, y, típicamente n es 3. El valor de n no está restringido a que sea un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos clúster de organoaluminio.

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

La presente invención contempla precontactar el primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno, o ambos, con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con el activador-soporte para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalítica se forma de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, se añade una parte del compuesto de organoaluminio a la mezcla precontactada, y otra parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada es puesta en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, se puede usar el compuesto de organoaluminio entero para preparar el catalizador en la etapa de precontacto o bien de postcontacto. Alternativamente, todos los componentes del catalizador se pueden poner en contacto en una única etapa.

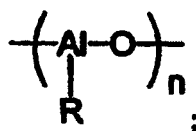
Además, se puede usar más que un compuesto de organoaluminio en la etapa de precontacto o bien de postcontacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en etapas múltiples, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada tanto en las mezclas precontactada como postcontactada, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio o más que un compuesto de organoaluminio.

4. El cocatalizador de aluminóxano opcional

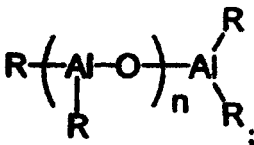
La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un cocatalizador de aluminóxano opcional. Como se emplea en la presente memoria, el término "aluminóxano" se refiere a compuestos de aluminóxano, composiciones, mezclas o especies discretas, independientemente de cómo se preparen, formen o proporcionen de otro modo tales aluminóxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición catalítica que comprende un cocatalizador de aluminóxano opcional, en la que el aluminóxano es proporcionado como poli(óxido de hidrocarbiloaluminio), o en la que el aluminóxano es proporcionado como la combinación de un compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminóxanos también se denominan poli(óxidos de hidrocarbiloaluminio) u organoaluminóxanos.

Los otros componentes del catalizador típicamente son puestos en contacto con el aluminóxano en un disolvente que es un compuesto hidrocarbonado saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reaccionantes, compuestos intermedios y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera puede ser recogida por métodos conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen, pero no se limitan a, filtración. Alternativamente, la composición catalítica puede ser introducida en el reactor de polimerización sin ser aislada.

El compuesto de aluminóxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, cíclicas, o estructuras similares a jaulas, o mezclas de las tres. Los compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10, están abarcados por esta invención. El resto $(\text{AlO})_n$ mostrado aquí también constituye la unidad repetida en un aluminóxano lineal. Así, los aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 50, también están abarcados por esta invención.

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

Así, los aluminóxanos que pueden servir como cocatalizadores opcionales en esta invención se representan generalmente por fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_n$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_n \text{AlR}_2$, y similares, en donde el grupo R es típicamente un

alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y n representa típicamente un número entero de 1 a aproximadamente 50. Los ejemplos de compuestos de aluminóxano que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, o cualquier combinación de los mismos. El metilaluminóxano, etilaluminóxano e isobutilaluminóxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la patente de EE.UU. N° 4.794.096, incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxanos (R-Al-O)_n y R(R-Al-O)_nAlR₂, y n puede ser típicamente al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminóxano, el valor de n puede variar dentro de una sola muestra de aluminóxano, y tales combinaciones de organoaluminóxanos están contempladas por la presente memoria.

Al preparar la composición catalítica de esta invención que comprende un aluminóxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1, por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. La cantidad de aluminóxano opcional añadido a una zona de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1.000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l, o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar por diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminóxanos en las patentes de EE.UU. Nos. 3.242.099 y 4.808.561, cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquilaluminio tal como AlR₃ para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende estar atado por esta afirmación, se cree que este método de síntesis puede dar una mezcla de especies de aluminóxano (R-Al-O)_n tanto lineales como cíclicas, ambas de las cuales están abarcadas por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como AlR₃, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

5. El cocatalizador de organoboro opcional

La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un cocatalizador de organoboro opcional. El compuesto de organoboro puede comprender compuestos neutros de boro, sales de borato, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto de fluoroorganoboro, un compuesto de fluoroorganoborato, o una combinación de los mismos.

Se puede utilizar con la presente invención cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato conocido en la técnica. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como tetrakis-(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que se pueden usar 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 se pretende estar atado por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.983, incorporada por referencia en la presente memoria en su totalidad.

De manera general, se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar del compuesto de organoboro al compuesto de metaloceno en la composición puede ser de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como cocatalizador para los metalocenos puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro por moles totales de los compuestos de metaloceno. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro por moles totales del compuesto de metaloceno.

6. El cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional

La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un cocatalizador que es un

compuesto iónico ionizante opcional. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede tener la función de potenciar la actividad de la composición catalítica. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando alcadienilo no η^5 , tal como (X^3) o (X^4), del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si ioniza el metaloceno, abstraer un ligando (X^3) o (X^4) de un modo que forma un par iónico, debilita el enlace metal- (X^3) o metal- (X^4) en el metaloceno, se coordina simplemente a un ligando (X^3) o (X^4), o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active los metalocenos solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad potenciada de la composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que no comprende ningún compuesto iónico ionizante. Tampoco es necesario que el compuesto iónico ionizante active cada uno de los compuestos de metaloceno presentes, ni es necesario que active cualquiera de los metalocenos hasta el mismo grado.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis(fenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrakis(fenil)borato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrakis(fenil)borato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrakis(fenil)aluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares. Sin embargo, los compuestos iónicos ionizantes que son útiles en esta invención no se limitan a estos. Se describen otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes en las patentes de EE.UU. Nos. 5.576.259 y 5.807.938, cada una de las cuales se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

B. Monómero olefínico

Los reaccionantes insaturados que pueden ser útiles con las composiciones catalíticas y procedimientos de polimerización de esta invención incluyen compuestos olefínicos que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización que usan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. El copolímero resultante puede comprender una cantidad mayor de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno pueden tener típicamente de tres a aproximadamente 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Se pueden emplear en esta invención olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales,

ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con los catalizadores de esta 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 cualesquiera dos o más de los mismos. También se pueden polimerizar como se describe anteriormente olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares.

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

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

Aunque no se pretende estar atado por esta teoría, donde se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reaccionantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. Así, no se esperaría que las porción(es) ramificadas y/o cíclicas de la olefina algo retiradas del doble enlace carbono-carbono obstaculizaran la reacción de la manera que los mismos sustituyentes de la olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono lo harían. Según un aspecto de la presente invención, al menos un reaccionante para las composiciones catalíticas de esta invención puede ser etileno, con lo que las polimerizaciones son homopolimerizaciones o bien copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos diolefinicos que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

C. Preparación de la composición catalítica

La presente invención abarca una composición catalítica que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. Esta invención abarca además métodos para preparar la composición catalítica que abarcan poner en contacto un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. Según tales métodos, se obtiene una composición catalítica activa cuando los componentes del catalizador son puestos en contacto en cualquier secuencia u orden.

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

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico y el cocatalizador de organoaluminio es puesta en contacto con el activador-soporte, esta composición (que comprende además el activador-soporte) se denomina la "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada puede ser opcionalmente dejada permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el activador-soporte pueden variar en un tiempo de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, de postcontacto o ambas pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada puede ser calentada a una temperatura y durante un tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el activador-soporte, de tal modo que una porción de los componentes de la mezcla precontactada es inmovilizada, adsorbida o depositada sobre el mismo.

Donde se usa calentamiento, la mezcla precontactada se puede calentar entre aproximadamente -18°C (0°F) y aproximadamente 66°C (150°F), por ejemplo, de aproximadamente 4°C (40°F) a aproximadamente 35°C (95°F).

Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de los compuestos de metaloceno al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10.000. Según otro aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de los compuestos de metaloceno combinados al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000. Según aún otro aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de los compuestos de metaloceno combinados al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de los compuestos de metaloceno a la cantidad total de compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla precontactada como la mezcla postcontactada combinada.

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

La relación de pesos del activador-soporte al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1.000:1. La relación de pesos del activador-soporte al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1.

Según un aspecto adicional de esta invención, la relación de pesos de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado con el activador-soporte puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Según aún otro aspecto de esta invención, la relación de pesos de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado con el activador-soporte puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. Según aún otro aspecto de esta invención, la relación de pesos de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado con el activador-soporte puede ser de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1.000.

No se requieren compuestos de aluminóxano para formar la composición catalítica de la presente invención. Por tanto, la polimerización tiene lugar en ausencia de aluminóxanos. Por consiguiente, la presente invención puede usar compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y un activador-soporte en ausencia de aluminóxanos. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el compuesto de organoaluminio probablemente no activa el catalizador de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano. Como resultado, la presente invención da como resultado menores costes de producción de polímeros.

Adicionalmente, no se requieren compuestos de borato caros ni MgCl_2 para formar la composición catalítica de esta invención. No obstante, se pueden usar opcionalmente aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc, MgCl_2 , o cualquier combinación de los mismos en la composición catalítica de esta invención. Además, se pueden usar opcionalmente cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc o cualquier combinación de los mismos como cocatalizadores con el compuesto de metaloceno, en presencia o bien en ausencia del activador-soporte, y en presencia o bien en ausencia del compuesto de organoaluminio.

Según un aspecto de esta invención, la actividad catalítica del catalizador de esta invención puede ser mayor que o igual a aproximadamente 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$). Según otro aspecto de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 250 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$. Según aún otro aspecto de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 500 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$. Según aún otro aspecto de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 1.000 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$. Según un aspecto adicional de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 2.000 $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{h})$. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión de etileno de aproximadamente 3.792 kPa (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente indicios de ninguna costra en la pared, revestimiento u otras formas de ensuciamiento al hacer estas mediciones.

Se puede precontactar cualquier combinación de los compuestos de metaloceno, el activador-soporte, el compuesto de organoaluminio y el monómero olefínico. Cuando no se produce ningún precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero olefínico usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina a ser polimerizada. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla precontactada se puede usar en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, se pueden usar todos los componentes catalíticos y 1-hexeno en una etapa de precontacto durante un primer periodo de tiempo, y después esta mezcla precontactada puede ser puesta en contacto con el activador-soporte para formar una mezcla post-contactada que es puesta en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación de los compuestos de metaloceno, el

monómero olefínico, el activador-soporte, y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora. También son típicos tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla postcontactada puede opcionalmente ser dejada permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualesquiera componentes catalíticos restantes pueden ser de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora.

D. Uso de la composición catalítica en procedimientos de polimerización

- 10 Después de la activación del catalizador, la composición catalítica se usa para homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno con un comonómero.

La temperatura de polimerización puede ser de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C. La reacción de polimerización empieza típicamente en una atmósfera inerte sustancialmente exenta de oxígeno y bajo condiciones sustancialmente anhidras. Por ejemplo, se puede usar una atmósfera inerte, seca, tal como nitrógeno seco o argón seco.

- 15 La presión de la reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no termine la reacción de polimerización, y es típicamente una presión más alta que las presiones de pretratamiento. Según un aspecto de la presente invención, la presión de polimerización puede ser desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 6.895 kPa (1.000 psig). Según otro aspecto de la presente invención, la presión de polimerización puede ser de aproximadamente 345 kPa (50 psig) a aproximadamente 5.516 kPa (800 psig). Además, se puede usar hidrógeno en el procedimiento de polimerización de esta invención para controlar el peso molecular del polímero.

- 25 Las polimerizaciones que usan los catalizadores de esta invención se pueden llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Tales procedimientos que pueden ser adecuados para el uso con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en solución, y combinaciones en multi-reactor de las mismas. Por tanto, se puede utilizar cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen olefinas. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor agitado para un procedimiento discontinuo, o se puede usar un reactor de bucle o un reactor agitado continuo para un procedimiento continuo.

- 30 Un método de polimerización típico es un procedimiento de polimerización en suspensión (también conocido como procedimiento en forma de partículas), que es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 3.248.179, incorporada por referencia en la presente memoria en su totalidad. Otros métodos de polimerización de la presente invención para procedimientos en suspensión son los que emplean un reactor de bucle del tipo descrito en la patente de EE.UU. N° 3.248.179, incorporada por referencia en la presente memoria en su totalidad, y los utilizados en una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo, o bien combinaciones de los mismos, donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores. Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica, e incluyen hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. El término "diluyente", como se emplea en esta descripción, no significa necesariamente un material inerte, ya que este término pretende incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir al proceso de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que se pueden usar como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Típicamente, se puede usar isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión, como proporcionan las patentes de EE.UU. Nos. 4.424.341, 4.501.885, 4.613.484, 4.737.280 y 5.597.892, cada una de las cuales se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

- 45 Están contemplados por la presente invención diversos reactores de polimerización. Como se emplea en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización o sistema de reactores de polimerización capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros o copolímeros de la presente invención. Tales reactores pueden ser reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de solución, o cualquier combinación de los mismos. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales o bucles horizontales. Los reactores de solución pueden comprender reactores de tanque agitado o de autoclave.

- 50 Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes del catalizador, al menos un sistema reactor, al menos un sistema de recuperación del polímero o cualquier combinación adecuada de los mismos. Los reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además uno cualquiera, o combinación de, un sistema de almacenamiento del catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclado del diluyente, o un sistema de control. Tales reactores pueden comprender extracción y reciclado directo de catalizador, diluyente y polímero. De manera general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende

partículas de polímero y el diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor por sistema o múltiples sistemas de reactores que comprenden dos o más tipos de reactores operados en paralelo o en serie. Los sistemas de reactores múltiples pueden comprender reactores conectados entre sí para realizar la polimerización o reactores que no están conectados. El polímero puede ser polimerizado en un reactor bajo un juego de condiciones, y después transferido a un segundo reactor para polimerización bajo un juego diferente de condiciones.

Según un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle. Tales reactores son conocidos en la técnica, y pueden comprender bucles verticales o horizontales. Tales bucles pueden comprender un único bucle o una serie de bucles. Los reactores de bucles múltiples pueden comprender bucles tanto verticales como horizontales. La polimerización en suspensión se realiza típicamente en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y el polímero. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano e isobutano. El monómero, disolvente, catalizador y cualquier comonómero pueden ser alimentados continuamente a un reactor de bucle, donde se produce la polimerización. La polimerización se puede producir a bajas temperaturas y presiones. El efluente del reactor puede ser evaporado instantáneamente para retirar la resina sólida.

Según aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado gaseosa que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. La corriente de reciclado puede ser extraída del lecho fluidizado y vuelta a reciclar al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede ser extraído del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización de olefinas en fase gaseosa multietapas, en el que las olefinas son polimerizadas en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes a la vez que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

Según aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden preparar polímeros por iniciación por radicales libres, o empleando los catalizadores usados típicamente para polimerización de coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómeros frescos, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalíticos pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para la polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución. Durante la polimerización en solución, el monómero es puesto en contacto con la composición catalítica por agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un soporte que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ser llevado en fase de vapor al contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización es mantenida a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación durante la polimerización para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. La polimerización se puede efectuar de una manera discontinua, o de una manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

Según un aspecto adicional de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al 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 reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor hasta reactores posteriores para polimerización continuada. Tales reactores pueden incluir cualquier combinación, que incluye, pero no se limita a, reactores de bucles múltiples, reactores gaseosos múltiples, una combinación de reactores de bucle y gas, una combinación de reactores de autoclave o reactores de solución con reactores de gas o bucle, reactores de solución múltiples, o reactores de autoclave múltiples.

Después de que el polímero es producido, se puede formar en diversos artículos, que incluyen, pero no se limitan a, recipientes caseros, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Se pueden usar diversos procedimientos para formar estos artículos. Usualmente, se añaden aditivos y modificadores al polímero, a fin de proporcionar los efectos deseados. Usando la invención descrita en la

presente memoria, los artículos se pueden producir probablemente a un coste más bajo, mientras que se mantienen la mayoría o todas las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores de metaloceno.

E. Extrusión de tuberías

5 Según un aspecto, un método para preparar una tubería PE-100 es abarcado por la presente invención, comprendiendo el método extruir el polímero o copolímero en estado fundido a través de una boquilla para formar la tubería PE-100 y enfriar la tubería.

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

10 La extrusión de tuberías, en los términos más simples, se realiza fundiendo, transportando los gránulos de polietileno en una forma particular (generalmente una forma anular), y solidificando esa forma durante un proceso de enfriamiento. Hay numerosas etapas para la extrusión de tuberías, proporcionadas a continuación.

15 La materia prima polimérica puede ser una resina de polietileno prepigmentada o bien puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominadas "mezclas Sal y Pimienta"). En Norteamérica, la materia prima más común para la extrusión de tuberías son las "mezclas Sal y Pimienta". En Europa y otras áreas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es resina de polietileno prepigmentada. La materia prima es rígidamente controlada para obtener el producto acabado apropiado (tubería) y las especificaciones finales para el consumidor.

20 Después, la materia prima es alimentada a un extrusor. El sistema extrusor más común para la producción de tuberías es un extrusor de husillo único. El propósito del extrusor es fundir, transportar y homogeneizar los gránulos de polietileno. Las temperaturas de extrusión varían típicamente de 178°C a 232°C, dependiendo del diseño de husillo de extrusor y las propiedades de flujo del polietileno.

Después, el polímero fundido se hace pasar a través de una boquilla. La boquilla distribuye el fundido del polímero de polietileno homogéneo alrededor de un mandril sólido, que lo conforma en una forma anular. Se pueden hacer ajustes en la salida de la boquilla para intentar compensar el combado del polímero a través del resto del proceso.

25 A fin de que la tubería cumpla los parámetros dimensionales apropiados, la tubería se dimensiona después. Hay dos métodos para dimensionar: vacío o presión. Ambos emplean diferentes técnicas y diferente equipo.

30 Después, se enfría la tubería y se solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se lleva a cabo mediante el uso de varios tanques de agua donde el exterior de la tubería es sumergido, o bien se rocía agua sobre el exterior de la tubería. La tubería es enfriada desde la superficie exterior hasta la superficie interior. La pared interior y superficies interiores de la tubería pueden permanecer muy calientes durante un largo periodo de tiempo, ya que el polietileno es un pobre conductor del calor.

Finalmente, la tubería es impresa y enrollada o bien cortada a medida.

35 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no son para ser interpretados de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de la misma. Por el contrario, es de entender claramente que se puede recurrir a diversos otros aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de la misma, que, después de leer la descripción de la presente memoria, pueden ser sugeridos a un experto habitual en la técnica, sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

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

40 El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238, condición F, a 190°C, con un peso de 2.160 gramos.

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

45 La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

50 Las caracterizaciones reológicas en fusión se realizaron como sigue. Las medidas de cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10%) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometric Scientific Inc. usando geometría de platos paralelos. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190°C. Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a frecuencia (ω) fueron ajustados después a una curva usando el modelo empírico de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad a cizallamiento cero - η_0 , el tiempo de relajación viscosa característico - τ_η , y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico de Yasuda-Yasuda (CY) simplificado es como sigue.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_0 \omega)^2]^{(1-a)/2}}$$

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

η_0 = viscosidad a cizallamiento cero;

τ_0 = tiempo de relajación viscosa;

5 a = parámetro de "amplitud";

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

ω = frecuencia angular de la deformación de cizallamiento oscilatorio.

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

Se usó un "Quantochrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" para determinar el área superficial específica ("área superficial") y el volumen de poro específico ("volumen de poro"). Este instrumento se adquirió en
 15 la Quantochrome Corporation, Syosset, N.Y.

Los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de 145°C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l como estabilizador en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 µl con una concentración de polímero
 20 nominal de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150°C durante 5 horas con agitación ocasional, suave. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300 mm) y fueron calibradas con un patrón de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

Las distribuciones de pesos moleculares y los perfiles de ramificación se obtuvieron mediante cromatografía de exclusión de tamaños usando un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son las descritas anteriormente. Sin embargo, el volumen de inyección de muestras fue 500 µl. Las muestras fueron introducidas en el detector FTIR por medio de una tubería de transferencia calentada y una celda de flujo (ventanas de KBr, 1 mm de camino óptico, y aprox. 70 µl de volumen de celda). Las temperaturas de la tubería de transferencia y la celda de flujo fueron mantenidas a 143 ± 1°C y 140 ± 1°C, respectivamente. Se usó en estos estudios un espectrofotómetro de FTIR
 25 Perkin Elmer (PE 2000) equipado con un detector de banda estrecha de telururo de cadmio y mercurio (MCT).

Todos los espectros se adquirieron usando el software Timebase de Perkin Elmer. Se obtuvieron espectros de fondo del disolvente TCB antes de cada ensayo. Todos los espectros de IR se midieron a una resolución de 8 cm⁻¹ (16 barridos). Los cromatogramas fueron generados usando la absorbancia de valor cuadrático medio sobre la región espectral de 3.000-2.700 cm⁻¹ (es decir, el FTIR sirve como detector de concentración). Los cálculos de peso
 35 molecular se hicieron como se describió previamente usando un patrón de polietileno (PE) de peso molecular amplio [véase Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB, *Polymer* 2000;41:7175]. Los espectros de intervalos de tiempo individuales del cromatograma son analizados posteriormente en cuanto a los niveles de ramificación de comonomero usando técnicas quimiométricas. Todos los espectros de calibración fueron tomados a concentraciones de muestra que excedían por mucho las necesitadas para una buena señal a ruido (es decir, > 0,08
 40 mg/ml en el detector).

La determinación de la ramificación se hizo como sigue. Se usaron en estudios de calibración y verificación fracciones de gradiente de disolvente de peso molecular estrecho ($M_w/M_n \sim 1,1$ a 1,3) de etileno 1-buteno, etileno 1-hexeno, homopolímeros de etileno y alcanos de bajo peso molecular. El contenido de metilo total de estas muestras varió de 1,4 a 82,7 metilos por 1.000 carbonos totales. El contenido de metilo de las muestras se calculó a partir del M_n o se midió usando espectroscopía C-13 NMR. Los espectros de C-13 NMR se obtuvieron en muestras al 15% en peso en TCB usando un Espectrómetro Varian Unity de 500 MHz operado a 125°C como se describió previamente [véase Randall JC, Hsieh ET, *NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure*, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington DC, 1984]. El contenido de metilos por 1.000 carbonos por NMR se obtuvo multiplicando (X 1.000) la relación de las señales de metilo totales a la intensidad de señal total.
 45
 50

Se generó una curva de calibración de mínimos cuadrados parciales (PLS) usando el software quimiométrico Pirouette (Infometrix) para correlacionar cambios en los espectros de absorción FTIR con valores calculados o

medidos por NMR para metilos/1.000 carbonos totales para las 25 muestras. Los espectros de absorción FTIR usados en el modelo de calibración se hicieron a partir de espectros co-añadidos recogidos a través de la muestra entera. Sólo se usó una porción de la región espectral (2.996 y 2.836 cm^{-1}) en la etapa de calibración, a fin de minimizar los efectos de la absorción de disolvente residual. El preprocesamiento de los datos espectrales incluyó normalización de área, tomando la primera derivada de los espectros y centrando a la media todos los datos.

Se calculó y optimizó un modelo de calibración de cuatro componentes usando el procedimiento de validación cruzada ($\text{RSQ}=0,999$, $\text{SEV}=0,7$). El modelo de calibración se verificó usando 23 muestras adicionales. Los valores predichos frente a reales para los datos de validación mostraron excelente correlación ($\text{RSQ}=0,987$) y exhibieron un error de predicción de valor cuadrático medio igual a $\pm 0,4$ grupos metilo por 1.000 moléculas de carbono totales.

Los niveles de ramificación de cadena corta se calcularon restando contribuciones de extremos de cadena metílicos. La cantidad de extremos de cadena metílicos se calculó usando la ecuación $\text{Me}_{\text{ce}} = \text{C}(2 - \text{V}_{\text{ce}})/\text{M}$, donde Me_{ce} es el número de extremos de cadena metílicos por 1.000 moléculas de carbono totales, C es una constante igual a 14.000, V_{ce} es el número de extremos de cadena terminados en vinilo (1 para resinas catalizadas por cromo), y M es el peso molecular calculado para un intervalo particular de la distribución de pesos moleculares.

Los valores de resistencia al crecimiento lento de grietas PENT se obtuvieron a 80°C (176°F) según ASTM F1473 (2001), con la excepción de que la carga inicial fue 3,8 MPa, a fin de acelerar el ensayo. Este ensayo PENT a 3,8 MPa se puede denominar ensayo PENT “de alta tensión”.

El ensayo Charpy fue el ensayo de Energía Charpy a Temperatura Ambiente de Cortes con Navaja, llevado a cabo según ASTM F2231.

Preparación de complejos de ciclopentadienilo y compuestos de metalloceno

Los complejos de ciclopentadienilo y metallocenos usados en los diversos ejemplos o descritos en la presente memoria se compraron o se prepararon como sigue. Todas las manipulaciones que implican reactivos y materiales sensibles al aire se realizaron en atmósfera de nitrógeno usando una línea Schlenk estándar o técnicas de caja seca. El disolvente THF fue destilado a partir de potasio, mientras que el éter dietílico, cloruro de metileno, pentano y tolueno anhidros (Fisher Scientific Company) fueron almacenados sobre alúmina activada. Todos los disolventes fueron desgasificados y almacenados en atmósfera de nitrógeno. El cloruro de circonio (IV) (99,5%) y el n-butil-litio fueron comprados a Aldrich Chemical Company y se usaron como se recibieron. Los productos fueron analizados por ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , referenciado contra el pico de CHCl_3 residual a 7,24 ppm) o ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , referenciado contra la línea central de CDCl_3 a 77,00 ppm).

Preparación del activador-soporte de alúmina sulfatada

Se impregnó hasta humedad incipiente alúmina A, de W.R. Grace Company, con una solución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, la alúmina tenía un área superficial de aproximadamente $330\text{ m}^2/\text{gramo}$ y un volumen de poro de aproximadamente $1,3\text{ cm}^3/\text{gramo}$. La cantidad de sulfato de amonio usada fue igual a 20% de la alúmina de partida. El volumen de agua usado para disolver el sulfato de amonio fue calculado a partir del volumen de poro total de la muestra de partida (es decir, 2,6 ml de agua para cada gramo de alúmina a ser tratado). Así, se empleó una solución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por ml de agua. La arena húmeda resultante se secó en una estufa de vacío durante una noche a 120°C , y después se cribó a través de una criba de malla 35. Finalmente, el material fue activado en una corriente fluidizante de aire seco a 550°C durante 3 horas, en el caso de muestras a escala de laboratorio, o 6 horas, para las muestras de planta piloto más grandes. Después las muestras se almacenaron en atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo 1

Síntesis a temperatura ambiente de $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$

Se preparó $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$ como se describe en el Ejemplo 2, excepto que la etapa de reflujo se omitió. En lugar de eso, la mezcla de $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ y ZrCl_4 se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. La FIG. 1 presenta el espectro de NMR para el $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$ formado según el Ejemplo 1. La relación molar obtenida para el producto $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$ al material de partida $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ fue 1,4:1.

Ejemplo 2

Preparación inventiva de $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$

Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (20,0 g, 49,4 mmol), ZrCl_4 (12,7 g, 54,4 mmol), 300 ml de tolueno y una barra de agitación. La suspensión amarilla resultante se llevó a reflujo en atmósfera de N_2 durante aproximadamente 20 h. La mezcla de reacción marrón oscura-negra fue centrifugada para retirar el exceso de ZrCl_4 y el tolueno se retiró del filtrado a presión reducida para obtener un aceite espeso marrón-negro. El producto fue precipitado un par de veces con una mezcla de CH_2Cl_2 /pentano y se secó a vacío (0,1 mm, 1 h) para dar el producto deseado como un sólido marrón. (27 g, 87%). La FIG. 2 presenta el espectro de NMR para el $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$

formado según el Ejemplo 2. La relación molar obtenida para el producto $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$ al material de partida $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ fue 52:1. Así, el método de preparación de $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$ según la presente invención mejora significativamente el rendimiento y selectividad de la reacción.

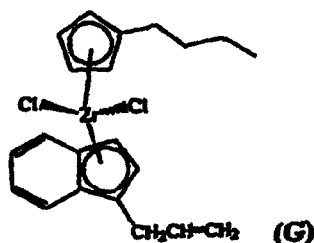
Ejemplo 3

5 Preparación de $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_3\text{-(nBu,Me)1,3}]\text{Cl}_3$

Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con $(1,3 \text{ Me,nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (20,0 g, 46,2 mmol), ZrCl_4 (11,9 g, 50,7 mmol), 200 ml de tolueno y una barra de agitación. La suspensión amarilla resultante se llevó a reflujo en atmósfera de N_2 durante aproximadamente 20 h. La mezcla de reacción marrón oscura-negra fue centrifugada para retirar el exceso de ZrCl_4 y el tolueno se retiró del filtrado a presión reducida para obtener un aceite espeso marrón-negro. El producto fue precipitado un par de veces con una mezcla de CH_2Cl_2 /pentano y se secó a vacío (0,1 mm, 1 h) para dar el producto deseado como un sólido marrón (23 g, 76%). ^1H NMR (CDCl_3 , δ) 0,94 (t, $J = 7,5$ Hz, CH_3), 1,62-1,31 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,44 (s, CH_3), 2,81-2,75 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 6,24 (s ancho, 1, C_5H_4), 6,45 (s ancho, 2, C_5H_4).

Ejemplo 4

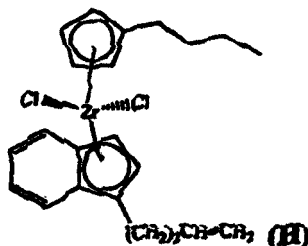
Preparación de $\text{Zr}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{CH}_3]\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-1-(CH}_2\text{CH=CH}_2)\}\text{Cl}_2$



Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con nBuCpZrCl_3 (20,0 g, 62,7 mmol) y aproximadamente 400 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C , tiempo después del cual se añadieron con cánula 10,7 g, 66,0 mmol, de $\text{Li}[(\text{C}_9\text{H}_6)\text{-1(alilo)}]$ como una solución etérica. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y el disolvente se retiró a vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para retirar LiCl . La retirada del disolvente a vacío dio un sólido amarillo-marrón que fue disuelto en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. La suspensión resultante se filtró, y el precipitado se secó a presión reducida (0,1 mm, 1 h) para dar el producto como un sólido amarillo (17,0 g, 62%). ^1H NMR (CDCl_3 , δ) 0,87 (t, $J = 7,2$ Hz, CH_3), 1,50-1,22 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,58-2,42 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3,77-3,62 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,10-5,02 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,78-5,76 (m, 1, C_5H_4), 5,87-5,83 (m, 2, C_5H_4), 5,99-5,91 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6,04-6,00 (m, 1, C_5H_4), 6,39-6,37 (m, 1, C_9H_6), 6,63 (d, $J = 3,0$ Hz, 1, C_9H_6), 7,28-7,18 (m, 2, C_9H_6), 7,60-7,56 (m, 2, C_9H_6).

Ejemplo 5

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

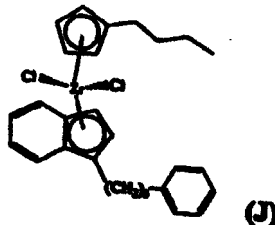


Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con nBuCpZrCl_3 (5,4 g, 17,0 mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C , tiempo después del cual se añadieron con cánula 3,0 g, 17,0 mmol, de $\text{Li}[(\text{C}_9\text{H}_6)\text{-1(butenilo)}]$ como una solución etérica. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y el disolvente se retiró a vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para retirar LiCl . La retirada del disolvente a vacío dio un sólido amarillo-marrón que fue disuelto en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. La suspensión resultante se filtró, y el precipitado se secó a presión reducida (0,1 mm, 1 h) para dar el producto como un sólido amarillo (7,2 g, 93%). ^1H NMR (CDCl_3 , δ) 0,79 (t, $J = 7,2$ Hz, CH_3), 1,41-1,14 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,49-2,19 (m, 4, CH_2), 3,07-2,84 (m, CH_2), 4,97-4,84 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,65-5,62 (m, 1, C_5H_4), 5,81-5,68 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, C_5H_4), 5,95-5,91 (m, 1, C_5H_4),

6,30-6,29 (m, 1, C₉H₆), 6,56 (d, $J = 3,3$ Hz, 1, C₉H₆), 7,20-7,11 (m, 2, C₉H₆), 7,53-7,49 (m, 2, C₉H₆).

Ejemplo 6

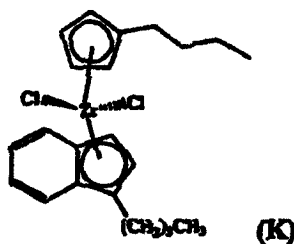
Preparación de $\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3\}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-1-[(CH}_2\text{)}_3\text{Ph}]\}\text{Cl}_2$



- 5 Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con nBuCpZrCl₃ (19,9 g, 62,4 mmol) y aproximadamente 400 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, tiempo después del cual se añadieron con cánula 15,0 g, 62,4 mmol, de Li[(C₉H₆)-1(3-fenilpropilo)] como una solución etérica. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y el disolvente se retiró a vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para retirar LiCl. La retirada del disolvente a vacío dio un sólido amarillo-marrón que fue disuelto en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. La suspensión resultante se filtró, y el precipitado se secó a presión reducida (0,1 mm, 1 h) para dar el producto como un sólido amarillo (23,6 g, 73%). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 0,80 (t, $J = 7,2$ Hz, CH₃), 1,42-1,15 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 1,96-1,84 (m, 2, CH₂), 2,49-2,34 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 2,69-2,53 (m, 2, CH₂), 3,03-2,80 (m, 2, CH₂), 5,64-5,62 (m, 1, C₅H₄), 5,75-5,71 (m, 2, C₅H₄), 5,93-5,91 (m, 1, C₅H₄), 6,31-6,30 (m, 1, C₉H₆), 6,56 (d, $J = 3,3$ Hz, 1, C₉H₆), 7,20-7,05 (m, 7, C₉H₆, C₆H₅), 7,53-7,46 (m, 2, C₉H₆).

Ejemplo 7

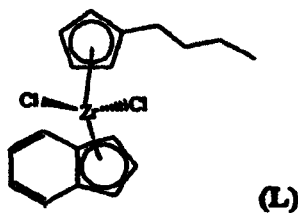
Preparación de $\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3\}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-1-[(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3]\}\text{Cl}_2$



- 20 Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con nBuCpZrCl₃ (5,4 g, 16,8 mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, tiempo después del cual se añadieron con cánula 3,0 g, 16,8 mmol, de Li[(C₉H₆)-1(butilo)] como una solución etérica. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y el disolvente se retiró a vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para retirar LiCl. La retirada del disolvente a vacío dio un sólido amarillo-marrón que fue disuelto en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. La suspensión resultante se filtró, y el precipitado se secó a presión reducida (0,1 mm, 1 h) para dar el producto como un sólido amarillo (3,7 g, 48%). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 0,88-0,78 (m, 6, CH₃), 1,58-1,15 (m, 8, CH₂), 2,50-2,35 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 2,99-2,73 (m, 2, CH₂), 5,67-5,64 (m, 1, C₅H₄), 5,77-5,73 (m, 2, C₅H₄), 5,96-5,92 (m, 1, C₅H₄), 6,31-6,30 (m, 1, C₉H₆), 6,56 (d, $J = 3,3$ Hz, 1, C₉H₆), 7,21-7,09 (m, 2, C₉H₆), 7,54-7,49 (m, 2, C₉H₆).

Ejemplo 8

- 30 Preparación de $\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3\}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\}\text{Cl}_2$

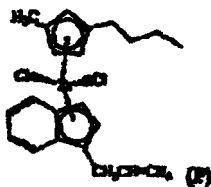


Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con nBuCpZrCl₃ (1,0 g, 3,1 mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, tiempo después del cual se añadieron con cánula 0,4 g, 3,1

mmol, de indenil-litio como una solución etérica. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y el disolvente se retiró a vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para retirar LiCl. La retirada del disolvente a vacío dio un sólido amarillo-marrón que fue disuelto en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió hasta -35°C durante un par de horas. La suspensión resultante se filtró, y el precipitado se secó a presión reducida (0,1 mm, 1 h) para dar el producto como un sólido amarillo (0,8 g, 64%). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 0,81 (t, *J* = 5,0 Hz, CH₃), 1,43-1,16 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 2,47-2,42 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 5,76 (t, *J* = 2,4 Hz, 2, C₅H₄), 5,87 (t, *J* = 2,4 Hz, 2, C₅H₄), 6,42 (d, *J* = 3,0 Hz, 2, C₉H₇), 6,82 (t, *J* = 3,3 Hz, 1, C₉H₇), 7,22-7,16 (m, 2, C₉H₇), 7,60-7,56 (m, 2, C₉H₇).

Ejemplo 9

- 10 Preparación de Zr[η⁵-C₅H₃-(*n*Bu, Me)1,3]]{η⁵-C₉H₆-1-[(CH₂CH=CH₂)]Cl₂



- Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con (1,3-MeBuCp)ZrCl₃ (5,0 g, 15,0 mmol) y aproximadamente 150 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió hasta 0°C, tiempo después del cual se añadieron con cánula 2,5 g, 15,0 mmol, de Li[(C₉H₆)-1(alilo)] como una solución etérica. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y el disolvente se retiró a vacío. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para retirar LiCl. La retirada del disolvente a vacío dio un sólido oleoso amarillo-marrón que se disolvió en una mezcla de pentano, se filtró y se enfrió hasta -35°C. La suspensión resultante se filtró, y el precipitado se secó a presión reducida (0,1 mm, 1 h) para dar el producto como un sólido oleoso, amarillo (3,9 g, 57%). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 0,85-0,77 (m, 6, CH₃), 1,46-1,12 (m, 8, CH₂(CH₂)₂CH₃), 1,96 (s, CH₃), 2,04 (s, CH₃), 2,49-2,11 (m, CH₂(CH₂)₂CH₃), 3,72-3,53 (m, 4, CH₂=CHCH₂), 5,02-4,92 (m, 4, CH₂=CHCH₂), 5,16 (t, *J* = 2,7 Hz, 1, C₅H₄), 5,26 (t, *J* = 2,7 Hz, 1, C₅H₄), 5,74-5,70 (m, 2, C₅H₄), 5,87-5,82 (m, 2, C₅H₄), 5,80-5,88 (m, CH₂=CHCH₂), 6,27-6,25 (m, 2, C₉H₆), 6,47-6,46 (m, 2, C₉H₆), 7,19-7,09 (m, 4, C₉H₆), 7,51-7,44 (m, 4, C₉H₆).

Ejemplo 10

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

- 25 El dicloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metanocirconio se puede preparar usando numerosas técnicas. Se describen varias técnicas en el documento US 2005/0285284, "IMPROVED SYNTHESIS OF ANSA-METALLOCENES AND THEIR PARENT LIGANDS IN HIGH YIELD", incorporado por referencia en la presente memoria en su totalidad.

- Se proporcionan en la presente memoria varias técnicas para preparar el ligando a modo de ejemplo y no a modo de limitación. Los correspondientes *ansa*-metalocenos que comprenden los ligandos descritos en la presente memoria se preparan de la manera usual, según uno cualquiera de diversos procedimientos conocidos en la técnica, como entenderá un experto habitual. Por ejemplo, un procedimiento para preparar el correspondiente *ansa*-metaloceno de dicloruro de circonio a partir de estos ligandos usa 2 equivalentes de *n*-butil-litio (en hexanos) para tratar una solución en éter dietílico agitada del ligando parental, típicamente a aproximadamente 0°C. Una vez que se ha añadido el *n*-butil-litio, la solución de éter se deja calentar típicamente hasta la temperatura ambiente durante una noche. La solución del ligando parental diluido es añadida entonces lentamente a una suspensión de ZrCl₄ en pentano, usualmente a aproximadamente 0°C. El disolvente se retira a vacío para dar un sólido que puede ser lavado con pentano y extraído con diclorometano o disolventes similares.

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

- Se carga un matraz de un litro con 2,7-di-terc-butilfluoreno (50 g, 179,6 mmol) y una barra de agitación, se tapa con un septo de goma, y se coloca en una atmósfera de nitrógeno. Se añade éter dietílico (aproximadamente 200 ml) por medio de una cánula, y la mezcla resultante se enfría hasta -78°C en un baño de hielo seco. Esta mezcla se agita a esta temperatura mientras se añade lentamente por medio de una jeringuilla *n*-butil-litio (19,9 ml de 10 M en hexanos, 190 mmol). Después de que la adición de *n*-butil-litio está completa, la solución rojiza se calienta lentamente hasta la temperatura ambiente y se agita durante una noche (al menos aproximadamente 12 horas). Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfría hasta -78°C, y se añade rápidamente (en menos que 1 minuto) 6-butenil-6-metilfulveno (40 ml) a esta temperatura con agitación. Tras completarse la adición del fulveno, la mezcla se retira del baño de hielo seco y se calienta hasta la temperatura ambiente, y se toma una alícuota GC después de aprox. 15 minutos después de la retirada del baño de hielo seco.

La agitación se continúa durante 7 horas, tiempo después del cual la mezcla de reacción es inactivada con una solución saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ (300 ml). La capa orgánica se extrae con éter dietílico, se lava dos veces con H_2O (500 ml), se seca sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora a sequedad para dar un sólido. Se añade metanol (aprox. 500 ml) al sólido y la mezcla se agita durante una noche para formar el producto como un sólido blanco finamente dividido. Después de la filtración, el lavado con MeOH y el secado durante una noche, se aísla el ligando parental deseado, 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano, y se puede usar sin purificación adicional.

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

Se carga un matraz de un litro con 2,7-di-terc-butilfluoreno (50 g, 179,6 mmol) y una barra de agitación, se tapa con un septo de goma, y se coloca en una atmósfera de nitrógeno. Se añade éter dietílico (aproximadamente 300 ml) por medio de una cánula, y la mezcla resultante se enfría hasta -78°C en un baño de hielo seco. Esta mezcla se agita a esta temperatura mientras se añade lentamente por medio de una jeringuilla *n*-butil-litio (21,5 ml de 10 M en hexanos, 215 mmol). Después de que la adición de *n*-butil-litio está completa, la solución rojiza se calienta lentamente hasta la temperatura ambiente y se agita durante una noche (al menos aproximadamente 12 horas), para proporcionar una solución en éter de 2,7-di-terc-butilfluorenil-litio.

Otro matraz de un litro dotado de un embudo de adición se carga con 6-butenil-6-metilfulveno (37 g, 253 mmol) y una barra de agitación, y se enfría hasta 0°C en una atmósfera de nitrógeno. La solución en éter de 2,7-di-terc-butilfluorenil-litio preparada anteriormente se añade de un modo gota a gota al fulveno a 0°C por medio del embudo de adición a lo largo del curso de aproximadamente una hora. La mezcla de reacción de color oscuro resultante se calienta hasta la temperatura ambiente y se agita durante una noche (al menos aproximadamente 12 horas) en una atmósfera de nitrógeno. Después, la mezcla de reacción se inactiva con la lenta adición de una solución saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ (300 ml), la capa orgánica se extrae con éter, se lava dos veces con H_2O (500 ml), se seca sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora a sequedad. El producto bruto obtenido por este método se disuelve después en pentano y se mantiene a aproximadamente 0°C en un congelador, dando de este modo el producto como un sólido blanco que se lava con pentano frío, se seca a vacío, y se aísla y usa sin purificación adicional. Se podría aislar producto adicional en cantidades más pequeñas concentrando las aguas madres y los lavados combinados y poniéndolos de nuevo en el congelador.

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

Una solución en éter de 2,7-di-terc-butilfluorenil-litio se prepara y añade de un modo gota a gota a lo largo del curso de aproximadamente 1 hora a 6-butenil-6-metilfulveno neto (a 0°C) de la misma manera que en el Método A1. La mezcla de reacción resultante se calienta después hasta la temperatura ambiente y se agita durante 2 días en una atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo, se añaden 5 ml adicionales de 6-butenil-6-metilfulveno y 30 ml adicionales de la solución de *n*-butil-litio a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Esta mezcla se agita durante una noche a temperatura ambiente.

Después, la mezcla de reacción se inactiva con la lenta adición de una solución saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ (300 ml), la capa orgánica se extrae con éter, se lava dos veces con H_2O (500 ml), se seca sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora a sequedad. El producto bruto obtenido por este método se disuelve y se cristaliza a partir de una solución de pentano: Et_2O (mezcla 4:1 en volumen) a aproximadamente 0°C , dando de este modo el producto como un sólido blanco.

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

Una solución en THF de 2,7-di-terc-butilfluorenil-litio se prepara y añade de un modo gota a gota a lo largo del curso de aproximadamente 1 hora a la solución de 6-butenil-6-metilfulveno neto (a 0°C) de la misma manera que en el Método A1. La mezcla de reacción de color oscuro resultante se calienta hasta la temperatura ambiente y se agita durante una noche (al menos aproximadamente 12 horas) en una atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla de reacción en THF se inactiva con la lenta adición de una solución saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ (300 ml), la capa orgánica se extrae con éter dietílico, se lava dos veces con H_2O (500 ml), se seca sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora a sequedad. El producto bruto obtenido por este método se disuelve después y se cristaliza a partir de pentano a aproximadamente 0°C , dando de este modo el producto como un sólido blanco.

Ejemplo 11

Preparación de dicloruro de 1-(fenil)-1-(butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metanocirconio

Se carga un matraz de fondo redondo de 1 l con fluoreno (23,2 g, 139,6 mmol), THF (400 ml) y una barra de agitación, y se enfría hasta -78°C mientras se añade lentamente *n*-butil-litio (165 mmol). La mezcla se calienta hasta la temperatura ambiente, se agita durante una noche, se enfría hasta 0°C , y se añade por medio de una cánula 6-fenil-6-(5-butenil)fulveno (38 g, 171 mmol), disuelto en THF. Después de agitar durante dos días a temperatura ambiente, la reacción se inactiva con solución saturada de NH_4Cl , el material orgánico se extrae con éter dietílico, y los extractos se secan sobre Na_2SO_4 anhidro. Tras la retirada del disolvente, se aísla un aceite amarillo. La cromatografía de este aceite a través de sílice usando heptano proporciona el ligando deseado, que se puede usar

sin purificación adicional.

Ejemplo 12

Comparación de los catalizadores inventivos con $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$

Se realizaron varios ensayos de polimerización para demostrar la actividad de soporte de diversos metalocenos de la presente invención comparada con la actividad de soporte de dicloruro de bis-indenilcirconio (obtenido de Witco bajo el nombre comercial Eurecen 5032).

Todos los ensayos de polimerización en laboratorio se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 3,785 litros (un galón). El reactor empleó un agitador operado por aire con un impulsor de tres cuchillas, y se ajustó para funcionar a 1180 rpm para la duración de un ensayo. El reactor también fue alojado en una camisa de acero con tubos de suministro que llevaban a una unidad de intercambio de calor, que fue a su vez conectada a agua de refrigeración y una línea de vapor, que permitía el control de la temperatura.

El inicio de la secuencia de carga al reactor fue mediante un orificio de carga abierto a la vez que se purgaba con vapor de isobutano. Se inyectó un alquilaluminio, seguido rápidamente por la adición del activador sólido y la solución del catalizador. El orificio de carga se cerró y se añadió isobutano a 138 kPa (20 psi). Se utilizó un recipiente secundario para contener una cantidad medida de hexeno, y este fue impulsado hacia el reactor con dos litros de isobutano líquido apoyado por presión de nitrógeno. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron hasta 2 grados centígrados por debajo de la temperatura de ensayo deseada, y después se introdujo etileno. Una unidad de masa flujo permitió que la presión subiera rápidamente hasta 35 kPa (5 psi) por debajo de la presión de ensayo requerida, y permitió la suave transición del flujo de etileno hasta que se alcanzaron los niveles de la temperatura (90°C) y la presión del reactor (3.103 kPa, 450 psi) especificadas. La presión del reactor fue mantenida mediante la adición de etileno según demanda. Estos niveles de temperatura y presión fueron mantenidos durante el tiempo del ensayo (30 min). Al completarse el tiempo de ensayo, el flujo de etileno fue detenido y la presión del reactor fue purgada lentamente. Cuando la presión y temperatura fueron suficientemente bajas para ser seguras, se abrió el reactor y se recogió el polvo polimérico granular. La actividad fue especificada como gramos de polímero producidos por gramo de activador sólido cargado por hora. Se presenta un resumen de los diversos ensayos en la Tabla 1.

Tabla 1.

Ensa- yo	Catali- zador	Peso cat. (mg)	R_3Al (ml)	Tiempo (min)	1- hexeno (g)	Soporte	Soporte (mg)	PE sólido (g)	Actividad soporte (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI g/10 min
12-1	G	1,5	TNBAL 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	50	227	9080	0,09	2,36
12-2	G	1,5	TIBA 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	50	136	5440	0,05	1,5
12-3	H	1,5	TIBA 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	50	177	7080	0	0,87
12-4	J	1,5	TNBAL 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	50	90	3600	0,03	1,18
12-5	J	1,5	TIBA 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	50	87	3480	0,01	0,78
12-6	K	1,5	TNBAL 1	60	10	Al_2O_3 sulfatada	50	210	4200	0,09	2,02
12-7	L	3	TIBA 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	100	177	3540	0	1,76
12-8	P	3	TIBA 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	100	130	2600	0,01	0,56
12-9	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$	3	TIBA 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	100	219	4380	0	1
12-10	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$	2	TNBAL 1	30	10	Al_2O_3 sulfatada	100	175	3500	0,37	6,76

Como se muestra en la **Tabla 1**, los catalizadores inventivos G (Ensayos 12-1 y 12-2) y H (Ensayo 12-3), que tenían

cada uno un indenilo con un sustituyente en la posición 1 incorporando una olefina terminal, y un ciclopentadienilo monosustituído, muestran actividades de polimerización (actividad del soporte) de aproximadamente 25 a aproximadamente 60% más altas que el $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ bajo condiciones similares (Ensayos 12-9 y 12-10).

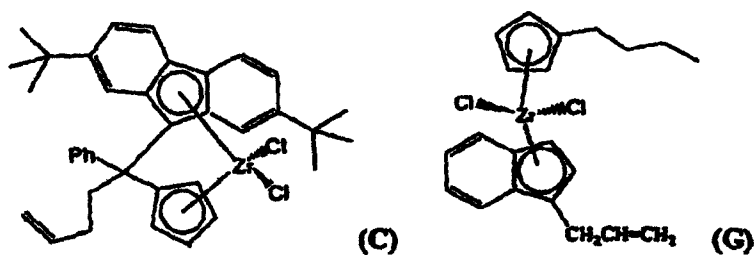
- 5 Adicionalmente, se evaluaron polímeros producidos por los compuestos de metalloceno G y J, y $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ usando ^{13}C NMR para determinar el nivel de incorporación de 1-hexeno (Ensayos 12-11 a 12-15). El $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ se considera generalmente un catalizador de incorporación de comonomero pobre. Los resultados de la evaluación se presentan en la **Tabla 2** y se ilustran en la **FIG. 3**. Como es evidente a partir de los datos presentados, hay una caída de casi 50% en la incorporación de 1-hexeno en los polímeros formados usando los compuestos de metalloceno G y J, comparado con el polímero formado usando $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$.

10 **Tabla 2.**

Ensayo	Catalizador	Peso cat. (mg)	1-hexeno (g)	R_3Al (ml)	Soporte	Soporte (mg)	PE sólido (g)	MI (g/10 min)	HLMI g/10 min	1-hexeno (% moles butilo)
12-11	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$	1,5	10	TIBA	Al_2O_3 sulfatada	50	101	0,04	3,32	0,13
12-12	G	1,5	10	TIBA	Al_2O_3 sulfatada	50	117	0,09	2,24	0,08
12-13	J	3,0	10	TIBA	Al_2O_3 sulfatada	100	340	0	0,88	0,066
12-14	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$	2,0	25	TIBA	Al_2O_3 sulfatada	100	246	0,43	11,02	0,37
12-15	J	3,0	25	TIBA	Al_2O_3 sulfatada	100	258	0,20	5,47	0,19

Ejemplo 13

- Se realizaron polimerizaciones en planta piloto para demostrar la capacidad de usar sistemas catalíticos de metalloceno duales según la presente invención para formar un polímero bimodal. Se usó el compuesto de metalloceno C para formar el componente de alto peso molecular y se usó el compuesto de metalloceno G para formar el componente de bajo peso molecular.



- 20 Para preparar una disolución del metalloceno C, 2,00 g del metalloceno C, dicloruro de 1-(fenil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metanocirconio, se suspendió en aproximadamente 200 ml de hexeno-1, seguido de la adición de 25 gramos de trietilaluminio neto (93%), en atmósfera de nitrógeno. Esta disolución se diluyó con 100 a 240 gramos de n-heptano, y se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,14 kilogramos (40 libras) de disolución.

- 25 Para preparar una disolución del metalloceno G, se disolvieron 2,00 g del metalloceno G sólido en 420 ml de tolueno en atmósfera de nitrógeno. La disolución se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,14 kilogramos (40 libras) de disolución.

Se usó tri-n-butilaluminio (TNBAL) (obtenido de Akzo Corporation) como co-catalizador. El TNBAL se obtuvo como una disolución neta y se diluyó a 10 por ciento en peso con heptano. El cocatalizador se añadió en una concentración en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 26 partes por millón del diluyente en el (los) reactor(es) de polimerización. Para impedir la acumulación estática en el reactor, se añadió usualmente una

pequeña cantidad (menos que 5 ppm en peso de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como "Stadis 450".

Las polimerizaciones en planta piloto se realizaron en un reactor de bucle de suspensión de 87 litros (23 galones) a una velocidad de producción de aproximadamente 11,3 kilogramos (25 libras) de polímero por hora. Los ensayos de polimerización se llevaron a cabo bajo condiciones de proceso continuo en forma de partículas en un reactor de bucle (también conocido como proceso en suspensión) poniendo en contacto una disolución de metaloceno, tri-n-butilaluminio y un activador sólido en un autoclave agitado de 300 ml con salida continua hacia el reactor de bucle.

El precontacto se llevó a cabo de la siguiente manera. Se alimentó la disolución de tri-n-butilaluminio y la disolución de metaloceno como corrientes independientes a un tubo corriente arriba del autoclave, donde entraron en contacto una con otra. El activador sólido (alúmina sulfatada) se inundó con isobutano en un tubo entre el tubo mencionado anteriormente y el autoclave, poniendo en contacto la mezcla tri-n-butilaluminio/metaloceno justo antes de entrar en el autoclave. La inundación de isobutano usada para transportar el activador sólido al autoclave se ajustó a una velocidad que daría como resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 25 minutos en el autoclave. El flujo total del autoclave entró después en el reactor de bucle.

El etileno usado fue etileno de grado polimerización (obtenido de Union Carbide Corporation) que fue purificado a través de una columna de alúmina y activado a 250°C (482°F) en nitrógeno. El 1-hexeno, cuando se usó, fue 1-hexeno de grado polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company LP) que fue purificado mediante purga de nitrógeno y almacenado sobre tamiz molecular 13x activado a 250°C (482°F) en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle de 15,2 cm de diámetro, lleno de líquido, que tenía un volumen de 87 litros (23 galones). Se usó isobutano líquido como diluyente. Se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del componente de bajo peso molecular del producto polimérico. El isobutano fue isobutano de grado polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical, Borger, Tex.) que fue purificado adicionalmente por destilación y hecho pasar posteriormente a través de una columna de alúmina (activada a 250°C (482°F) en nitrógeno).

Las condiciones del reactor incluyeron una presión de alrededor de 4 MPa (580 psi), y una temperatura que fue variada desde aproximadamente 90°C (194°F) a aproximadamente 99°C (210°F). También, el reactor fue operado para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1 hora. El activador sólido se añadió mediante un alimentador de válvula de bola antirretorno circulante de 0,35 cm³ y se alimentó al autoclave de 300 ml como se describió anteriormente. Las concentraciones del sistema catalítico en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a 2 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se retiró del reactor a la velocidad de aproximadamente 11,34 kilogramos (25 libras) por hora y se recuperó en una cámara de separación rápida. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero en atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 60 a aproximadamente 80°C (aproximadamente 40 a aproximadamente 176°F).

Se prepararon diversas resinas según el procedimiento anterior. Los resultados de la evaluación se presente en la **Tabla 3**.

Tabla 3.

Ensayo	Metaloceno (Relación)	H ₂ (mLb/h)	HLMI pelet (dg/10 min)	MI pelet (dg/10 min)	Densidad (pelets) (g/cm ³)	M _w (x103)	M _w / M _n	Charpy (J a 23 C), de muescas
13-1	C+G (2,3)	4	3,96	0,08	0,9497	243	9,9	1,55
13-2	C+G (2)	4	7,2	0,12	0,9522	210	16,9	1,56
13-3	C+G (1,9)	4	4,24	0,08	0,9497	239	9,9	1,94
13-4	C+G (2)	6	5,2	0,12	0,9486	200	15,3	1,64

Como se evidente, las resinas producidas según la presente invención exhiben excelente resistencia al impacto, ilustrada por el impacto charpy de muescas a 23°C.

La **FIG.4** presenta las curvas GPC para las resinas producidas en el ensayo 13-1, 13-2, 13-3 y 13-4, que demuestran que se obtiene un polímero con una distribución de pesos moleculares bimodal real a partir de las composiciones catalíticas de esta invención.

En suma, la presente invención proporciona diversas composiciones catalíticas, métodos para formar una composición catalítica, y resinas y tuberías formadas usando las composiciones catalíticas. La composición catalítica incluye generalmente dos compuestos de metaloceno, un activador y un cocatalizador. Los dos compuestos de metaloceno se seleccionan de tal modo que los dos metalocenos producen polímeros que tienen dos pesos moleculares claramente diferentes. Los metalocenos se combinan con un activador-soporte, un compuesto de

organoaluminio y un monómero olefínico para producir una poliolefina que tiene una distribución de pesos moleculares bimodal. Los polímeros resultantes tienen excelente resistencia al impacto. La presente invención proporciona además nuevos compuestos de metalloceno y un método mejorado de síntesis de compuestos de semi-metalloceno.

- 5 Aunque no se requieren aluminóxanos ni organoboratos costosos en la presente invención, se pueden usar como se desee. Como demuestran los ejemplos anteriores, el uso de un sistema tri-catalítico, tal como el descrito en la presente memoria, produce películas de poliolefina que tienen una turbidez deseablemente baja, mientras que se mantienen otros atributos físicos, tales como el impacto de dardo.

- 10 La descripción precedente ha sido presentada para fines de ilustración y descripción. No se pretende que sea exhaustiva o que limite la invención a los ejemplos concretos o realizaciones descritas. Son posibles modificaciones o variaciones obvias a la luz de las enseñanzas anteriores. La realización o realizaciones discutidas fueron elegidas y descritas para proporcionar la mejor ilustración de los principios de la invención y su aplicación práctica para permitir que un experto habitual en la técnica utilice la invención en diversas realizaciones y con diversas modificaciones que sean adecuadas para el uso particular contemplado. Todas las tales modificaciones y
- 15 variaciones están dentro del alcance de la invención, determinada por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un compuesto de monociclopentadienilo que tiene la fórmula $(1,3 \text{ R}^2\text{R}^4\text{Cp})\text{MCl}_3$, que comprende:

llevar a reflujo durante aproximadamente 20 horas en un disolvente que comprende

- 5 (a) un compuesto de tetracloruro metálico; y
- (b) un compuesto que tiene la fórmula $(1,3 \text{ R}^2\text{R}^4\text{Cp})_2\text{MCl}_2$; y

proporcionar el compuesto de monociclopentadienilo en al menos aproximadamente 70% de rendimiento;

en donde M es Zr o Hf;

en donde R^2 es H, un grupo alquilo, o un grupo alquenilo; y

- 10 en donde R^4 es H, un grupo alquilo, o un grupo alquenilo.

2. El método de la reivindicación 1, en donde R^2 es un grupo alquilo y R^4 es H o un grupo alquilo.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende además aislar el compuesto de monociclopentadienilo como un sólido.

- 15 4. El método de la reivindicación 3, en donde aislar el compuesto como un sólido comprende poner en contacto la mezcla de reacción con CH_2Cl_2 y pentano, hexano, heptano, o cualquier combinación de los mismos.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto de monociclopentadienilo es $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-(nBu)}]\text{Cl}_3$.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto de monociclopentadienilo es $\text{Zr}[\eta\text{-C}_5\text{H}_3\text{-(nBu,Me)1,3}]\text{Cl}_3$.

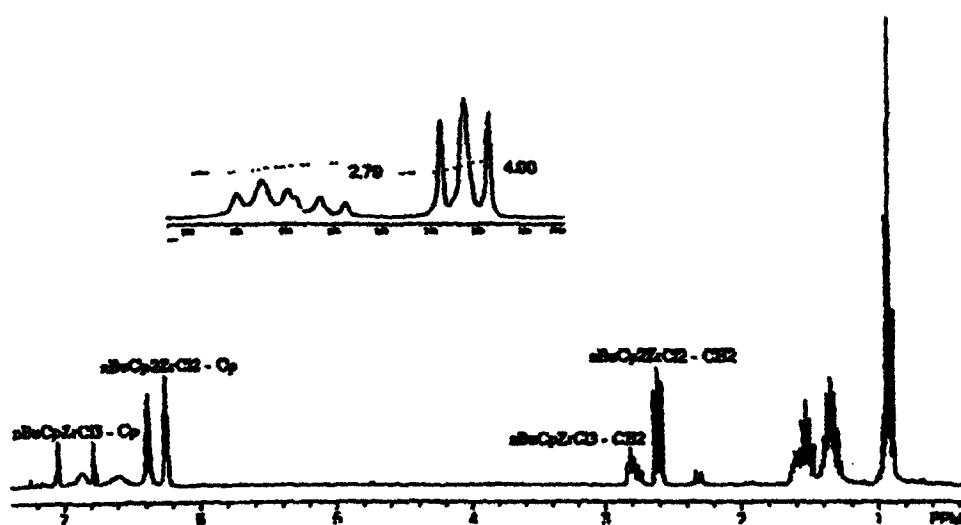


FIG 1

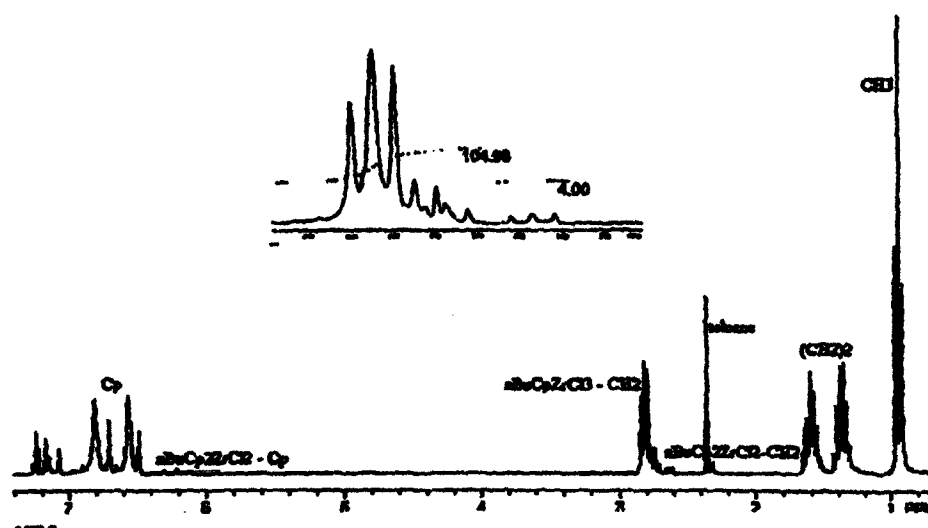


FIG 2

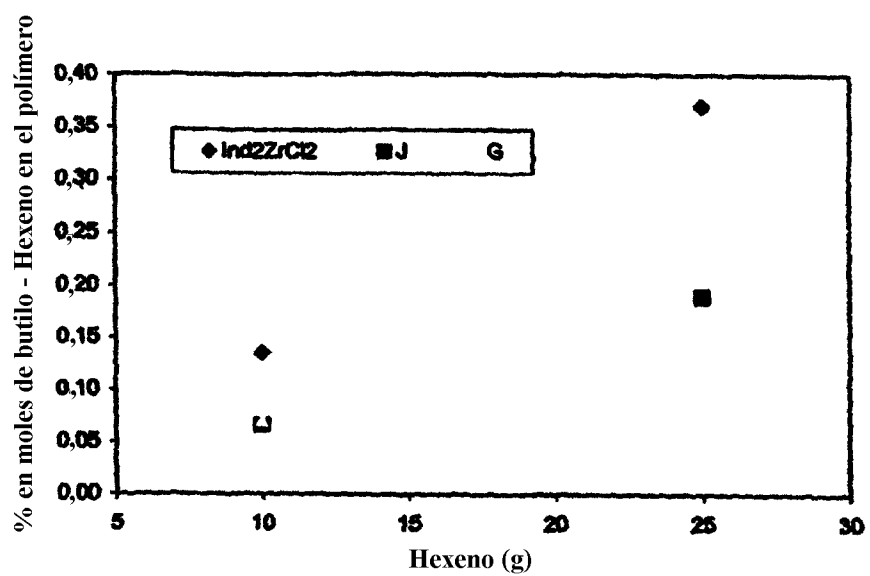


FIG 3

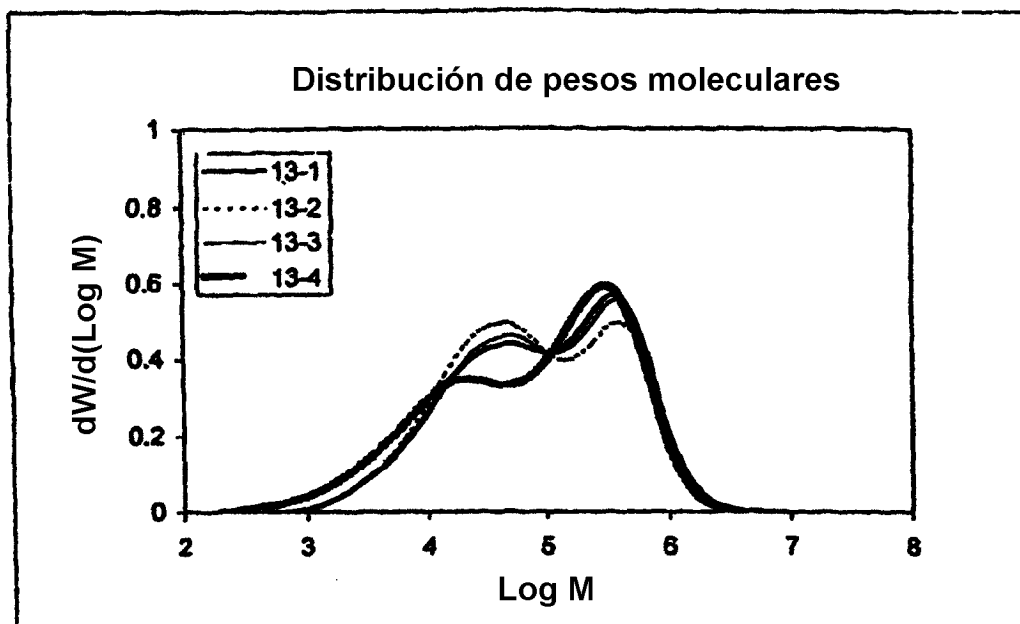


FIG 4