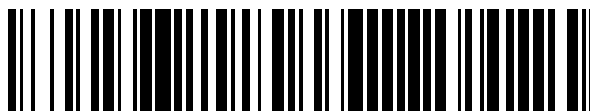


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 377**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09796152 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2376542**

54 Título: **Procedimiento para producir polímeros con una distribución de peso molecular más amplio con una distribución de comonomero inversa y bajos niveles de ramificaciones de cadena larga**

30 Prioridad:

18.12.2008 US 338225

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

11.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
MCDANIEL, MAX P.;
MARTIN, JOEL L.;
CRAIN, TONY R.;
MUNINGER, RANDALL S;
LANIER, JERRY T;
FODOR, JEFFREY S;
DESLAURIERS, PAUL J;
TSO, CHUNG CHING y
ROHLFING, DAVID C.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 447 377 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 polímeros con una distribución de peso molecular más amplia con una distribución de comonomero inversa y bajos niveles de ramificaciones de cadena larga

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere en general al campo de los catalizadores de polimerización de olefinas, las composiciones catalizadores, los procedimientos para la polimerización y copolimerización de olefinas, y poliolefinas.

Los homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de poliolefina, se pueden producir usando varias combinaciones de sistemas catalizadores y procedimientos de polimerización. Un procedimiento que se puede usar para producir estas olefinas emplea un sistema catalizador basado en metaloceno. En general, los catalizadores de metaloceno producen poliolefinas con una distribución de peso molecular reducida. Mientras un polímero que tiene una distribución de peso molecular reducida puede ser ventajoso en ciertas operaciones de procesamiento polimérico y aplicaciones de uso final, puede ser desventajoso en otras. Por ejemplo, los polímeros de distribución de peso molecular reducida pueden requerir el uso de un aditivo fluoropolimérico para procesar el polímero a velocidades de producción deseables sin inestabilidades de flujo, tal como la fractura fusión, en algunas operaciones de procesamiento del polímero. El uso de un auxiliar del procesamiento del fluoropolímero aumenta el costo de producción de un artículo terminado a partir del polímero. La estabilidad en otras operaciones de procesamiento del polímero, tal como película soplada y moldeo por soplado, a menudo se reduce con un polímero de distribución de peso molecular reducida, en comparación con los polímeros de distribución de peso molecular más amplia, dando por resultado velocidades de salida o producción reducidas.

20 Los sistemas catalizadores basados en metaloceno producen en general polímeros con una distribución de peso molecular reducida. Otros sistemas catalizadores, tales como cromo o del tipo Ziegler, pueden producir polímeros de distribución de peso molecular más amplia. Sin embargo, cuando se emplea un sistema catalizador de cromo o tipo Ziegler, el uso de hidrógeno en las polimerizaciones de olefina origina una disminución de la distribución del peso molecular del polímero.

25 Por lo tanto, sería beneficioso producir, en presencia de hidrógeno, un polímero de distribución de peso molecular más amplia usando un sistema catalizador basado en metaloceno. Por consiguiente, es a estos fines que está dirigida la presente invención.

Compendio de la invención

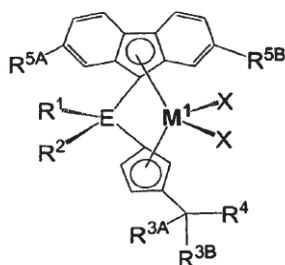
30 Según un aspecto de la presente invención, se describe un procedimiento de polimerización de olefina el cual se puede usar para producir, por ejemplo, copolímeros de etileno. Este procedimiento comprende:

poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y al menos un comonomero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina; en donde:

la composición catalizadora comprende un producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno y al menos un activador;

35 el procedimiento de polimerización se conduce en presencia de hidrógeno; y el polímero de olefina tiene una relación de Mw/Mn desde 3 hasta 6.

Opcionalmente, los compuestos de organoaluminio pueden ser empleados en esta composición catalizadora y procedimiento de polimerización. El al menos un compuesto de metaloceno es un compuesto de metaloceno puenteado que tiene ambos un resto de ciclopentadienilo y un resto de fluorenilo, y está representado mediante la siguiente fórmula:



40

(I), en donde:

M¹ es Ti, Zr, o Hf;

5 X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; H; BH₄; OBR^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono;

E es C o Si;

R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono, en donde al menos uno de R¹ y R² es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo con hasta 20 átomos de carbono;

10 R⁴ es un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono; y

R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo con hasta 12 átomos de carbono;

Los polímeros de olefina se pueden producir usando las composiciones catalizadoras y los procedimientos para la polimerización de olefinas descritos en la presente. Por ejemplo, un polímero de etileno puede ser caracterizado por las siguientes propiedades poliméricas:

15 un índice de fusión desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 100 g/10 min;

una relación de Mw/Mn desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6;

una distribución de comónmeros inversa;

ramificaciones de la cadena inferiores a aproximadamente 0,05 de largo (LCB) por un total de 1000 átomos de carbono; y

20 menos que aproximadamente 5% en peso del polímero eluido por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra las estructuras de los compuestos de metaloceno MET 1, MET 2, y MET 3 usadas en los ejemplos que siguen a continuación.

25 La figura 2 ilustra las definiciones de D90 y D10 sobre una curva de distribución de peso molecular.

La figura 3 presenta un diagrama de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 1-2.

La figura 4 presenta un diagrama de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 3-7.

La figura 5 presenta un diagrama de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 8-14.

30 La figura 6 presenta un diagrama de las distribuciones de ramificación de cadena corta de los polímeros del ejemplo 9 y del ejemplo 12.

La figura 7 presenta un diagrama de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 15-20.

La figura 8 presenta un diagrama de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de del ejemplo 15 y los ejemplos 21-25.

35 La figura 9 presenta un diagrama de las distribuciones de ramificación de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 20-25.

La figura 10 presenta un diagrama de las distribuciones de ramificación de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 26-28.

La figura 11 presenta un diagrama de viscosidad de cizallamiento cero versus peso molecular promedio-peso, específicamente, log versus log(Mw), para los polímeros de los ejemplos 3-6, 8-11, 15 y 17-27.

40 La figura 12 presenta un diagrama de los perfiles de ATREF de los polímeros de los ejemplos 20-26.

La figura 13 presenta un diagrama de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 29-32.

Definiciones y Abreviaturas

Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones y abreviaturas. En la medida que cualquier definición o uso proporcionado por algún documento incorporado en la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, la definición o uso proporcionado en la presente memoria prevalecerá.

- 5
- ATREF - Fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura
- D10 - el peso molecular al cual 10% del polímero en peso tiene peso molecular más alto.
- D90 - el peso molecular al cual 90% del polímero en peso tiene peso molecular más alto.
- 10
- HLMI - índice de fusión de carga alto.
- LCB - ramificaciones de cadena larga.
- M - peso molecular.
- Me - metilo.
- MI - índice de fusión.
- 15
- Mn - peso molecular promedio en número.
- Mw - peso molecular promedio en peso.
- Mw/Mn - relación es una medida de la distribución del peso molecular, también denominado índice de polidispersión.
- η_0 - viscosidad de cizallamiento cero.
- Ph - fenilo.
- 20
- SCB - ramificaciones de cadena corta.
- SCBD - distribución de rama de cadena corta, o distribución de ramificación de cadena corta.
- t-Bu – ter-butilo o t-butilo.
- TC - carbonos totales, o átomos de carbono totales.
- TIBA - triisobutilaluminio
- 25
- TNBA - tri-n-butilaluminio
- El término "polímero" se usa en la presente memoria de forma genérica para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de olefina. Aunque el término polímero incluye homopolímeros, la presente invención está dirigida a polímeros que derivan de un monómero de olefina y al menos un comonómero de olefina. Por lo tanto, un copolímero deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., que derivan de un monómero(s) y comonómero(s) de olefina descritos en la presente memoria. De forma similar, un polímero de etileno incluiría copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno. Si el monómero y comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante sería categorizado como copolímero de etileno/ 1-hexeno.
- 30
- 35
- De igual manera, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un procedimiento de copolimerización involucraría poner en contacto un monómero de olefina (por ej. etileno) y un comonómero de olefina (por ej. 1-hexeno), para producir un copolímero.
- 40
- El hidrógeno en esta descripción puede referirse o bien al hidrógeno (H₂) que se usa en un procedimiento de polimerización, o un átomo de hidrógeno (H), que puede estar presente en el compuesto de metalloceno puenteado de fórmula (I). Cuando se usa para denotar un átomo de hidrógeno, el hidrógeno se representará como "H", mientras que si

la intención es describir el uso de hidrógeno en un procedimiento de polimerización, simplemente se denominará "hidrógeno".

El término "co-catalizador" se usa en general en la presente memoria para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalizadora. Además, "co-catalizador" puede referirse a otros componentes de una composición catalizadora, que incluye, pero no está limitado a, compuestos de aluminóxanos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria. El término "co-catalizador" se usa sin tomar en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual el compuesto puede operar. En un aspecto de esta invención, el término "co-catalizador" se usa para distinguir ese componente de la composición catalizadora del componente de metaloceno.

La frase "compuesto de fluoroorgano boro" se usa en la presente memoria con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . La frase "compuesto de fluoroorgano borato" también tiene su significado usual para referirse a las sales mono aniónicas de un compuesto de fluoroorgano de boro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de este tipo en general y de forma colectiva se denominan "compuestos de organoboro u organoborato".

La frase "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier extensión de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto dosificando o mezclando. Además, el contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de los materiales o componentes adicionales se puede realizar mediante cualquier método adecuado. Además, la frase "producto de contacto" incluye mezclas, dosificaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque el "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no es necesario que los componentes respectivos reaccionen uno con otro.

La frase "mezcla precontactada" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo antes que la primera mezcla se use para formar una mezcla "poscontactada" o segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo. A menudo, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto (o compuestos) de metaloceno, monómero de olefina, y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un activador o activadores y/o soporte o soportes del activador y compuesto(s) de organoaluminio opcional(es) adicional(es). De este modo, el término precontactado describe componentes que se usan para ponerse en contacto uno con otro, pero antes de que los componentes se pongan en contacto con la segunda, mezcla poscontactada. Por consiguiente, esta invención ocasionalmente puede distinguir entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que la mezcla haya sido preparada. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se puso en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto, formulación, o estructura química diferente del compuesto de organoaluminio distinto 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 forma alternativa, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuesto o compuestos de metaloceno y compuesto o compuestos de organoaluminio, antes de ponerse en contacto esta mezcla con el o los activadores y/o el o los soportes del activador. Esta mezcla precontactada además puede describir una mezcla de compuesto(s) de metaloceno, monómero de olefina, y activador(es) y/o soporte(s) del activador, antes de que la mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos co-catalizadores de organoaluminio.

De forma similar, la frase "mezcla poscontactada" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo, y un constituyente del cual es la mezcla "precontactada" o primera de los componentes catalizadores que se pusieron en contacto durante un primer período de tiempo. Típicamente, la frase "mezcla poscontactada" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de compuesto o compuestos de metaloceno, monómero de olefina, compuesto o compuestos de organoaluminio, y activador o activadores y/o soporte o soportes del activador formados a partir de la puesta en contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional para producir la mezcla poscontactada. A menudo, el activador y/o el soporte del activador es un compuesto de óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, el componente adicional adicionado para producir la mezcla poscontactada puede ser un compuesto (o compuestos) de óxido sólido químicamente tratado, y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio el cual es igual o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. Por consiguiente, esta invención además puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla poscontactada y ese componente después de que la mezcla ha sido preparada.

Las frases "composición catalizadora", "mezcla catalizadora", "sistema catalizador", y similares, no dependen del producto real que surge del contacto o la reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o del destino del cocatalizador, el compuesto de metaloceno puenteado, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o el activador o soporte del activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las frases "composición catalizadora", "mezcla catalizadora", "sistema catalizador" y similares, pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

Las frases "óxido sólido químicamente tratado", "soporte del activador de óxido sólido", "compuesto de óxido sólido tratado", y similares, se usan en la presente memoria para indicar un óxido sólido, inorgánico de porosidad relativamente alta, que exhibe comportamiento de ácido Lewis o ácido Bronsted, y que ha sido tratado con un componente extractor de electrones, típicamente un anión, el cual se calcinó. El componente extractor de electrones es típicamente un compuesto fuente de anión extractor de electrones. De este modo, el compuesto de óxido sólido químicamente tratado comprende un producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión extractor de electrones. Típicamente, el óxido sólido químicamente tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos "soporte" y "soporte del activador" no se usan para indicar que estos componentes son inertes, y no se debe interpretar a estos componentes como componentes inertes de la composición catalizadora. El "soporte del activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido químicamente tratado.

Las publicaciones discutidas a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente debe considerarse como una admisión de que los inventores no están autorizados a preceder tal descripción en virtud de la invención anterior.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, cualquier estructura presentada también abarca todos los isómeros, regioisómeros, y estereoisómeros conformacionales que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura además abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos ya sea en forma enantiomérica o racémica, como también mezclas de estereoisómeros, como sería reconocido por un experto en la técnica.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero sin quedar limitados a, un intervalo de un número de átomos, un intervalo de relaciones de peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de temperaturas, un intervalo de pesos moleculares, un intervalo de índices de fusión, un intervalo de densidades, etc. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de algún tipo, la intención del solicitante es describir o reivindicar de forma individual cada posible número que este tipo de intervalo pudiera abarcar de forma razonable, incluyendo los puntos finales del intervalo como también cualquier sub-intervalo y combinación de sub-intervalos abarcados en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un resto químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, la intención del solicitante es describir o reivindicar de forma individual cada número posible que este tipo de intervalo pudiera abarcar, consistente con la descripción en la presente memoria. Por ejemplo, la descripción que un resto es un grupo hidrocarbilo con desde 1 hasta 20 átomos de carbono, como se emplea en esta memoria, se refiere a un resto que puede ser seleccionado independientemente de un grupo hidrocarbilo con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, o 20 átomos de carbono, como también cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo con 3 a 12 átomos de carbono), y además incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y un grupo hidrocarbilo con 8 a 12 átomos de carbono).

De forma similar, otro ejemplo representativo sigue para el Mw (peso molecular promedio en peso) de un polímero proporcionado en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción que el Mw del polímero está en un intervalo desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 250.000 g/mol, es la intención de los solicitantes declarar que el Mw puede ser seleccionado de aproximadamente 20.000, aproximadamente 30.000, aproximadamente 40.000, aproximadamente 50.000, aproximadamente 60.000, aproximadamente 70.000, aproximadamente 80.000, aproximadamente 90.000, aproximadamente 100.000, aproximadamente 110.000, aproximadamente 120.000, aproximadamente 130.000, aproximadamente 140.000, aproximadamente 150.000, aproximadamente 160.000, aproximadamente 170.000, aproximadamente 180.000, aproximadamente 190.000, aproximadamente 200.000, aproximadamente 210.000, aproximadamente 220.000, aproximadamente 230.000, aproximadamente 240.000, o aproximadamente 250.000 g/mol. Además, el Mw puede estar dentro de cualquier intervalo desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 250.000 (por ejemplo, el Mw está en un intervalo desde aproximadamente 70.000 hasta aproximadamente 150.000), y esto además incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 250.000 g/mol. De igual modo, todos los otros intervalos descritos en la presente memoria deben ser interpretados de manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de condicionar o excluir cualquier componente individual de algún grupo de este tipo, incluyendo cualquier sub-intervalo o combinación de sub-intervalos dentro del grupo, que pueda ser reivindicado de acuerdo con un intervalo o de alguna manera similar, si por alguna razón los solicitantes eligen reivindicar menos que la

medida total de la descripción, por ejemplo, justificar una referencia que los solicitantes no conozcan en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de condicionar o excluir cualquier sustituyente individual, análogo, compuesto, ligando, estructura o grupo del mismo, o cualquier componente de un grupo reivindicado, si por alguna razón los solicitantes eligen reivindicar menos que la medida total de la descripción, por ejemplo, justificar una referencia que los solicitantes no conozcan en el momento de la presentación de la solicitud.

Mientras las composiciones y los procedimientos se describen en términos de "que comprende" varios componentes o etapas, las composiciones y los procedimientos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas.

Descripción detallada de la invención

10 Los copolímeros, terpolímeros de olefinas, y similares, se pueden producir usando las composiciones y procedimientos catalizadores para la polimerización de olefina descritos en la presente. Por ejemplo, un polímero de etileno puede ser caracterizado por las siguientes propiedades poliméricas:

un índice de fusión desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 100 g/10 min;

una relación de Mw/Mn desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6;

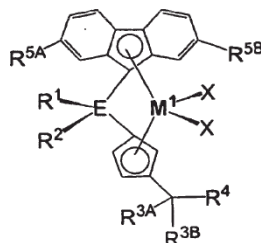
15 una distribución de comónmeros inversa;

menos que aproximadamente 0,05 de LCB por 1000 átomos de carbono total; y

menos que aproximadamente 5% en peso del polímero eluido por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF.

Compuestos de metalloceno

20 La presente invención emplea un compuesto de metalloceno puenteado con ambos un resto de ciclopentadienilo y un resto de fluorenilo. En esta invención, este compuesto de metalloceno puenteado tiene la fórmula:



(I), en donde:

M¹ es Ti, Zr, o Hf;

25 X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; H, BH₄; OBR^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono;

E es C o Si;

30 R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono, en donde al menos un R¹ y R² es un grupo arilo;

R³ᴬ y R³ᴮ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo con hasta 20 átomos de carbono;

R⁴ es un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono; y

R⁵ᴬ y R⁵ᴮ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo con hasta 12 átomos de carbono;

35 La fórmula (I) anterior no está diseñada para mostrar estereoquímica o posicionamiento isomérico de los diferentes restos (por ej., esta fórmula no está destinada a representar isómeros cis o trans, o diastereómeros R o S), aunque estos compuestos se contemplan y están comprendidos en esta fórmula.

El metal en la fórmula (I) es o bien Ti, Zr, o Hf. Cada X en la fórmula (I) es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; H; BH₄; OBR^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono. A menos que se especifique lo contrario, la descripción de un grupo alquilo está destinada a incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado, por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los enantiómeros se incluyen dentro de esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propilo incluye n-propilo e iso-propilo, mientras que el término butilo incluye n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, etc. Por ejemplo, ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etil hexilo y neooctilo. Ejemplos de grupos alquilo adecuados con hasta 12 átomos de carbono que pueden ser empleados como R^A en OBR^A₂ o SO₃R^A incluyen, pero sin estar limitados a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, y similares.

En la presente invención, los grupos arilo con hasta 12 átomos de carbono abarcan grupos arilo y arilalquilo, y estos incluyen, pero sin estar limitados a, fenilo, alquil fenilo sustituido, naftilo, alquil naftilo sustituido, alquil fenilo sustituido, naftil alquilo sustituido, y similares. Por lo tanto, ejemplos no limitantes de estos restos arilo que se pueden emplear como R^A en OBR^A₂ o SO₃R^A incluyen, fenilo, bencilo, toloilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. A menos que se especifique lo contrario, un grupo arilo, tal como un grupo arilalquilo, que se emplea en la presente memoria incluye todos los regioisómeros, por ejemplo, el término toloilo incluye cualquier posición posible del sustituyente, es decir, orto, meta o para.

El término "hidrocarbilo" se emplea en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarbonado e incluye, pero no está limitado a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadieno, alquino, aralquilo, aralqueno, aralquino, y similares, e incluye todos derivados sustituidos, sin sustituir, ramificados, lineales o sustituidos con heteroátomos del mismo. Los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden hasta 20 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Por lo tanto, un grupo hidrocarbilo se emplea en general para incluir tanto grupos alcóxido como arilóxido, y estos grupos pueden comprender hasta 20 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos y no-limitantes de grupos alcóxido y arilóxido (es decir, grupos hidrocarbiloalcoxidos) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares. De forma similar, la frase grupo hidrocarbiloamino se emplea genéricamente para referirse de forma colectiva a grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino, y diarilamino. Los grupos hidrocarbiloamino de esta invención comprenden hasta 20 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilsililo incluyen, pero sin estar limitados a, grupos alquilsililo, grupos arilalquilsililo, y similares, con hasta 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilsililo pueden incluir grupos trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbiloalcoxido, hidrocarbiloamino, e hidrocarbilsililo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, o de forma alternativa, hasta 8 átomos de carbono, en otros aspectos de la presente invención.

Según un aspecto de la presente invención, cada X en la fórmula (I) se selecciona independientemente de F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, H, BH₄, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, y trimetilsililo. En otro aspecto, al menos un X es Cl, metilo, fenilo, o H. Aún, en otro aspecto, cada X es independientemente Cl o metilo.

El átomo puente, E, en la fórmula (I) es C o Si, mientras que R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono. Sin embargo, al menos uno de R¹ y R² es un grupo arilo. Independientemente, R¹ y R² pueden ser cualquiera de los grupos alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono que se discutió anteriormente. Por ejemplo, R¹ y R² pueden ser seleccionados independientemente de H, metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo y toloilo. Según un aspecto de la presente invención, R¹ y R² son un grupo arilo con hasta 12 átomos de carbono. De forma alternativa, R¹ y R² pueden ser metilo o fenilo, en donde al menos uno de R¹ y R² es fenilo.

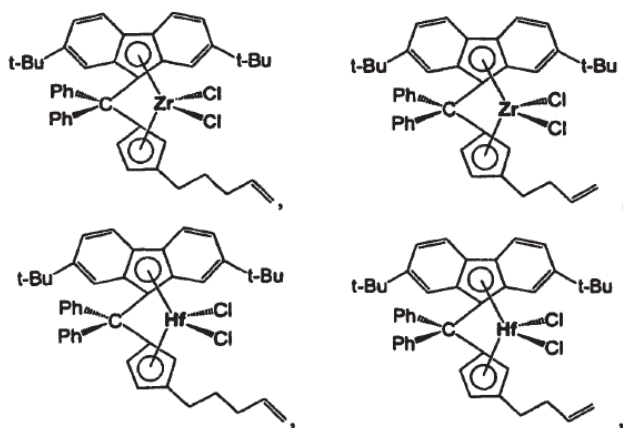
En la fórmula (I), R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo con hasta 20 átomos de carbono; R^{3A} y R^{3B} pueden ser cualquiera de los grupos hidrocarbilo o hidrocarbilsililo con hasta 20 átomos de carbono que se discutió anteriormente. R^{3A} y R^{3B} pueden ser independientemente, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, bencilo, fenilo, o trimetilsililo, y similares. En otro aspecto, R^{3A} y R^{3B} independientemente son H o metilo. R⁴ en la fórmula (I) es un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono. Las selecciones de alqueno adecuadas para R⁴ incluyen, pero sin estar limitados a, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, y similares. El grupo alqueno C₂-C₁₀ no está limitado a la regioquímica de la funcionalidad alqueno, y puede ser lineal o ramificado, como se discutió anteriormente con relación a los grupos alquilo. En algunos aspectos, el enlace olefínico es distal del ligando ciclopentadienilo y, por lo tanto, puede ser descrito como un grupo alqueno pendiente. Por ejemplo, en un aspecto de esta invención, R⁴ es un grupo alqueno lineal con hasta 6 átomos de carbono. En otro aspecto, R⁴ es etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenilo. Por consiguiente, R⁴ puede ser un grupo alqueno tal como alilo, buten-3-ilo, penten-4-ilo, hexen-5-ilo, 3-metilbuten-3-ilo, 4-metilpenten-4-ilo, y similares.

R^{5A} y R^{5B} en la fórmula (I) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo con hasta 12 átomos de carbono. R^{5A} y R^{5B} pueden ser cualquiera de los grupos hidrocarbilo con hasta 12 átomos de carbono que se discutió anteriormente. R^{5A} y R^{5B} pueden ser independientemente, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, bencilo, o fenilo, y

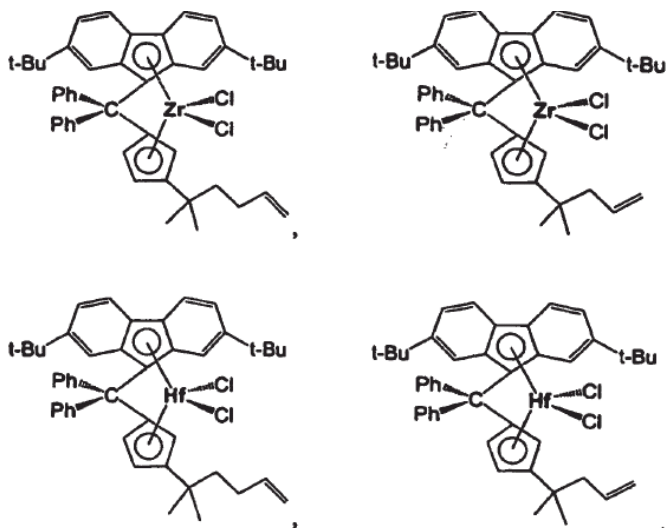
similares. En otro aspecto, R^{5A} y R^{5B} independientemente son H o t-butilo. Aún, en otro aspecto, ambos R^{5A} y R^{5B} son t-butilo.

Según un aspecto de la presente invención, M^1 es Zr o Hf en la fórmula (I); cada X es independientemente Cl, metilo, o fenilo; E es C; R^1 y R^2 son independientemente metilo, etilo, fenilo, o bencilo, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es fenilo; R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, etilo, o trimetilsililo; R^4 es etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo; y R^{5A} y R^{5B} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, o t-butilo.

Ejemplos ilustrativos y no-limitantes de compuestos de metaloceno puenteados de la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a, los siguientes compuestos:



10



y similares.

La figura 1 ilustra las estructuras de los compuestos de metaloceno empleados en los ejemplos que siguen. Metaloceno "MET 1" en la figura 1, es representativo de los compuestos de metaloceno puenteados de la presente invención. Metaloceno "MET 2" es un compuesto de metaloceno puenteado comparativo. Metaloceno "MET 3" es un compuesto de metaloceno no puenteado comparativo.

Se han informado numerosos procedimientos para preparar los compuestos de metaloceno puenteados que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses Nos. 5.191.132, 5.210.352, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.498.581, 5.571.880, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.705.579, 6.187.880, y 6.509.427 describen estos procedimientos. Otros procedimientos para preparar los compuestos de

5 metaloceno que se pueden emplear en la presente invención se pueden hallar en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. Boletín de la Sociedad Química de Japón, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; Jung, M., Disertación Doctoral. Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1997; Piefer, B., Disertación Doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1995; y Zenk, R., Disertación Doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1994. Los siguientes tratados también describen estos procedimientos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974.; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L; Chemistry of Organo-Zirconium y Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986. Los procedimientos para producir compuestos de metaloceno que se pueden emplear en algunos aspectos de esta invención se describen en la Publicación de Patente Estadounidense No. 2007/0179044 y la Solicitud de Patente Estadounidense No. 12/001.733.

Soporte del activador

15 La presente invención abarca varias composiciones catalizadoras que contienen un activador, que puede ser un soporte del activador. En un aspecto, el soporte del activador comprende un óxido sólido químicamente tratado. De forma alternativa, el soporte del activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato sin capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato sin capas, o cualquier combinación de los mismos. En general, el soporte del activador contiene grupos de ácido Bronsted o Lewis.

20 El óxido sólido químicamente tratado exhibe acidez mejorada en comparación con el compuesto de óxido sólido sin tratar correspondiente. El óxido sólido químicamente tratado además funciona como activador del catalizador en comparación con el óxido sólido sin tratar correspondiente. Mientras que el óxido sólido químicamente tratado activa el metaloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición catalizadora. La función de activación del soporte del activador es evidente en la actividad mejorada de la composición catalizadora en su totalidad, en comparación con una composición catalizadora que contiene el correspondiente óxido sólido sin tratar. Sin embargo, se cree que el óxido sólido químicamente tratado puede funcionar como un activador, aún en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

30 El óxido sólido químicamente tratado puede comprender al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión extractor de electrones. Mientras no se intenta quedar ligado por la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente extractor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. De este modo, o bien el soporte del activador exhibe acidez Lewis o Bronsted que es típicamente más grande que la resistencia del ácido Bronsted o Lewis del óxido sólido sin tratar, o el soporte del activador tiene un número superior de sitios ácidos que el óxido sólido sin tratar, o ambos. Un procedimiento para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido químicamente tratado y sin tratar consiste en comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y sin tratar en reacciones catalizadas de ácido.

35 Los óxidos sólidos químicamente tratados de esta invención se forman en general a partir de un óxido sólido inorgánico que exhibe comportamiento de ácido Lewis o ácido Bronsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido es tratado químicamente con un componente extractor de electrones, típicamente un anión extractor de electrones, para formar un soporte del activador.

40 Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido que se usa para preparar el óxido sólido químicamente tratado tiene un volumen de poro superior a aproximadamente 0,1 cc/g. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro superior a aproximadamente 0,5 cc/g. Aún según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro superior a aproximadamente 1,0 cc/g.

45 En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área de superficie de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000 m²/g. Aún en otro aspecto, el óxido sólido tiene un área de superficie de desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 800 m²/g. Aún en otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial de desde aproximadamente 250 hasta aproximadamente 600 m²/g.

50 El óxido sólido químicamente tratado 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 lantanida o actinida. (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^o Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 61 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, y Zr

Ejemplos adecuados de los materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido químicamente tratado incluyen, pero sin estar limitados 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 las mezclas de óxidos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido de sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, mezcla de óxidos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "mezcla de óxido" del mismo tal como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de mezcla de óxido tal como la sílice-alúmina pueden ser de fase química simple o múltiple con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de mezcla de óxidos que se pueden usar en el soporte del activador de la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-zirconia, zinc-aluminato, y similares.

El componente extractor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumenta la acidez Lewis o Bronsted del óxido sólido al cabo del tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión extractor de electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente extractor de electrones es un anión extractor de electrones que deriva de una sal, un ácido, y otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de aniones extractores de electrones incluyen, pero sin estar limitados a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no-iónicos que son útiles como fuentes para estos aniones extractores de electrones también se pueden emplear en la presente invención. Se contempla que el anión extractor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en un aspecto de esta invención.

De este modo, por ejemplo, el óxido sólido químicamente tratado que se usa en las composiciones catalizadoras de la presente invención puede ser alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina brominada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina brominada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia brominada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, sílice-clad alúmina fluorada, y similares, o combinaciones de las mismas.

Cuando el componente extractor de electrones comprende una sal de un anión extractor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser seleccionado de cualquier catión que permita que la sal se revierta o descomponga al ácido durante la calcinación. Los factores que establecen la idoneidad de la sal particular para ser útil como fuente para el anión extractor de electrones incluyen, pero sin estar limitados a, la solubilidad de la sal en el solvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, los efectos del apareamiento iónico entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión extractor de electrones incluyen, pero sin estar limitados a, amonio, trialkil amonio, tetraalkil amonio, tetraalkil fosfonio, $\text{H}^+ [\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$, y similares.

Además, combinaciones de uno o más diferentes aniones extractores de electrones, en proporciones variadas, se pueden usar para adecuar la acidez específica del soporte del activador al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes extractores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido de forma simultánea o individual, y en cualquier orden que de la acidez del óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos fuente de anión extractor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

De este modo, un ejemplo de este tipo de procedimiento por el cual se prepara el óxido sólido químicamente tratado es el siguiente: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión extractor de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calina y luego se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión extractor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla luego se calina para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En este tipo de procedimiento, el primero y el segundo compuesto fuente de anión extractor de electrones puede ser o bien el mismo o diferente compuesto.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un material de óxido inorgánico sólido, una mezcla de material de óxido, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente extractor de electrones, y opcionalmente se trata con una fuente metálica, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, y otros compuestos que contienen metal. Ejemplos no limitantes del metal o ion metálico incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio, y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos químicamente tratados que contienen un metal o ion metálico

5 incluyen, pero sin estar limitados a, alúmina clorada impregnada en zinc, alúmina fluorada impregnada en titanio, alúmina fluorada impregnada en zinc, sílice alúmina clorada impregnada en zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada en zinc, alúmina sulfatada impregnada en zinc, zinc aluminato clorado, zinc aluminato fluorado, zinc aluminato sulfatado, sílice-clad alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-clad alúmina tratada con zinc y luego fluorada, y similares,

10 Se puede usar cualquier procedimiento para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El procedimiento por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero sin estar limitado a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal se adiciona o se impregna en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente se convierte al metal soportado al cabo de la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido además puede comprender un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el zinc a menudo se usa para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar actividad catalizadora mejorada a un bajo costo.

15 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 extractor de electrones. A continuación de cualquier procedimiento de contacto, la mezcla contactada del compuesto de óxido, anión extractor de electrones, y el ion metálico se calcina típicamente. De forma alternativa, un material de óxido sólido, una fuente de anión extractor de electrones, y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan de forma simultánea.

20 Se usan varios procedimientos para formar el óxido sólido químicamente tratado útil en la presente invención. El óxido sólido químicamente tratado puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión extractor de electrones. No se requiere que el compuesto de óxido sólido sea calcinado antes de ponerse en contacto con la fuente de aniones extractores de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina o bien durante o después de que el compuesto de óxido sólido se pone en contacto con la fuente de aniones extractores de electrones. El compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se han informado varios procedimientos para preparar los soportes del activador del óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, estos métodos se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274 y 6.750.302.

30 Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente extractor de electrones, típicamente una fuente de anión extractor de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente se trata químicamente con un ion metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido químicamente tratado impregnado en metal o que contiene metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de anión extractor de electrones se ponen en contacto y se calcinan de forma simultánea.

35 El procedimiento por el cual el óxido se pone en contacto con el componente extractor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión extractor de electrones, puede incluir, pero sin estar limitado a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. De este modo, a continuación de cualquier procedimiento de contacto, la mezcla contactada del óxido, anión extractor de electrones, y el ion metálico se calcina.

40 El soporte activador del óxido sólido (es decir, el óxido sólido químicamente tratado) se puede producir de este modo mediante un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión extractor de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador del óxido sólido.

45 Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador del óxido sólido (óxido sólido químicamente tratado) se produce mediante un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de anión extractor de electrones para formar una primera mezcla;
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión extractor de electrones para formar una segunda mezcla; y

- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador del óxido sólido.

Aún según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado se produce o se forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión extractor de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente del anión extractor de electrones, y donde hay una ausencia sustancial de compuestos aluminosanos, organoboros u organoboratos, y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado se conduce en general en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura desde aproximadamente 200 °C hasta aproximadamente 900 °C, y durante un tiempo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 100 horas. La calcinación puede conducirse a una temperatura de desde aproximadamente 300 °C hasta aproximadamente 800 °C, o de forma alternativa, a una temperatura de desde aproximadamente 400 °C hasta aproximadamente 700 °C. La calcinación se puede conducir durante aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 3 horas hasta aproximadamente 20 horas. De este modo, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 horas a una temperatura de desde aproximadamente 350 °C hasta aproximadamente 550 °C. Se puede emplear cualquier atmósfera ambiente adecuada durante la calcinación. En general, la calcinación se conduce en una atmósfera oxidante, tal como el aire. De forma alternativa, 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 trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, tratado opcionalmente con un ion metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido químicamente tratado en la forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato (denominado "agente de sulfatación"), una fuente de ion cloruro (denominado "agente de cloración"), una fuente de ion fluoruro (denominado agente de fluoración"), o una combinación de de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes del activador ácidos útiles incluyen, pero sin estar limitados a, alúmina brominada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia brominada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-clad alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorozirconico, boria-alúmina fluorada, sílice tratado con ácido tetrafluoroborico, alúmina tratada con ácido tetrafluoroborico, alúmina tratada con ácido tetrafluoroborico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilarizada, tal como montmorillonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada y otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes del activador se puede tratar opcionalmente con un ion metálico.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. El ion fluoruro se puede adicionar al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero sin estar limitados a, uno a tres alcoholes carbonados debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes de fluoración adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido hexafluorotitanico de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorozirconico (H_2ZrF_6), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio NH_4HF_2 se puede usar como agente de fluoración, debido su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de fluoración capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de estos agentes de fluoración descritos previamente, se pueden usar agentes de fluoración orgánicos. Ejemplos de agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero sin estar limitados a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y combinaciones de los mismos. El fluoruro hidrógeno gaseoso o el flúor mismo también se pueden usar con el óxido sólido si se fluorina mientras se calcina. Un procedimiento conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente gaseosa para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido clorado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. El ion cloruro puede ser adicionado al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado. El óxido sólido puede ser tratado con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de ser útil como fuente de cloruro y de ponerse completamente en contacto con el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes de cloración orgánicos

5 volátiles. Ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o el cloro mismo también se pueden usar con el óxido sólido durante la calcinación. Un procedimiento conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente gaseosa para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

10 La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido generalmente es desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 25% en peso, y según otro aspecto de esta invención, desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado se puede secar mediante cualquier procedimiento adecuado incluyendo, pero sin estar limitados a, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, secado por aspersión, y similares, aunque es posible además iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

15 La sílice-alúmina empleada para preparar la sílice-alúmina tratada típicamente tiene un volumen de poro superior a aproximadamente 0,5 cc/g. Según un aspecto de la presente invención, el volumen del poro es superior a aproximadamente 0,8 cc/g, y según otro aspecto de la presente invención, superior a aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente un área de superficie mayor que aproximadamente 100 m²/g. Según otro aspecto de esta invención, el área de superficie es mayor que aproximadamente 250 m²/g. Aún, en otro aspecto, el área de superficie es mayor que aproximadamente 350 m²/g.

25 La sílice-alúmina utilizada en la presente invención tiene típicamente un contenido de alúmina desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 95% en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50%, o desde aproximadamente 8% hasta aproximadamente 30% de alúmina en peso. En otro aspecto, se pueden emplear los compuestos de sílice-alúmina con contenido de alúmina elevado, en los cuales el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina típicamente oscila desde aproximadamente 60% hasta aproximadamente 90% o desde aproximadamente 65% hasta aproximadamente 80%, de alúmina en peso. Aún según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

30 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 se trata además con un ion metálico de 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 mediante un procedimiento en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se realiza generalmente formando una suspensión de la alúmina en un solvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el cual se ha adicionado la concentración deseada del agente de sulfatación. Los solventes orgánicos adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, uno o tres alcoholes carbonados debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

35 Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato hasta aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato hasta aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y aún según otro aspecto de esta invención, desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato hasta aproximadamente 100 partes de óxido sólido en peso. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar mediante cualquier procedimiento adecuado incluyendo, pero sin estar limitados a, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, secado por aspersión, y similares, aunque es posible además iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

40 Según otro aspecto de la presente invención, el soporte del activador empleado en la preparación de las composiciones catalizadoras de esta invención comprende un soporte del activador de iones intercambiables, incluyendo, pero sin estar limitados a, compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, o bien con estructuras en capa o sin capa, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicatos en capas, de iones intercambiables tales como las arcillas pilarizadas se emplean como soportes del activador. Cuando el soporte del activador ácido comprende un soporte del activador con iones intercambiables, se puede tratar opcionalmente con al menos un anión extractor de electrones tales como los que se divulgan en la presente, aunque típicamente el soporte del activador de iones intercambiables no se trata con un anión extractor de electrones.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte del activador de esta invención comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes del activador del mineral arcilla típicos incluyen, pero sin estar limitados a, aluminosilicatos en capas de iones intercambiables tales como las arcillas pilarizadas. Aunque se usa el término "soporte", no significa que es un componente inerte de la composición catalizadora, sino que debe considerarse como una parte activa de la composición catalizadora, debido a su íntima asociación con el componente de metaloceno.

Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención abarcan materiales o bien en su estado natural o que han sido tratados con varios iones por humectación, intercambio de iones, o pilarización. Típicamente, el soporte del activador de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que han sido intercambiadas con iones con grandes cationes, incluyendo cationes de complejo metálico muy cargados, polinucleares. Sin embargo, los soportes del activador del material de arcilla de esta invención abarcan además arcillas que han sido intercambiadas con iones con sales simples, incluyendo, pero sin estar limitados a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III), y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte del activador comprende una arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se emplea para referirse a los materiales de arcilla que han sido intercambiados con iones con grandes cationes, de complejo metálico, muy cargados, polinucleares. Ejemplos de estos iones incluyen, pero sin estar limitados a, iones Keggin que pueden tener cargas tal como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. De este modo, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la cual los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con grandes iones muy cargados, tales como los iones Keggin. Estos cationes poliméricos luego se inmovilizan dentro de las entrecapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan de forma efectiva las capas de arcilla como estructuras del tipo columna. De este modo, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura reticular expandida se mantiene y la porosidad mejora. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de pilarización y del material de arcilla principal usado. Ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, Intercalation Chemistry, (S. Whittington and A. Jacobson, eds. Cap. 3, págs. 55-99 Academic Press, Inc., (1972); Patente Estadounidense No. 4.452.910; Patente Estadounidense No. 5.376.611; y Patente Estadounidense No. 4.060.480.

El procedimiento de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas con capacidad para expandirse. Se puede usar cualquier arcilla pilarizada que pueda mejorar la polimerización de las olefinas en la composición catalizadora de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para la pilarización incluyen, pero sin estar limitados a, alofanos, esmectitas, ambos dioctahedral (Al) y trioctahedral (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; halositas; vermiculitas; micas; fluoromicas, cloritas; mezcla de arcillas en capas; las arcillas fibrosas incluyendo, pero sin estar limitados a, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla serpentina; illita, laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el soporte del activador de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorillonita. El principal componente de bentonita es montmorillonita.

La arcilla pilarizada se puede pretratar si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pretrata mediante el secado a aproximadamente 300 °C en una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser adicionada al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se describe un pretratamiento a modo de ejemplo, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, las cuales están todas comprendidas en esta invención.

El soporte del activador empleado para preparar la composición catalizadora de la presente invención puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero sin estar limitados a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero sin estar limitados a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, zirconia, magnesio, boria, torio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice coprecipitado/ titania, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

Según otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno se pueden pre-poner en contacto con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo previo a poner en contacto esta mezcla con el soporte del activador. Una vez que la mezcla precontactada del o de los compuestos de metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte del activador, la composición que además comprende el soporte del activador se denomina mezcla "poscontactada". La mezcla poscontactada se puede dejar en contacto durante un segundo período de tiempo antes de ser cargada al reactor en el cual el procedimiento de polimerización se llevará a cabo.

Aún según otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno se pueden pre-poner en

contacto con un monómero de olefina y un soporte del activador durante un primer período de tiempo previo a poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada del o de los compuestos de metaloceno, monómero de olefina y soporte del activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que además comprende el organoaluminio se denomina mezcla "poscontactada". La mezcla poscontactada se puede dejar en contacto durante un segundo período de tiempo antes de ser introducida al reactor de polimerización.

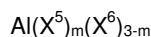
Compuestos de organoaluminio

En un aspecto, las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden comprender compuestos de organoaluminio. Estos compuestos incluyen, pero sin estar limitados a, compuestos que tienen la fórmula:



donde R^6 es un grupo alifático que tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^6 puede ser etilo, propilo, butilo, hexilo, o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que se pueden usar en las composiciones catalizadoras descritas en la presente memoria pueden incluir, pero sin estar limitados a, compuestos que tienen la fórmula:



donde X^5 es un hidrocarbilo, X^6 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro, o un hidruro; y m es desde 1 hasta 3 inclusive.

En un aspecto, X^5 es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^5 es un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^5 puede ser etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, y similares, aún en otro aspecto de la presente invención.

Según un aspecto de la presente invención, X^6 es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^6 se selecciona independientemente de flúor o cloro. Aún, en otro aspecto, X^6 es cloro.

En la fórmula, $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$, m es un número desde 1 hasta 3 inclusive, y típicamente m es 3. El valor de m no está restringido a ser un entero, por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro y otros compuestos del grupo de organoaluminio.

Ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para su uso según la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes específicos de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, diisobutilaluminio hidruro, dietilaluminio etóxido, dietilaluminio cloruro, y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un procedimiento para pre-poner en contacto al menos un compuesto de metaloceno puenteado con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte del activador para formar una composición catalizadora. Cuando la composición catalizadora se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio se adiciona a la mezcla precontactada y otra parte del compuesto de organoaluminio se adiciona a la mezcla poscontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el soporte del activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio entero se puede usar para preparar la composición catalizadora o bien en la etapa de precontacto o en la de poscontacto. De forma alternativa, todos los componentes catalizadores se ponen en contacto en una única etapa.

Además, más de un compuesto de organoaluminio se puede emplear o bien en la etapa de precontacto o en la etapa de poscontacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se adiciona en múltiples etapas, las cantidades del compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio empleada tanto en las mezclas precontactadas como en las poscontactadas, y cualquier compuesto de organoaluminio adicionado al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen sin tomar en cuenta si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

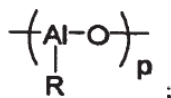
Compuestos de aluminóxano

La presente invención emplea una composición catalizadora que contiene un activador, y en algunos aspectos de la

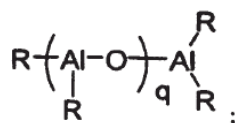
invención, el activador comprende al menos un compuesto de aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro u organoborato, o al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos. Como se emplea en esta memoria, el término "aluminóxano" se refiere a los compuestos de aluminóxano, compuestos, mezclas, o especies discretas, sin tomar en cuenta de qué manera se preparan, se forman o de otro modo se proporcionan los aluminóxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición catalizadora que comprende un compuesto de aluminóxano en la cual el aluminóxano se proporciona como el poli(óxido de aluminio hidrocarbilo), o en la cual el aluminóxano se proporciona como la combinación de un compuesto de alquil aluminio y una fuente de protones activos tal como el agua. Los aluminóxanos también se denominan poli(óxidos de aluminio hidrocarbilo) u organoaluminóxanos.

Los otros componentes catalizadores típicamente se ponen en contacto con el aluminóxano en un solvente compuesto hidrocarbonado saturado, aunque se puede usar cualquier solvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, intermedios, y productos para la etapa de activación. La composición catalizadora formada de esta manera, se recolecta mediante cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, por filtración. De forma alternativa, la composición catalizadora se introduce 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, estructuras cíclicas, o estructuras de jaula, o mezclas de las tres. Los compuestos de aluminóxano cíclico que tienen la fórmula



donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y p es un entero desde 3 hasta 20, están comprendidos en esta invención. El resto AIRO que se muestra en la presente memoria también constituye la unidad de repetición en un aluminóxano lineal. De este modo, los aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y q es un entero desde 1 hasta 50, también están comprendidos en esta invención.

Además, los aluminóxanos pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_3$, en donde R^t es un grupo alquilo lineal o ramificado terminal que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alquilo lineal o ramificado en puente que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono; r es 3 o 4 y α es igual a $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, y $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

De este modo, los aluminóxanos que se pueden emplear en las composiciones catalizadoras de la presente invención están representados en general mediante fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$, y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Ejemplos de compuestos de aluminóxano que se pueden usar según la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano-2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminóxano, etilaluminóxano, e iso-butilaluminóxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se denominan poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio), y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. Además está dentro del alcance de la invención emplear un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el que se describe en la Patente Estadounidense No. 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, se almacena y se usa el organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar dentro de una muestra simple de aluminóxano, y estas combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan en la presente memoria.

En la preparación de una composición catalizadora que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales del compuesto (o compuestos) de metaloceno en la composición es generalmente entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, el aluminóxano se puede adicionar a una zona de polimerización en intervalos desde aproximadamente 0,01 mg/l hasta aproximadamente 1000 mg, desde aproximadamente 0,1 mg/l hasta aproximadamente 100 mg/l, o desde aproximadamente 1 mg/l hasta aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar mediante varios procedimientos. Ejemplos de preparaciones de organoaluminóxanos se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 3.242.099 y 4.808.561, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad. Por ejemplo, el agua en un solvente orgánico inerte se pueden hacer reaccionar con un compuesto alquilo de aluminio, tal como $(R^6)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Mientras no se intenta quedar ligado a esta declaración, se cree que este procedimiento de síntesis puede dar una mezcla de ambas especies de aluminóxano R-Al-O lineal y cíclico, ambos están comprendidos en esta invención. De forma alternativa, los organoaluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de alquil aluminio, tal como $(R^6)_3Al$ con una sal hidratada, tal como un sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

Compuestos de organoboro/ organoborato

Según otro aspecto de la presente invención, la composición catalizadora puede comprender un activador de organoboro u organoborato. Los compuestos de organoboro u organoborato incluyen compuesto de boro neutro, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos de fluoroorgano boro y los compuestos de fluoroorgano borato.

Cualquier compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato se puede utilizar con la presente invención. Ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a, aril boratos fluorados tales como N,N-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato, litio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbenio tetrakis[3,5-biserifluorometilfenil]borato, y similares, o mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no se intenta quedar ligados por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato, y los compuestos relacionados, se cree que forman aniones "de coordinación leve" cuando se combinan con compuestos organometálicos o de metaloceno, como se describe en la Patente Estadounidense 5.919.983. Los solicitantes además contemplan el uso de compuestos de diboro o bis-boro y otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, págs. 14756-14768.

En general, se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de la presente invención, la relación molar de los moles totales del compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales del compuesto (o compuestos) de metaloceno en la composición está en un intervalo desde aproximadamente 1:10 y aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato empleado es desde aproximadamente 0,5 moles hasta aproximadamente 10 moles del compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metaloceno. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato es desde aproximadamente 0,8 moles hasta aproximadamente 5 moles del compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metaloceno.

Compuestos iónicos ionizantes

La presente invención además proporciona una composición catalizadora que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un activador o co-catalizador para mejorar la actividad de la composición catalizadora. Mientras no se intenta quedar ligado a esta teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante tiene la capacidad de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónico, o compuestos de metaloceno catiónico incipientes. Nuevamente, mientras no se intenta quedar ligado a esta teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo parcial o completamente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no alcadienilo tal como X, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador sin tomar en cuenta si ioniza el metaloceno, extrae un ligando X de una manera como para formar un par iónico, debilita el enlace de metal-X en el metaloceno, coordina simplemente a un ligando X, o activa el compuesto de metaloceno mediante algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el compuesto de metalloceno únicamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de la composición catalizadora en su totalidad, en comparación con una composición catalizadora que contiene un compuesto iónico ionizante.

5 Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero sin estar limitados a, los siguientes compuestos: tri(n-butil)amonio tetrakis(p-tolil)borato, tri(n-butil) amonio tetrakis(m-tolil)borato, tri(n-butilamonio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amonio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amonio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(p-tolil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(m-tolil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, N,N-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-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, tetrafenilborato 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, tetrafenilborato 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, tetrafenilborato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilaluminato 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, tetrafenilaluminato 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, sodio tetrafluoroaluminato, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato 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, o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a éstos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 5.576.259 y 5.807.938.

30 Monómeros de olefina

Los reactivos insaturados que se pueden emplear con procedimientos de polimerización de esta invención incluyen típicamente compuestos de olefina que tienen desde aproximadamente 2 hasta 30 átomos de carbono por molécula y tienen al menos un enlace doble olefínico. Esta invención abarca la copolimerización y reacciones superiores (por ej., terpolimerización) que usan un monómero de olefina tal como etileno o propileno, con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes contienen en general una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque éste no es un requerimiento. Los comonómeros que pueden ser copolimerizados con etileno a menudo tienen desde 3 hasta 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

40 En esta invención se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (alfa), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con las composiciones catalizadoras de esta invención, incluyen, pero sin estar limitados a, etileno, 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 similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyen, pero sin estar limitados a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden polimerizar según se describió anteriormente. También se puede emplear estireno como monómero en la presente invención.

50 Cuando se desea un copolímero (o de forma alternativa, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, el cual se copolimeriza con al menos un comonómero. Según un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el procedimiento de polimerización es etileno. En este aspecto, ejemplos de comonómeros de olefina adecuados incluyen, pero sin estar limitados 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-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y similares, o combinaciones de los mismos. Según un aspecto de la presente invención, al menos el único comonómero se selecciona de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno, o cualquier combinación de los mismos.

En general, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es desde

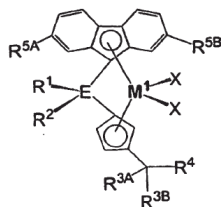
aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y el comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 40 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y el comonómero. Aún en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 35 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y el comonómero. Aún, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso del comonómero sobre la base del peso total del monómero y el comonómero.

Mientras no se intenta quedar ligado a esta teoría, cuando se emplean olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas como reactivos, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o reducir la eficiencia del procedimiento de polimerización. De este modo, las partes ramificadas y/o cíclicas de la olefina removida de algún modo del enlace doble de carbono-carbono no impediría la reacción en la forma que lo harían los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al enlace doble de carbono-carbono. Además, las composiciones catalizadoras y los procedimientos de esta invención se pueden emplear en la polimerización de compuestos de diolefina incluyendo, pero sin estar limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Composiciones catalizadoras

La presente invención emplea composiciones catalizadoras que contienen un compuesto de metalloceno puenteado. Una composición catalizadora de este tipo comprende un producto de contacto de al menos un compuesto de metalloceno y al menos un activador; La composición catalizadora además puede comprender al menos un compuesto de organoaluminio. Los activadores adecuados pueden incluir, pero sin estar limitados a, un soporte del activador, un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, y similares, o una combinación de los mismos.

Estas composiciones catalizadoras se pueden usar para producir poliolefinas, tales como copolímeros de etileno, para una variedad de aplicaciones de uso final. Al menos el único compuesto de metalloceno en estas composiciones catalizadoras tiene la fórmula:



(I), en donde:

M¹ es Ti, Zr, o Hf;

X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; BH⁴; OBRA₂ o SO₃R^A,

en donde R^A es un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono;

E es C o Si;

R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono, en donde al menos un R¹ y R² es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo con hasta 20 átomos de carbono;

R⁴ es un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono; y

R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo con hasta 12 átomos de carbono;

Según estos y otros aspectos de la presente invención, se contempla que las composiciones catalizadoras descritas en la presente memoria pueden contener compuestos de metalloceno puenteados o sin puentear adicionales, como también más de un activador. Además, se contempla más de un compuesto de organoaluminio.

Una composición catalizadora en otro aspecto de la presente invención comprende un producto de contacto de al menos

un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (I), al menos un soporte del activador, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalizadora está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición catalizadora tiene actividad catalizadora, que se discute a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales.

5 Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, estos compuestos se pueden emplear como activadores. Por ejemplo, se contempla una composición catalizadora que comprende al menos un compuesto de metalloceno y al menos un activador, y en este aspecto, el activador es un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o una combinación de los mismos. Más de un activador o co-catalizador puede estar presente en la composición catalizadora.

10 Una composición catalizadora aún en otro aspecto de la presente invención comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (I) y al menos un activador. Es decir, la composición catalizadora comprende sólo un compuesto de metalloceno, y dicho único compuesto de metalloceno tiene la fórmula (I), en este aspecto de la invención. Opcionalmente, esta composición catalizadora además puede comprender al menos un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, una composición catalizadora útil en la presente invención puede consistir
15 esencialmente en un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (I), un soporte del activador (por ej., un óxido sólido químicamente tratado), y un compuesto de organoaluminio, (por ej. TIBA), en donde ningún otro material está presente en la composición catalizadora que aumentaría /disminuiría la actividad de la composición catalizadora más que aproximadamente 10% de la actividad catalizadora de la composición catalizadora en ausencia de dichos materiales.

20 En un aspecto de la invención, al menos el único compuesto de metalloceno puede ser precontactado con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero o comonómero olefínico debe ser copolimerizado, y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte del activador. El primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o los compuestos de metalloceno, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio típicamente oscila desde un período de tiempo desde aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 24 horas, por ejemplo,
25 desde aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 1 hora. Además se emplean tiempos de precontacto desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 30 minutos.

30 En otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metalloceno se pueden pre-poner en contacto con un monómero olefínico y un soporte del activador durante un primer período de tiempo previo a poner en contacto esta mezcla precontactada con un compuesto de organoaluminio. El primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o los compuestos de metalloceno, el monómero olefínico, y el soporte del activador típicamente oscila desde un período de tiempo de aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 24 horas, por ejemplo, desde aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 2 horas. Además se emplean tiempos de precontacto desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 60 minutos.

35 De forma alternativa, el procedimiento de precontacto se lleva a cabo en múltiples etapas, en vez de una sola etapa, en las cuales las se preparan mezclas múltiples, comprendiendo cada una de ellas un conjunto diferente de componentes catalizadores. Por ejemplo, al menos dos componentes catalizadores se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido de la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalizador formando una segunda mezcla, etc.

40 Las múltiples etapas de precontacto se pueden llevar a cabo en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, se pueden llevar a cabo múltiples etapas de precontacto en series (o de forma secuencial), en paralelo, o una combinación de las mismas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes catalizadores se puede formar en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalizador adicional se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, el cual típicamente se coloca corriente abajo del primer recipiente.

45 En otro aspecto, uno o más de los componentes catalizadores se puede dividir y usar en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente catalizador se alimenta a un primer recipiente de precontacto para pre-ponerse en contacto con al menos otro componente catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente catalizador se alimenta a un segundo recipiente de precontacto para pre-ponerse en contacto con al menos otro componente catalizador, o se alimenta directamente al reactor, o una combinación de los mismos. El precontacto se
50 puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tales como tanques, tanques de mezcla en agitación, varios dispositivos de mezclado estáticos, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalizadores (por ejemplo, metalloceno puenteado, soporte del activador, co-catalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización de forma simultánea mientras se procede con la reacción de polimerización. De forma

5 alternativa, cualquiera de dos o más de estos componentes catalizadores se pueden pre-poner en contacto en un recipiente antes de ingresar a la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la cual el producto precontactado se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un procedimiento en etapas o lotes en el cual un lote del producto precontactado se adiciona para producir una composición catalizadora. Esta etapa de precontacto se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que puede oscilar desde unos pocos segundos hasta tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo en general dura desde aproximadamente 1 segundo hasta aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continuo dura desde aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 45 minutos, o desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 30 minutos.

10 Una vez que la mezcla precontactada del compuesto de metaloceno, monómero de olefina y co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el soporte del activador, esta composición (con la adición del soporte del activador) se denomina "mezcla poscontactada". La mezcla poscontactada queda opcionalmente en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de poscontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Los tiempos de poscontacto entre la mezcla precontactada y el soporte del activador oscilan en general desde aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 24 horas. En otro aspecto más, el tiempo de poscontacto está en un intervalo desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de poscontacto, o ambas, pueden incrementar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalizadora que se prepara sin pre- o pos-poner en contacto. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una de poscontacto.

20 La mezcla poscontactada se puede calentar a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el soporte del activador, de modo que una parte de los componentes de la mezcla precontactada se inmoviliza, se adsorbe, o se deposita sobre la misma. Mientras se emplea el calentamiento, la mezcla poscontactada se calienta generalmente hasta una temperatura de desde entre aproximadamente 0°F hasta aproximadamente 150 °F, o desde aproximadamente 40 °F hasta aproximadamente 95 °F.

25 Según un aspecto de la presente invención, la relación molar de los moles del compuesto de metaloceno a los moles del compuesto de organoaluminio en una composición está generalmente en un intervalo desde aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:1.000. Aún, en otro aspecto, la relación molar de los moles del compuesto de metaloceno a los moles del compuesto de organoaluminio está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de los moles totales del compuesto o compuestos de metaloceno a la cantidad total del compuesto(o compuestos) de organoaluminio en ambas mezclas la precontactada y la poscontactada combinadas, si se emplean las etapas de precontacto y/o poscontacto.

30 Cuando se emplea una etapa de precontacto, la relación molar de los moles totales del monómero de olefina a los moles totales del compuesto de metaloceno en la mezcla precontactada está típicamente en un intervalo desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 100.000:1. Los moles de cada componente se usan en esta relación para justificar los aspectos de esta invención donde se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metaloceno. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

35 En general, la relación molar del compuesto de organoaluminio al soporte del activador está en un intervalo desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1:1000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte del activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al soporte del activador está en un intervalo desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:100, o desde 1:1 hasta aproximadamente 1:50.

45 En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso del metaloceno al soporte del activador está en un intervalo desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un metaloceno y/o más de un soporte del activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación en peso está en un intervalo desde aproximadamente 1:5 hasta aproximadamente 1:100.000, o desde 1:10 hasta aproximadamente 1:10.000. Aún, en otro aspecto, la relación en peso del compuesto de metaloceno al soporte del activador está en un intervalo desde aproximadamente 1:20 hasta aproximadamente 1:1000.

50 Según algunos aspectos de esta invención, los compuestos de aluminóxano no son necesarios para formar la composición catalizadora. De este modo, la polimerización puede proceder en ausencia de los aluminóxanos. Por consiguiente, la presente invención puede emplear, por ejemplo, compuestos de organoaluminio y un soporte del activador en ausencia de aluminóxanos. Mientras no se intenta estar ligado a la teoría, se cree que el compuesto de organoaluminio probablemente no active el catalizador de metaloceno de la misma manera que un compuesto de organoaluminóxano.

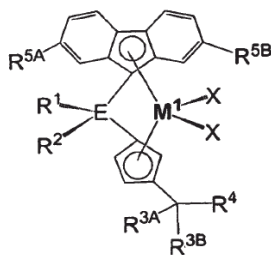
Además, en algunos aspectos, los compuestos de organoboro y organoborato no son necesarios para formar una composición catalizadora de esta invención. No obstante, los aluminoxanos, los compuestos de organoboro y organoborato, los compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos, se pueden usar en otras composiciones catalizadoras contempladas y comprendidas dentro de la presente invención. Por lo tanto, los aluminoxanos, los compuestos de organoboro y organoborato, los compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos, se pueden emplear con el compuesto de metaloceno, por ejemplo, ya sea en presencia o en ausencia de un compuesto de organoaluminio.

Las composiciones catalizadoras de la presente invención tienen generalmente una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc. según lo requiera el contenido) por gramo del soporte del activador por hora (gPE/(gAS..hr)). En otro aspecto, la actividad catalizadora es mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 200, o mayor que aproximadamente 250 gPE/(gAS.hr). Aún en otro aspecto, las composiciones catalizadoras de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 500, mayor que aproximadamente 1000 o mayor que aproximadamente mayor que 1500 gPE/(gAS.hr). Aún, en otro aspecto, la actividad catalizadora es mayor que aproximadamente 2000 gPE/(gAS.hr). Esta actividad se mide en condiciones de polimerización de la suspensión usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90 °C y una presión del reactor de aproximadamente 450 psig.

Como se discutió anteriormente, cualquier combinación del compuesto de metaloceno, el soporte del activador, el compuesto de organoaluminio, y el monómero de olefina, se pueden pre-poner en contacto en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce algún precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina a ser copolimerizada. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes del catalizador durante un primer período de tiempo, esta mezcla precontactada se puede usar en una etapa de poscontacto posterior entre cualquier otra combinación de los componentes catalizadores durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, un compuesto de metaloceno, un compuesto de organoaluminio, y 1-hexeno se pueden usar en una etapa de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada luego se pone en contacto con un soporte del activador para formar una mezcla poscontactada que se pone en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno, el monómero olefínico, el soporte del activador, y el compuesto de organoaluminio puede ser desde aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 24 horas, desde aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 1 hora, o desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 30 minutos. La mezcla poscontactada opcionalmente se deja que permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de poscontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de poscontacto entre la mezcla precontactada y cualquier componente catalizador es desde aproximadamente 0,05 horas hasta aproximadamente 24 horas, o desde aproximadamente 0,1 hora hasta aproximadamente 1 hora.

Procedimiento de polimerización

Las composiciones catalizadoras de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar copolímeros, terpolímeros, y similares. El procedimiento para la polimerización de olefinas en presencia de una composición catalizadora comprende poner en contacto la composición catalizadora con un monómero de olefina y al menos un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalizadora comprende un producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno y al menos un activador. Este procedimiento de polimerización se conduce en presencia de hidrógeno, y da por resultado un polímero de olefina con una relación de Mw/Mn que oscila desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6. Al menos el único compuesto de metaloceno empleado en la composición catalizadora tiene la fórmula:



(I), en donde:

M¹ es Ti, Zr, o Hf;

X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; BH₄; OBR^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono;

5 E es C o Si;

R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono, en donde al menos un R¹ y R² es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo con hasta 20 átomos de carbono;

R⁴ es un grupo alquenilo con hasta 10 átomos de carbono; y

10 R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo con hasta 12 átomos de carbono;

Los procedimientos de polimerización de olefina descritos en la presente memoria se pueden conducir usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se emplea en esta memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefina (uno o más que un comonómero) para producir copolímeros, terpolímeros, y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquéllos a los que se puede hacer referencia como lote, suspensión, fase gaseosa, solución, presión alta, reactores tubulares o autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales de etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de presión alta pueden comprender reactores autoclave o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procedimientos en lote o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continuo. Los procedimientos además pueden incluir reciclado directo parcial o completo de monómeros sin reaccionar, comonómeros sin reaccionar y/o diluyentes.

Los sistemas reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas al menos en dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia haciendo lo posible para transferir los polímeros que surgen del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones operativas de los otros reactores. De forma alternativa, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero desde un reactor a los reactores subsiguientes para la polimerización continuada. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero sin estar limitados a, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y fase gaseosa, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con bucle y/o fase gaseosa. Los múltiples reactores pueden operar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y comonómero puede ser alimentado continuamente a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. En general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/ comonómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la remoción continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor puede ser inflamado para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Varias tecnologías se pueden usar para esta etapa de separación incluyendo pero sin estar limitados a, flash que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica o bien en una ciclona o hidrociclona, o separación por centrifugación.

Un procedimiento de polimerización de suspensión típico (también conocido como el procedimiento formador de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415

Los diluyentes adecuados que se usan en la polimerización de suspensión, incluyen, pero sin estar limitados a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, hidrocarburos, tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de bucle pueden producirse en condiciones voluminosas donde no se usa el diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno como se describe en la Patente Estadounidense No. 5.455.314.

Según aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Estos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede extraerse del lecho fluidizado y reciclarse al reactor. De forma simultánea, el producto polimérico puede ser extraído del reactor y se puede adicionar un monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Estos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de fase gaseosa de múltiples etapas de olefinas, en el cual las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa al menos en dos zonas de polimerización de fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización hacia una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las Patentes Estadounidenses Nos. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

Según aún otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se adicionan el monómero fresco, los iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser ingresado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalizadores pueden ser ingresados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para polimerización. El calor y la presión pueden emplearse de forma apropiada 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 de solución en donde el monómero/ comonómero se pone en contacto con la composición catalizadora mediante agitación adecuada y otros medios. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero/ comonómero puede llevarse a la fase gaseosa en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán por resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes a través de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material bruto, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes catalizadores, y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio, y control del procedimiento.

Las condiciones que son controladas para la eficiencia de polimerización y para proporcionar las propiedades deseadas del polímero incluyen temperatura, presión, y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía Gibbs Free. Típicamente, esto incluye desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización generalmente está dentro de un intervalo desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 90 °C, o desde aproximadamente 75 °C hasta aproximadamente 85 °C.

Las presiones adecuadas también variarán según el reactor y tipo de polimerización. La presión para las polimerizaciones de fase gaseosa en un reactor de bucle es típicamente inferior a 1000 psig. La presión para la polimerización de fase gaseosa es usualmente de aproximadamente 200 hasta 500 psig. La polimerización de alta presión en reactores tubulares o autoclave se realiza generalmente a aproximadamente 20.000 a 75.000 psig. Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que se produce en general a temperaturas y presiones más altas. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión /temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Según un aspecto de esta invención, la relación de hidrógeno al monómero de olefina en el procedimiento de polimerización es controlada. Esta relación en peso puede oscilar desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm de hidrógeno, sobre la base del peso del monómero de olefina. Por ejemplo, la relación del reactivo o alimentación al monómero de olefina puede ser controlada en una relación en peso que está dentro de un intervalo desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 7500 ppm, desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 5000 ppm, o desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm. Más aún, la relación del reactivo o alimentación al monómero de olefina puede ser controlada en una relación en peso en un intervalo desde aproximadamente 75 ppm hasta aproximadamente 900 ppm, desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 800 ppm, o desde aproximadamente 125 ppm hasta aproximadamente 700 ppm, en algunos aspectos

de esta invención.

5 En las polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno al monómero de etileno, independiente del o de los comonómeros empleados, en general se controla a una relación en peso dentro de un intervalo desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm, pero la relación en peso específica meta puede depender del peso molecular del polímero deseado o el índice de fusión (MI). Para los polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) con un MI alrededor de 1 g/ 10 min., la relación en peso del hidrógeno al etileno es típicamente, en un intervalo desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 250 ppm, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 75 ppm hasta aproximadamente 225 ppm, o desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 200 ppm. A índices de fusión más elevados, tales como alrededor de 75-125 g/ 10 min, esta relación de alimentación de hidrógeno:etileno está a menudo en un intervalo desde aproximadamente 400 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm, o desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 900 ppm.

10 En otro aspecto, la relación de alimentación o reactivo de hidrógeno al monómero de olefina se mantiene sustancialmente constante durante la ejecución de la polimerización para un grado de polímero particular. Es decir, la relación de hidrógeno:olefina se selecciona a una relación particular dentro del intervalo desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm, y se mantiene a la relación dentro de aproximadamente +/- 25% durante la ejecución de la polimerización. Por ejemplo, si la relación meta es 100 ppm, entonces mantener la relación de hidrógeno:olefina sustancialmente constante implicaría mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, en general, es, sustancialmente constante a lo largo de la ejecución de la polimerización para un grado de polímero particular. La estrategia de reactivo/alimentación empleada en la presente memoria es diferente de la emisión de reactivos empleada en la Patente Estadounidense No. 5.739.220 y la Publicación de Patente Estadounidense No. 2004/0059070, por ejemplo.

15 Aún, en otro aspecto, la corriente de efluentes gaseosos de los reactores de polimerización descritos en la presente memoria en general tiene una relación molar de hidrógeno a monómero de olefina inferior a aproximadamente 0,01, aunque esta relación puede depender del peso molecular del polímero deseado, MI, etc.. En una polimerización de etileno, la relación molar de hidrógeno:etileno es típicamente inferior a aproximadamente 0,01 y a menudo, inferior a aproximadamente 0,005. Por ejemplo, para un copolímero de etileno con un índice de fusión de carga alto (HLM1) de 150 g/10 min, esta relación molar de hidrógeno:etileno en la corriente de efluentes gaseosos es en general inferior a aproximadamente 0,005.

20 El procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria puede ser conducido en un único reactor en ciertos aspectos de esta invención. De este modo, no se requieren sistemas reactores múltiples. Un polímero de olefina (por ej., un copolímero de etileno) puede ser producido en presencia de hidrógeno y un sistema catalizador basado en metaloceno, en un único reactor, dando por resultado un polímero con una relación de Mw/Mn en el intervalo desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6. Además, el único reactor puede ser, como se discutió anteriormente, un reactor de fase gaseosa, un reactor de bucle, o un reactor de tanque en agitación, por ejemplo.

25 La concentración del reactivo que ingresa al reactor de polimerización puede ser controlada para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina polimérica y el procedimiento para formar este producto finalmente puede determinar las propiedades y atributos del polímero deseadas. Las propiedades mecánicas incluyen, tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión, y pruebas de dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, propagación de grietas, ramificación de cadena larga, y mediciones reológicas.

30 Esta invención además está dirigida a los polímeros producidos por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. En la siguiente sección se discutirán en detalle las propiedades y características específicas del polímero. Los artículos de fabricación se pueden formar a partir de, y pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

Polímeros y artículos

35 Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un copolímero de etileno, sus propiedades pueden ser caracterizadas por varias técnicas analíticas conocidas y empleadas en la industria de poliolefinas. Los artículos de fabricación se pueden formar a partir de, y pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

Los polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos según esta invención en general tienen un índice de fusión desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 100 g/ 10 min. Los índices de fusión en el intervalo desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 50 g/ 10 min o desde aproximadamente 0,3 hasta

aproximadamente 20 g/ 10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10, desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 6 o desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3 g/ 10 min.

5 La densidad de los polímeros basados en etileno producidos usando uno o más compuestos de metalloceno descritos en la presente memoria típicamente están dentro del intervalo desde aproximadamente 0,88 hasta aproximadamente 0,97 g /cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno está en un intervalo desde aproximadamente 0,90 hasta aproximadamente 0,95 g/cm³. Aún, en otro aspecto, la densidad está en un intervalo desde aproximadamente 0,91 hasta aproximadamente 0,94 g/cm³, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 0,91 hasta
10 aproximadamente 0,93 g/cm³.

Los polímeros de etileno, tales como los copolímeros y terpolímeros, que tienen un peso molecular promedio en peso - (Mw) que está dentro de un intervalo desde aproximadamente 15.000 hasta aproximadamente 350.000 g/mol están dentro del alcance de la presente invención. A menudo, el Mw de los polímeros de la presente invención está dentro de un intervalo desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 250.000 g/mol, por ejemplo, desde
15 aproximadamente 50.000 hasta aproximadamente 200.000 g/mol, o desde aproximadamente 70.000 hasta aproximadamente 150.000 g/mol.

Una medida de la distribución del peso molecular de los polímeros de etileno descritos en la presente memoria es el índice de polidispersión, o la relación de Mw/Mn, donde Mw es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número. En general, las relaciones de Mw/Mn para los polímeros preparados por los sistemas catalizadores de metalloceno tradicionales, y no de esta invención, están en un intervalo desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 2,5. Sin embargo, las relaciones de Mw/Mn para los polímeros de esta invención están en un intervalo desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6. En algunos aspectos, la relación de Mw/Mn del polímero está en un intervalo desde aproximadamente 3,1 hasta aproximadamente 5,5, o desde 3,1 hasta aproximadamente 5,0. En otros aspectos, la Mw/Mn del polímero está en un intervalo desde aproximadamente 3,2 hasta aproximadamente 4,8,
20 desde aproximadamente 3,2 hasta aproximadamente 4,5, desde aproximadamente 3,3 hasta aproximadamente 4,4, o desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 4,4.

Los polímeros de etileno producidos usando los procedimientos de polimerización y los sistemas catalizadores descritos anteriormente tienen una distribución de comonómeros inversa. Una distribución de comonómeros inversa, según se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero en el cual los componentes de peso molecular más alto del polímero tienen una incorporación más alta de comonómeros que los componentes de peso molecular más bajo. En general, hay una incorporación de comonómeros creciente con peso molecular creciente. A menudo, la cantidad de incorporación de comonómeros a pesos moleculares más altos es aproximadamente 20% más alta, o 30% más alta, que a pesos moleculares más bajo. En un aspecto, la cantidad de incorporación de comonómeros a pesos moleculares más altos es aproximadamente 50% más alta, que a pesos moleculares más bajo. Otra caracterización de una distribución de comonómeros inversa es que el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn.
30
35

La distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) de los polímeros de esta invención también puede caracterizarse por una relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a un peso molecular de 10^{5.5} al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a un peso molecular de 10⁴, es decir (SCB a un peso molecular de 10⁴). En esta invención, la relación es mayor que 1. En otro aspecto, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a un peso molecular de 10^{5.5} al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero al peso molecular de 10⁴ es mayor que aproximadamente 1,2, por ejemplo, mayor que aproximadamente 1,3. En otros aspectos, la relación es mayor que 1,5. Aún, en otros aspectos, la relación está en un intervalo desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5, desde aproximadamente 1,2 hasta aproximadamente 4,
40 desde aproximadamente 1,3 hasta aproximadamente 3,5. Como ejemplo, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a un peso molecular de 10^{5.5} al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero al peso molecular de 10⁴ puede estar en un intervalo desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 3.

Además, la SCBD de los polímeros de esta invención puede caracterizarse por la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a un peso molecular de D90 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a D10, es decir (SCB a D90) / (SCB a D10). D90 es el peso molecular al cual el 90% del polímero en peso tiene peso molecular más alto, y D10 es el peso molecular al cual el 10% del polímero en peso tiene un peso molecular más alto. D90 y D10 se describen gráficamente en la figura 2. Según un aspecto de la presente invención, una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero a D90 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a D10, es inferior que aproximadamente 0,9. Por ejemplo, la relación de (SCB a D90) / (SCB a D10) puede estar en un intervalo desde aproximadamente 0,1 hasta
50
55

aproximadamente 0,9. En otro aspecto, la relación es inferior que aproximadamente 0,8 o inferior que aproximadamente 0,7. Aún en otro aspecto, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a D90 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a D10 está en un intervalo desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 0,8, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,7.

5 El fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) se puede emplear para caracterizar la SCBD de los polímeros descritos en la presente memoria. En una prueba ATREF, menos que aproximadamente 5% en peso de estos polímeros se eluye por debajo de una temperatura de 40 °C. En otro aspecto, menos que aproximadamente 4% en peso, o menos que aproximadamente 3% en peso, del polímero se eluye por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF. Por ejemplo, menos que aproximadamente 1% en peso del polímero puede ser eluido por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF.

10 En general, los polímeros de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de cadena larga, típicamente con menos que aproximadamente 0,05 de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono totales es inferior a aproximadamente 0,04, inferior a aproximadamente 0,03, inferior a aproximadamente 0,02, o inferior a aproximadamente 0,01. Más aún, los polímeros de la presente invención pueden tener menos que aproximadamente 0,008, menos que aproximadamente 0,006, menos que aproximadamente 0,005, menos que aproximadamente 0,004, menos que aproximadamente 0,003, menos que aproximadamente 0,002, o menos que aproximadamente 0,001 de LCB por 1000 átomos de carbono totales, en otros aspectos de esta invención.

20 Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno de la presente invención puede ser caracterizado por un índice de fusión desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 100 g/ 10 min, una relación de Mw/Mn desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6; y una distribución de comonómeros inversa. Este polímero además tiene menos que aproximadamente 0,05 de LCB por 1000 átomos de carbono totales, y menos que aproximadamente 5% en peso del polímero se eluye por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF.

25 Otro polímero de etileno de ejemplo tiene un índice de fusión desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 20 g/ 10 min, una relación de MW/Mn desde aproximadamente 3,1 hasta aproximadamente 5,0; una distribución de comonómeros inversa; menos que aproximadamente 0,01 de LCB por 1000 átomos de carbono totales; y menos que aproximadamente 3% en peso del polímero eluido por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF.

30 Aún otro polímero de etileno descrito en la presente memoria tiene un índice de fusión desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 g/ 10 min, una relación de MW/Mn desde aproximadamente 3,2 hasta aproximadamente 4,5; una distribución de comonómeros inversa; menos que aproximadamente 0,005 de LCB por 1000 átomos de carbono totales; y menos que aproximadamente 1% en peso del polímero eluido por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF.

35 Los polímeros de etileno, ya sean copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden formar en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero sin estar limitados a, una película agrícola, un repuesto de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o contenedor de envasado de alimentos, un artículo de servicio de los alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete, y similares. Se pueden emplear varios procedimientos para formar estos artículos. Ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotativo, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformación, y similares. Además, a menudo se adicionan aditivos y modificadores a estos polímeros a fin de proporcionar procesamiento polimérico beneficioso o atributos al producto de uso final.

Ejemplos

45 La invención además se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no se consideran de forma alguna como limitaciones impuestas al alcance de esta invención. Varios otros aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en la presente memoria, pueden ser una sugerencia para los expertos en la técnica sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

El punto de fusión (PF, g/10 min) se determinó según STM D1238 a 190 °C con un peso de 2.160 gramos.

50 El índice de fusión de carga alto (HLMI g/10 min) se determinó según STM D1238 a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) sobre una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a

temperatura ambiente según ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

Las caracterizaciones reológicas de fundición se realizaron de la siguiente forma. Las mediciones de cizallamiento oscilatorio de pequeña deformación (10%) se realizó en reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc., usando geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190 °C. La viscosidad compleja $|\eta^*|$ versus los datos frecuencia (ω) fueron luego ajustados en la curva usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado para obtener la viscosidad de cizallamiento cero - η_0 , tiempo de relajación viscosa característica - τ_η , y el parámetro de anchura - α . El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es el siguiente.

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

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

10 η_0 = viscosidad de cizallamiento cero.

τ_η = tiempo de relajación viscoso;

α = parámetro de "anchura";

n = fija la pendiente de ley potencial final, establecida a 2/11; y

ω = frecuencia angular de la deformación por cizallamiento oscilatorio.

15 Los detalles de la importancia e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados se puede hallar 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 R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hasseger, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen I, Fluid Mechanics, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

20 Los pesos moleculares y las distribuciones en peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como el solvente, con una velocidad de flujo de 1 ml/minuto a una temperatura de 145 °C. El BHT (2,6-di-ter-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l se usó como estabilizador en la TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 μ l con una concentración polimérica 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 suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel de mezcla A LS (7,8 x 300 mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal ancho (Phillips Marlex® BHB 5003) para el cual se había determinado el peso molecular.

25 Los datos de SCBD se obtuvieron usando una celda de flujo caliente a alta temperatura (SEC-FTIR (Polymer Laboratories) como se describe en P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfling, y E.T. Polymer, 43, 159 (2002). El procedimiento ATREF fue el siguiente: Cuarenta miligramos de la muestra de polímero y 20 ml de 1,2,4-triclorobenceno se cargaron de forma secuencial en el recipiente sobre un instrumento PolyChar TREF 200+. Después de disolver el polímero, se cargó una alícuota de la solución polimérica sobre la columna y se enfrió a 0,5 °C/ min hasta 35 °C. A continuación, la elución comenzó usando una velocidad de flujo de 0,5 ml/min y calentamiento a 1 °C/min hasta 120 °C.

30 El soporte del activador de alúmina sulfatada empleado en algunos de los ejemplos se preparó según el siguiente procedimiento. Se obtuvo bohemita de W.R. Grace Company bajo la designación de "Alúmina A" y con un área superficial de aproximadamente 300 m²/g y un volumen del poro de aproximadamente 1,3 ml/g- Este material se obtuvo en forma de polvo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrones. Este material se impregnó hasta humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio igual a aproximadamente 15% de sulfato. Posteriormente esta mezcla se colocó en una tolva plana y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 16 horas.

40 Para calcinar el soporte, aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo se colocaron en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas con un disco de cuarzo sinterado en la parte inferior. Mientras el polvo se mantuvo en el disco, se secó al aire (el nitrógeno puede ser sustituido) pasando a través de una columna de tamiz molecular 13X, se sopló hacia arriba a través del disco a la velocidad lineal de aproximadamente 1,6 hasta 1,8 pies cúbicos estándar por hora. A continuación se encendió un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se elevó a la velocidad de

aproximadamente 400 °C por hora hasta la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 600 °C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas al aire seco. A continuación, el soporte del activador de alúmina sulfatada se recolectó y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Ejemplos comparativos 1-2

5 Polímeros producidos usando un sistema catalizador basado en cromo.

Los ejemplos comparativos 1-2 se produjeron según el siguiente procedimiento. El catalizador de Cr/sílice, obtenido de W.R. Grace bajo el nombre 969MPI, se activó por calcinación en un lecho fluidizado a 700 °C durante 3 horas. Aproximadamente 0,1 g se cargó en nitrógeno a un autoclave de 2,2 litros, equipado con control de temperatura y un agitador marino que opera a 400 rpm. Se adicionó aproximadamente 1,2 litros de líquido de isobutano, seguido de la adición de hidrógeno (si se emplea). Se adicionó hidrógeno gaseoso al reactor a 25 °C desde un cilindro de almacenamiento presurizado de 1 litro. Se adicionó suficiente hidrógeno para originar una caída de 100 psig en la presión en el cilindro de almacenamiento. La temperatura del reactor se aumentó posteriormente hasta 103 °C. Se adicionó etileno hasta 550 psig, y continuamente se adicionó para mantener esa presión durante la polimerización. De este modo, las polimerizaciones se realizaron a una temperatura de 103 °C, una presión de 550 psig, y o bien en presencia o ausencia de hidrógeno. Las polimerizaciones se detuvieron por ventilación después de aproximadamente 60 minutos.

La figura 3 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos comparativos 1-2 mientras que la tabla I enumera el Mw, Mn, y la relación de Mw/Mn, una medición de la distribución del peso molecular. Los resultados de los ejemplos comparativos 1-2 indican que la adición de hidrógeno en la polimerización de etileno produce un polímero con una distribución de peso molecular más angosta.

Tabla I. Propiedades del polímero de los ejemplos comparativos 1-2.

Ejemplo	Tipo de catalizador	Hidrógeno A psig	Mn g/mol	Mw g/mol	Mw/Mn
1	Cr/SiO ₂	0	20.250	179.100	8,8
2	Cr/SiO ₂	100	17.540	103.100	5,9

Ejemplos 3-7

Polímeros producidos usando metaloceno MET 1

25 Las polimerizaciones de los ejemplos 3-7 se realizaron en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,8 litros) de la siguiente manera. Primero, el reactor se purgó con nitrógeno y luego con vapor de isobutano. Aproximadamente 0,5 ml de 1M de co-catalizador de organoaluminio TIBA o TNBA, 100 mg de soporte del activador de alúmina sulfatada, y o bien 0,5 mg o 0,68 mg de MET 1 se adicionaron en ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventilaba el vapor de isobutano. El MET 1 se adicionó desde una solución de 1 mg/ml preparada disolviendo 20 mg de metaloceno en 20 ml de tolueno. El puerto de carga se cerró y se adicionaron 1,8 litro de isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó hasta 80 °C. A continuación se adicionaron treinta gramos de 1-hexeno al reactor, seguido de la introducción de etileno e hidrógeno, siendo el hidrógeno adicionado a una relación de masa fija con respecto al flujo de etileno. El hidrógeno se almacenó en un recipiente de presión de 340 ml y se adicionó con el etileno mediante un sistema de alimentación automático, mientras que la presión del reactor total se mantuvo a 340 psig por la adición combinada d etileno/hidrógeno. Finalmente, la cantidad total de hidrógeno adicionada se registró como la caída de presión en el recipiente de 340 ml. El contenido del reactor se mantuvo a la temperatura de ejecución durante ya sea 19 o 30 minutos mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento automático. Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultantes para los ejemplos 3-6 de la invención y el ejemplo comparativo 7 se enumeran en la tabla II.

40 La figura 4 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 3-7 mientras que la tabla II enumera el MI, HLMI, la densidad, el Mw, Mn, y la relación de Mw/Mn, una medición de la distribución del peso molecular. Como se muestra comparando los resultados de los ejemplos 3-6 con los del ejemplo 7, los polímeros producidos usando MET 1 en presencia de hidrógeno tuvieron una distribución de peso molecular más ancha que el polímero producido en ausencia de hidrógeno.

45

Tabla II Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los ejemplos 3-7

Ejemplo	Metaloceno MET 1 (mg)	Tiempo (min)	Hidrógeno á psig	(R ⁶) ₃ Al (mmol)	g PE producido
3	0,5 mg	30	58	0,5 TIBA	211
4	0,5 mg	30	45	0,5 TIBA	177
5	0,5 mg	30	37	0,5 TNBA	113
6	0,5 mg	30	34	0,5 TNBA	131
7	0,68 mg	19	0	0,5 TNBA	124

Tabla II (continuación)

Ejemplo	MI g/10	HLMI g/10 min	Densidad g/cc	Mn g/mol	Mw g/mol	Mw/Mn
3	1,6	43	0,9210	22.500	113.300	5,0
4	1,9	47	0,9216	30.200	104.400	3,5
5	1,2	26	0,9209	37.200	113.900	3,1
6	1,0	23	0,9233	29.900	121.000	4,1
7	0,0	0	0,9058	274.000	612.500	2,2

5 Ejemplos 8-14

Polímeros producidos usando metaloceno MET 1 o MET 2

Las polimerizaciones de los ejemplos 8-14 se realizaron en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,8 litros) de la siguiente manera. Primero, el reactor se purgó con nitrógeno y luego con vapor de isobutano. Aproximadamente 0,5 ml de 1M de co-catalizador de organoaluminio TIBA, 100 mg de soporte del activador de alúmina sulfatada (SA), y la cantidad especificada de ya sea MET 1 o MET 2 se adicionaron en ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventilaba el vapor de isobutano. El MET 1 o MET 2 se adicionó desde una solución de 1 mg/ml preparada disolviendo 20 mg de metaloceno en 20 ml de tolueno. El puerto de carga se cerró y se adicionaron posteriormente 2 litros de isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó hasta 80 °C. El contenido se mantuvo a esa temperatura durante la polimerización usando un sistema de calentamiento-enfriamiento automático. El comonomero de 1-hexeno se adicionó posteriormente al reactor, seguido de la introducción de etileno e hidrógeno a una relación de masa fija mediante un sistema de alimentación automático. La presión total del reactor se mantuvo a 355 psig a través de la ejecución mediante el sistema de alimentación automático. Se alimentaron etileno e hidrógeno a pedido para mantener la presión total deseada de 355 psig durante la ejecución de la polimerización de 30 minutos. Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultantes para los ejemplos 8-11 y los ejemplos comparativos 12-14 se enumeran en la tabla III.

La figura 5 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 8-14 mientras que la tabla III enumera el MI, HLMI, la densidad, el Mw, Mn, y la relación de Mw/Mn, una medición de la distribución del peso molecular. Como se muestra comparando los resultados de los ejemplos 8-11 con los del ejemplo 12, los polímeros producidos usando MET 1 en presencia de hidrógeno tuvieron una distribución de peso molecular más ancha que el polímero producido en ausencia de hidrógeno. El MET 1 también produjo polímeros de distribución de peso molecular más ancha que el MET 2, en presencia de hidrógeno, como se muestra comparando los ejemplos 8-11 (MET 1) con los ejemplos 13-14 (MET 2) tanto en la figura 5 como en la tabla III.

La SCBD de los ejemplos 9 y 12 se comparan en la figura 6. El ejemplo 9 se produjo usando MET 1 en presencia de hidrógeno y tiene una distribución de comonomeros inversa. Como se muestra en la figura 6, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn para el ejemplo 9. Además, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en el peso molecular de 10^4 es mayor que 1.

Tabla III - Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los ejemplos 8-14

Ejemplo	Metaloceno (mg)	1-hexeno (g)	Hidrógeno (mg)	SA (mg)	g PE Producido	
8	0,5 mg MET 1	35	261	104	155	
9	0,5 mg MET 1	35	156	107	248	
10	0,5 mg MET 1	35	132	109	300	
11	0,38 mg MET 1	45	120	130	207	
Comparativo	12	0,25 mg MET 1	35	0	109	142
Comparativo	13	2 mg MET 2	43	47	117	305
Comparativo	14	2 mg MET 2	43	33	97	261

Tabla III (continuación)

Ejemplo	MI g/10 min	HLMI g/10 min	Densidad g/cc	Mn g/mol	Mw g/mol	Mw/Mn	
8	8,2	327	0,9242	24.200	77.600	3,2	
9	3,0	81	0,9240	27.700	90.700	3,3	
10	2,0	52	0,9243	31.700	105.500	3,3	
11	0,9	20	0,9156	41.900	142.500	3,4	
Comparativo	12	0,0	0	0,9065	272.600	613.800	2,3
Comparativo	13	1,3	22	0,9142	45.900	106.900	2,3
Comparativo	14	0,8	14	0,9117	45.000	119.700	2,7

5 Ejemplos 15-28

Polímeros producidos usando metaloceno MET 1, MET 2 o MET 3

10 Las polimerizaciones de los ejemplos 15-28 se realizaron en un reactor de bucle de la siguiente manera. Un reactor de bucle de suspensión de 27,3 galones (103,3 litros) o 31,2 galones (118 litros) se empleó como reactor de polimerización. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en condiciones de un procedimiento formador de partículas continuo en el reactor de bucle (también conocido como procedimiento de suspensión) poniendo en contacto una solución de 1-hexeno del metaloceno con triisobutilaluminio (TIBA) y un soporte del activador de alúmina sulfatada en un autoclave agitado de 500 o 1000 ml con salida continua al reactor de bucle.

15 El precontacto se llevó a cabo de la siguiente manera. Una solución de TIBA en isobutano y la solución de metaloceno en 1-hexeno se alimentaron como corrientes separadas en un colector corriente arriba de la salida del alimentador del activador sólido donde se pusieron en contacto uno con otro y se combinaron con corriente de isobutano. El activador sólido se inundó con la solución combinada en la autoclave, poniendo brevemente en contacto el TIBA/metaloceno justo antes de ingresar a la autoclave. La corriente de solución combinada usada para transportar el activador sólido en la autoclave se fijó a una velocidad que daría por resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 20-30 minutos en la autoclave, controlado por el ajuste de la velocidad de flujo del isobutano. El flujo total de la autoclave luego ingresó al reactor de bucle.

20

- El etileno empleado fue etileno del grado de polimerización (obtenido de AirGas Specialty Gases) el cual se purificó a través de una columna de alúmina A201 y se activó a 343 °C en nitrógeno. El 1-hexeno empleado fue el 1-hexeno de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company), el cual se purificó posteriormente por destilación y a continuación se pasó a través de una columna de AZ300, un híbrido de tamiz molecular de alúmina, y se activó a 343 °C en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle de 15,2 cm de diámetro, lleno de líquido, con un volumen o bien de 27,3 galones (103,3 litros) o 31,2 galones (118 litros). El isobutano líquido se usó como diluyente. Se adicionó hidrógeno para afectar el peso molecular y la distribución molecular del producto polimérico. El isobutano fue el isobutano de grado de polimerización (obtenido de Enterprise Products), que se purificó posteriormente por destilación y a continuación se pasó a través de una columna de tamices moleculares 13X y se activó a 343 °C en nitrógeno.
- La presión del reactor fue de aproximadamente 590 psig. Las temperaturas de reacción empleadas se enumeran en la tabla IV. Además, se operó el reactor para que tenga un tiempo de residencia de aproximadamente 1,1 hora. El activador sólido se adicionó a través de un alimentador esférico de retención circulante de 0,35 ml (por ejemplo 28, el alimentador fue de 0,90 ml) y se alimentó al autoclave de 500 o 1000 ml como se describió anteriormente. Las concentraciones de metaloceno en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 0,9-4,7 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se removió del reactor a la velocidad de aproximadamente 26-49 lb/hr y se recuperó en una cámara flash. Un secador Vulcan se utilizó para secar el polímero en nitrógeno a aproximadamente 60-80 °C para el reactor de volumen más pequeño. El reactor más grande se utilizó junto con una columna de purga que opera en el mismo intervalo de temperatura.
- La concentración de TIBA en el reactor estuvo en un intervalo de aproximadamente 36-84 ppm del diluyente en el reactor de polimerización, como se enumera en la tabla IV. Aproximadamente la mitad del TIBA se adicionó al autoclave y el resto se alimentó directamente al reactor. Para evitar la formación estática en el reactor, una pequeña cantidad (menos que 5 ppm sobre la base del peso del diluyente) de un agente antiestático comercial disponible como Octastat 3000 se adicionó según fueran necesarios.
- Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultantes para los ejemplos 17-27 y los ejemplos comparativos 15-16 y 28 se enumeran en la tabla IV.
- La figura 7 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 15-20 mientras que la tabla IV enumera el MI, HLMI, la densidad, el Mw, Mn, y la relación de Mw/Mn, una medición de la distribución del peso molecular. Como se muestra comparando los resultados de los ejemplos 17-20, con los de los ejemplos 15-16, los polímeros producidos usando MET 1 fueron más anchos en la distribución del peso molecular que los producidos usando MET 2. De igual modo, la figura 8 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 15 y 21-25, y además muestra la distribución de peso molecular más ancha obtenida usando MET 1 en comparación con MET 2.
- La SCBD de los ejemplos 20-25 se muestra en la figura 9. Cada uno de estos ejemplos se produjo usando MET 1 en presencia de hidrógeno y tiene una distribución de comonómeros inversa. Como se muestra en la figura 9, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn para los ejemplos 20-25. De igual modo, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en el peso molecular de 10^4 es mayor que 1.
- El ejemplo comparativo 28 se produjo usando MET 3, mientras los ejemplos de la invención 26-27 emplearon MET 1. La SCBD del ejemplo 28 se contrastó con la SCBD de los ejemplos 26-27 en la figura 10. Mientras el ejemplo 28 no exhibe una distribución de comonómero inversa, los ejemplos 26-27 tienen una distribución de comonómeros inversa, en la cual el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn. Además, para los ejemplos 26-27, la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en un peso molecular de $10^{5.5}$ al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en el peso molecular de 10^4 es mayor que 1.
- La figura 11 es un diagrama de $\log(\eta_0)$ versus $\log(Mw)$ e ilustra los niveles bajos de LCB de los polímeros inventivos de esta invención. Se observa que los polímeros de polietileno lineales siguen una relación de ley potencial entre su viscosidad de cizallamiento cero y su peso molecular promedio en peso, Mw, con una potencia muy próxima a 3,4. Esta relación se muestra mediante una línea recta con un declive de 3,4 cuando se diagrama el logaritmo de (η_0) versus el logaritmo de Mw (polímero lineal etiquetado en la figura 11). Las desviaciones de este polímero lineal son aceptadas en general como originadas por la presencia de LCB. Janzen and Colby presentaron un modelo que predice la desviación esperada del diagrama lineal de $\log(\eta_0)$ vs $\log(Mw)$ para las frecuencias dadas de LCB como una función del Mw del polímero. Véase "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," J. Mol. Struct. 485-486, 569-584 (1999), que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Los polímeros inventivos 3-6, 8-11, y 17-27 se desvían sólo levemente de la bien conocida "línea Arnett" de la ley potencial 3,4 que se usa como indicación de un polímero lineal (J. Phys. Chem. 1980, 84, 649). Todos estos polímeros tienen niveles de LCB por debajo de la línea que

representa 10 LCB por 1E+06 TC, el cual es equivalente a 0,01 LCB por 1000 átomos de carbono totales.

Los perfiles de fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) de los ejemplos 20-26 se ilustran en la figura 12. Como se muestra en la figura 12 y se enumera en la tabla IV, sólo una fracción de peso muy pequeña de estos polímeros se eluyó por debajo de una temperatura de 40 °C. Esto indica que muy poco del comonomero, en este caso 1-hexeno, está presente en la fracción de peso molecular muy bajo del polímero que eluye a muy bajas temperaturas. Por lo tanto, más del monómero se incorpora en las fracciones de peso molecular más alto, consistente con la caracterización de que estos polímeros tienen una distribución de comonomeros inversa.

5

Tabla IV Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los ejemplos 15-28

Ejemplo	15	16	17	18	19
Tipo de ejemplo	Comparativo	Comparativo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Soporte del activador	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada
Metaloceno	MET 2	MET 2	MET 1	MET 1	MET 1
Metaloceno al reactor (ppm)	4,65	2,53	0,98	1,13	1,12
Tiempo de residencia del autoclave (min)	26,2	26,2	28,9	28,6	28,7
Tipo de co-catalizador	TIBA_	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Co-catalizador en el reactor (ppm)	71,3	83,9	40,2	42	42
Temp Rx (°F)	175,3	190,5	165,4	165,4	167,5
Etileno (% mol)	13,4	14,18	11,59	11,80	11,77
1-hexeno (% mol)	1,74	1,97	1,49	1,84	1,96
Tasa de alimentación de hidrógeno (mlb/hr)	0,98	0,5	3	5	4,1
Tasa de alimentación de etileno (lb/hr)	49,5	34,5	36	36	36
Tasa de alimentación de 1-hexeno (lb/hr)	5,75	0,37	3,64	4,5	5,2
Velocidad de flujo total de isobutano (lb/hr)	64,4	70,3	76	75,4	75,3
Concentración de sólidos % en peso	40,7	27,9	28,4	28,9	30,8
Producción de polímero (lb/hr)	49,1	29,9	33,3	34	36,3
Densidad (pellets) (g/cc)	0,9185	0,9368	0,9242	0,9225	0,9191
Densidad (fluff) (g/cc)	0,9173	0,3946	0,9164	0,9228	0,9185
HLMI (pellets)	23,9	15,7	14,8	33	19,8
MI (pellets)	1,4	0,93	0,64	1,5	0,92
HLMI (fluff)	25,6	16,6	20,3	40,8	31,7

ES 2 447 377 T3

MI (fluff)	1,51	0,97	0,71	1,4	0,98
Mn/1000 (pellets)	54,24	56,3	40,93	31,22	37,89
Mw/1000 (pellets)	115,33	142,31	145,26	120,33	131,07
Mw/Mn (pellets)	2,13	2,53	3,55	3,85	3,46
Elución ATREF por debajo de 40 °C (% en peso)	-	--	-	--	--

Tabla IV (continuación)

Ejemplo	20	21	22	23	24
Tipo de ejemplo	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Soporte del activador	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
Metaloceno	MET 1	MET 1	MET 1	MET 1	MET 1
Metaloceno al reactor (ppm)	1,09	0,94	0,96	1,01	1,06
Tiempo de residencia del autoclave (min)	28,9	29,2	28,9	29,3	28,7
Tipo de co-catalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Co-catalizador en el reactor (ppm)	41,1	41,1	41,9	41,8	42,3
Temp Rx (°F)	165,4	165,4	166,8	167,6	165,8
Etileno (% mol)	11,48	11,71	11,84	11,83	11,59
1-hexeno (% mol)	1,94	1,97	1,96	1,97	2,13
Tasa de alimentación de hidrógeno (mlb/hr)	5	5	4,3	4,1	4
Tasa de alimentación de etileno (lb/hr)	36	36	36	36	36
Tasa de alimentación de 1-hexeno (lb/hr)	4,89	5	5,08	5,13	5,68
Velocidad de flujo total de isobutano (lb/hr)	75,4	75,5	75,6	75	75,6
Concentración de sólidos % en peso	29,7	29,1	27,8	29,7	29
Producción de polímero (lb/hr)	35	34,3	32,9	34,9	34,4
Densidad (pellets) (g/cc)	0,9214	0,9229	0,9206	0,9207	0,9207
Densidad (fluff) (g/cc)	0,9185	0,9205	0,918	0,9183	0,915
HLMI (pellets)	37,19	38,61	26,31	21,46	21,46

ES 2 447 377 T3

MI (pellets)	1,52	1,58	1,15	0,92	0,93
HLMI (fluff)	45,7	44,2	27,8	25,1	23,5
MI (fluff)	1,67	1,61	1,06	1,01	0,94
Mn/1000 (pellets)	25,8	27,60	32,80	37,50	34,50
Mw/1000 (pellets)	110,9	108,8	120,2	125,9	125,6
Mw/Mn (pellets)	4,29	3,94	3,67	3,36	3,64
Elución ATREF por debajo de 40 °C (% en peso)	0,8	0,8	0,7	0,4	0,7

Tabla IV (continuación)

Ejemplo	25	26	27	28
Tipo de ejemplo	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Comparativo
Soporte del activador	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
Metaloceno	MET 1	MET 1	MET 1	MET 3
Metaloceno al reactor (ppm)	1,03	0,9	0,95	2,2
Tiempo de residencia del autoclave (min)	28,9	21,6	21,4	20,4
Tipo de co-catalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Co-catalizador en el reactor (ppm)	41,5	40,7	36,2	41,1
Temp Rx (°F)	165,8	174,8	174,8	174,8
Etileno (% mol)	11,74	9,8	10,24	13,1
1-hexeno (% mol)	2,15	0,74	0,59	2,24
Tasa de alimentación de hidrógeno (mlb/hr)	4	4,7	3	1,8
Tasa de alimentación de etileno (lb/hr)	36	30,1	30,1	31,7
Tasa de alimentación de 1-hexeno (lb/hr)	5,64	1,7	0,87	5,04
Velocidad de flujo total de isobutano (lb/hr)	75,4	66,3	76,4	63,6
Concentración de sólidos % en peso	29,3	26,7	24,1	26,8
Producción de polímero (lb/hr)	34,7	26,5	26,1	27,3
Densidad (pellets) (g/cc)	0,9191	0,9360	0,9395	0,9369
Densidad (fluff) (g/cc)	0,9153	0,935	0,9385	0,9358
HLMI (pellets)	21,56	--	--	-

MI (pellets)	0,93	--	-	--
HLMi (fluff)	23,6	134,4	64,7	123,7
MI (fluff)	0,89	5,85	3,02	6,25
Mn/1000 (pellets)	34,90	24,68	27,65	28,27
Mw/1000 (pellets)	124,6	86,77	101,67	80,41
Mw/Mn (pellets)	3,56	3,52	3,68	2,84
Elución ATREF por debajo de 40 °C (% en peso)	0,6	0,6	--	-

Ejemplos comparativos 29-32

Polímeros producidos usando un sistema catalizador Ziegler

- 5 Los ejemplos comparativos 29-32 se produjeron según el siguiente procedimiento. Para producir el catalizador Ziegler, grado sílice 951, obtenido de W.R. Gracel, se activó por calcinación en un lecho fluidizado a 600 °C durante 3 horas. A continuación 20,92 g de esta sílice calcinado se suspendió a 25 °C en 60 ml de heptano seco. A continuación, 17,2 ml de 1M de dibutil magnesio se adicionó a la suspensión, seguido de la adición gota a gota de 3,8 ml de TiCl₄ líquido. Posteriormente, el heptano se decantó, seguido de dos lavados de heptano. El catalizador se secó a 40 °C en nitrógeno.
- 10 Aproximadamente 0,1 g de este catalizador se cargó en nitrógeno a un autoclave de 2,2 litros, equipado con una camisa para el control de temperatura y un agitador marino que opera a 400 rpm. Después se adicionó 1,2 litros de líquido de isobutano, se adicionó hidrógeno, o no, como se indica en la figura 13. Se adicionó hidrógeno gaseoso al reactor a 25 °C desde un cilindro de almacenamiento presurizado de 1 litro. La temperatura se aumentó en el reactor hasta 90 °C y se adicionó etileno a 550 psig, y continuamente se adicionó para mantener esa presión durante la polimerización. De este modo, las polimerizaciones se realizaron a una temperatura de 90 °C, una presión de 550 psig, y o bien en presencia o
- 15 ausencia de hidrógeno. Las polimerizaciones se detuvieron por ventilación después de aproximadamente 60 minutos.

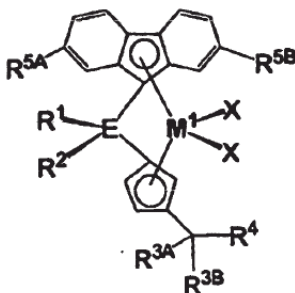
La figura 13 ilustra la distribución de peso molecular de los ejemplos comparativos 29-32 a niveles de hidrógeno que oscilan desde cero hasta 50 psig. Los resultados de los ejemplos comparativos 29-32 indicaron que la adición de hidrógeno en la polimerización de etileno produce un polímero con una distribución de peso molecular más angosta.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización de olefinas, que comprende:

- 5 poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y al menos un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalizadora comprende un producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno y al menos un activador,

en donde, al menos el único compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



(I), en donde:

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

X es independientemente F; Cl; Br; I; metilo; fenilo; BH_4 ; OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono;

E es C o Si;

- 15 R^1 y R^2 son independientemente H o un grupo alquilo o arilo con hasta 12 átomos de carbono, en donde al menos un R^1 y R^2 es un grupo arilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo con hasta 20 átomos de carbono;

R^4 es un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono; y

R^{5A} y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo con hasta 12 átomos de carbono;

- 20 en donde el procedimiento de polimerización se conduce en presencia de hidrógeno; y el polímero de olefina tiene una relación de M_w/M_n desde 3 hasta 6.

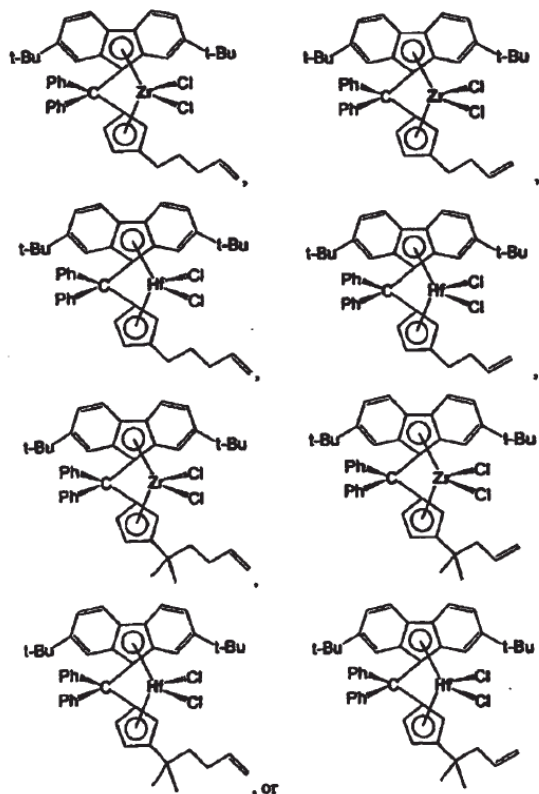
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde R^1 y R^2 son un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o

en donde, R^{3A} y R^{3B} independientemente son H o metilo, o

en donde R^4 es un grupo alqueno lineal con hasta 6 átomos de carbono, o

- 25 en donde, R^{5A} y R^{5B} independientemente son H o t-butilo.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos el único compuesto de metaloceno es:



4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición catalizadora comprende sólo un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (I).

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos el único activador es al menos un soporte del activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión extractor de electrones, en donde:

el óxido de sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, u óxido de zinc, o una mezcla de óxidos de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y

10 el anión extractor de electrones es sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, o fluorotitanato, o cualquier combinación de los mismos, preferiblemente

en donde al menos el único soporte del activador además comprende un metal o ion metálico, y en donde el metal o ion metálico es zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o zirconio, o cualquier combinación de los mismos.

15 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos el único activador es al menos un soporte del activador, y en donde al menos el único soporte del activador es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina brominada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina brominada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia brominada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, o sílice-clad alúmina fluorada, o cualquier combinación de los mismos, o

20 en donde al menos el único activador es al menos un soporte del activador que comprende un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, un arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato sin capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato sin capas, o cualquier combinación de los mismos.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición catalizadora además comprende al menos un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:



en donde:

X⁵ es un hidrocarbilo;

X⁶ es un alcóxido o un arilóxido, un haluro, o un hidruro; y

5 M es desde 1 a 3 inclusive, preferiblemente

en donde al menos el único compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, diisobutilaluminio hidruro, dietilaluminio etóxido, o dietilaluminio cloruro, o cualquier combinación de los mismos.

10 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos el único activador es al menos un compuesto de aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro u organoborato, o al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos, o

en donde una relación en peso de hidrógeno al monómero de olefina está en un intervalo desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm.

15 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición catalizadora, el monómero de olefina, y al menos un comonómero de olefina se ponen en contacto en un reactor simple, y en donde el reactor simple es un reactor de fase gaseosa, un reactor de bucle, o un reactor de tanque agitado, o

en donde el monómero de olefina es etileno.

20 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos el único comonómero de olefina es 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-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno, o mezclas de los mismos.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina tiene una distribución de comonómero inversa.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina tiene menos de 0,05 LCB por 1000 átomos de carbono totales.

25 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde menos que aproximadamente 5% en peso del polímero eluye por debajo de una temperatura de 40 °C en una prueba ATREF.

14. Un polímero producido mediante el procedimiento de la reivindicación 1.

15. Un artículo que comprende el polímero producido mediante el procedimiento de la reivindicación 1.

FIG. 1

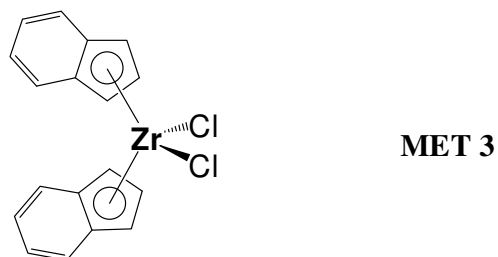
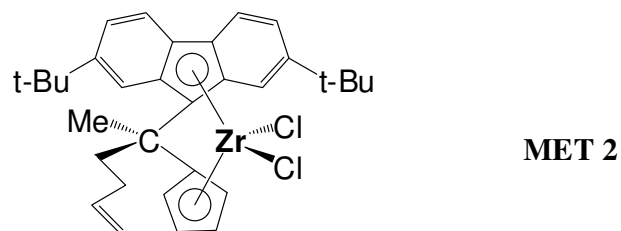
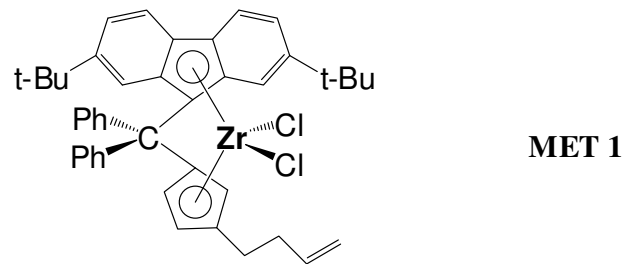


FIG. 2

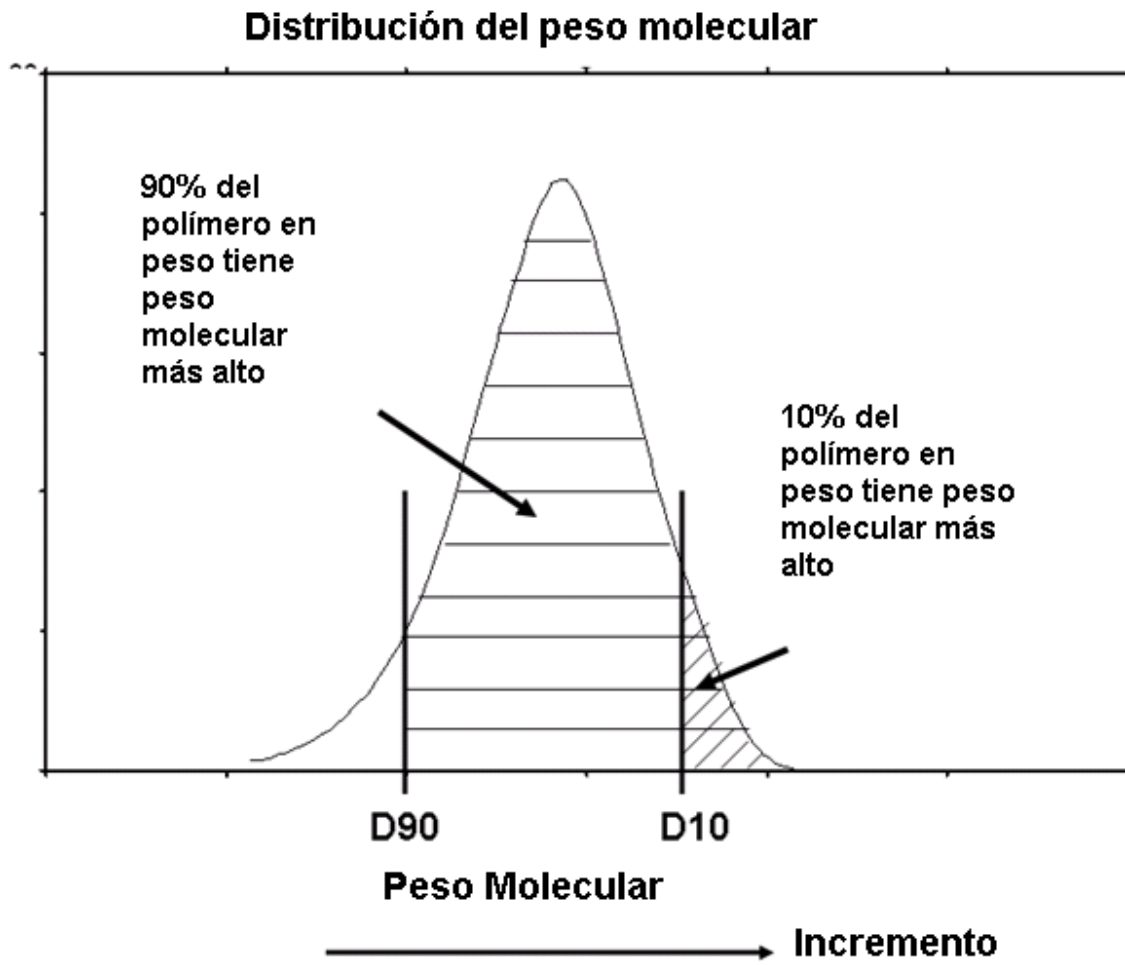


FIG. 3

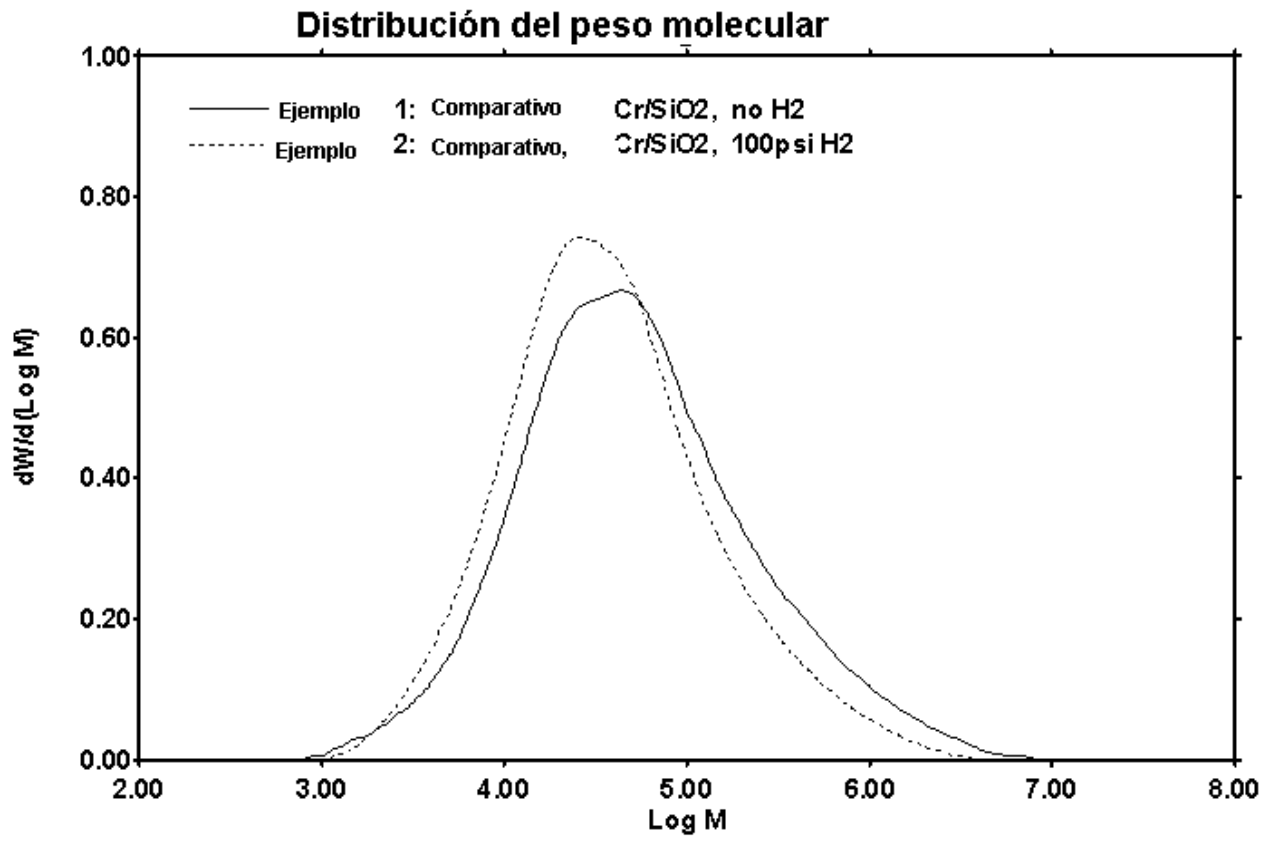


FIG. 4

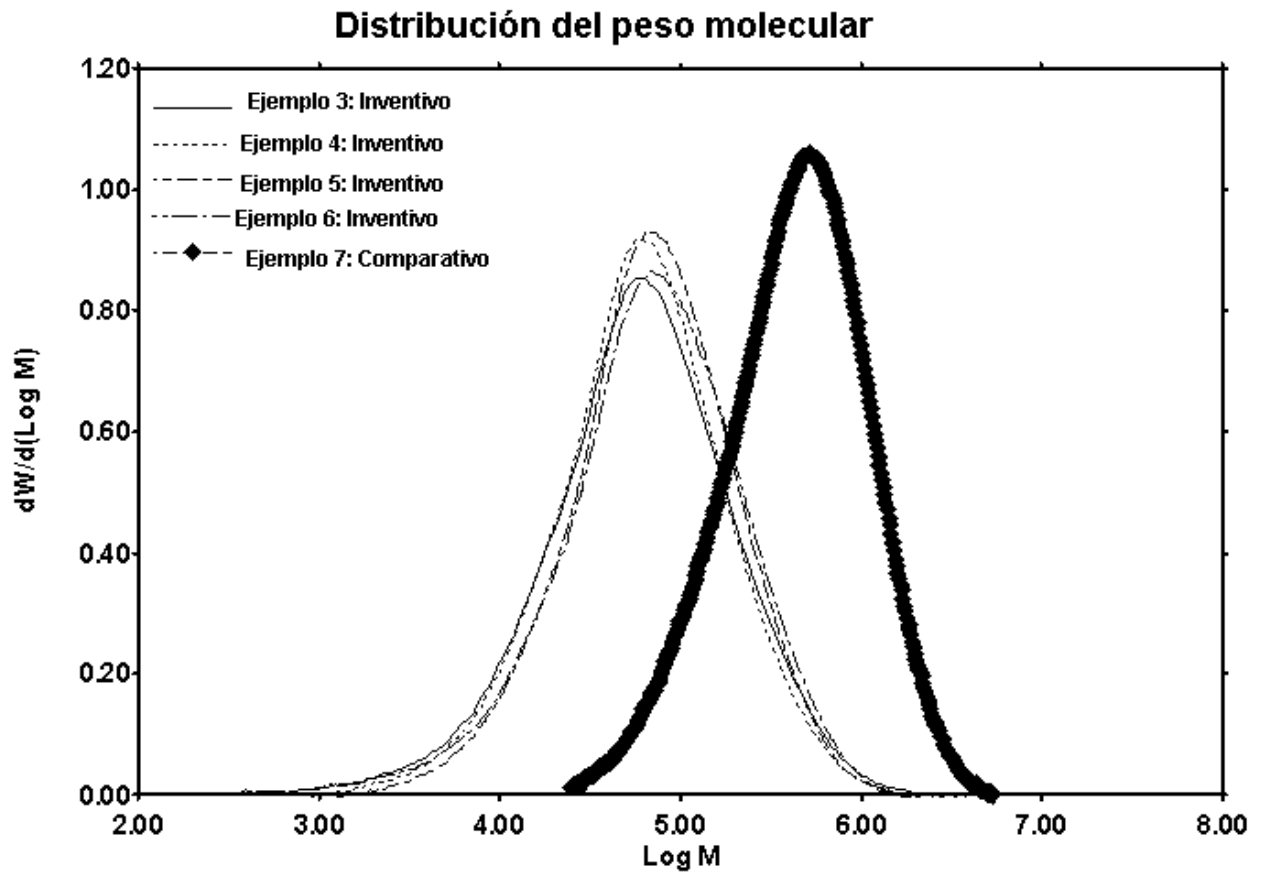


FIG. 5

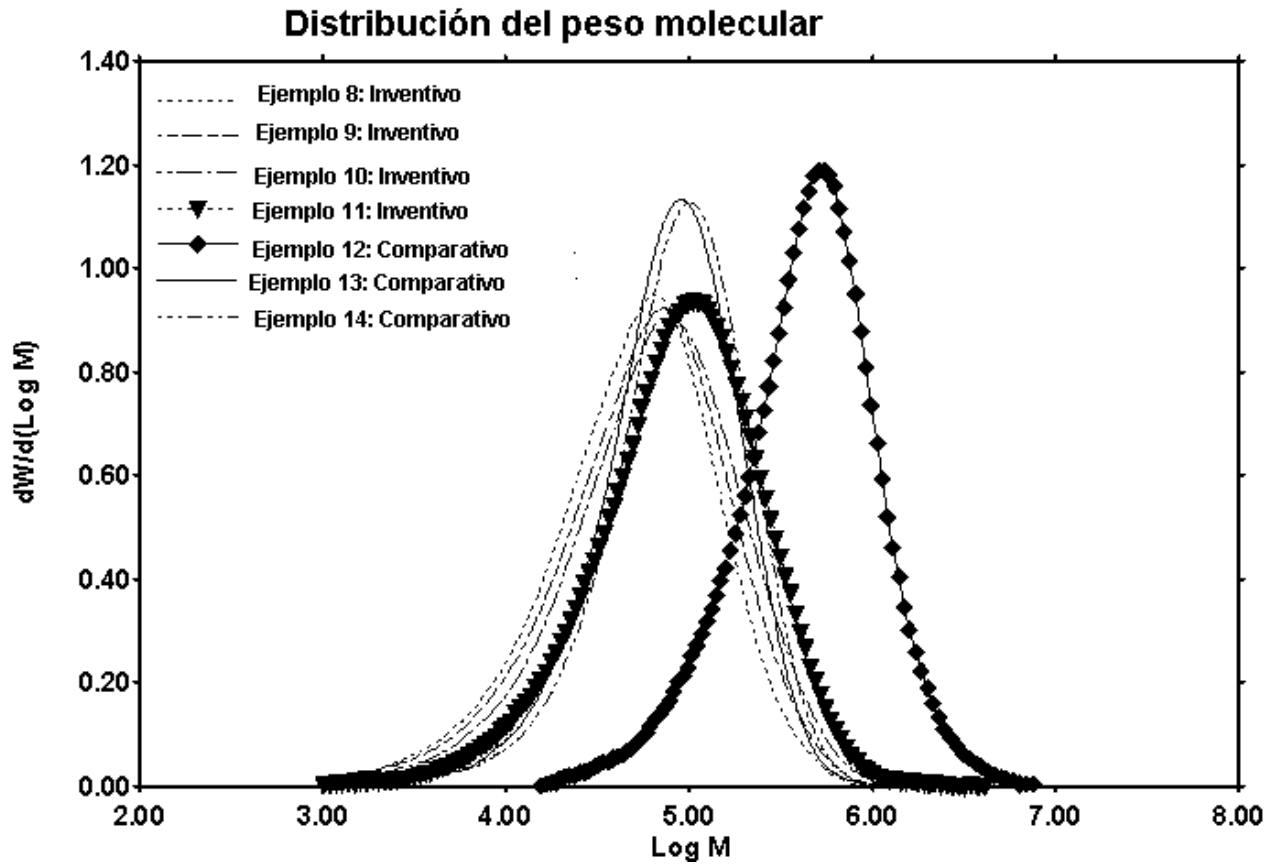


FIG. 6

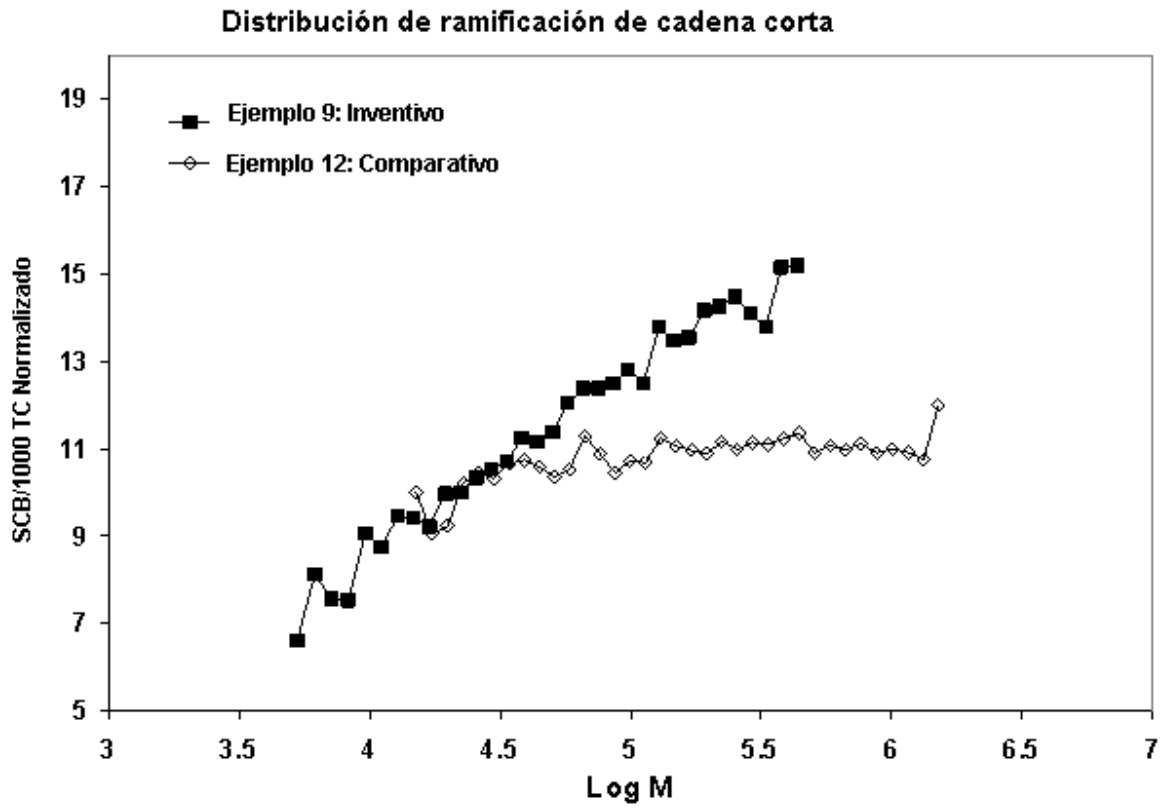


FIG. 7

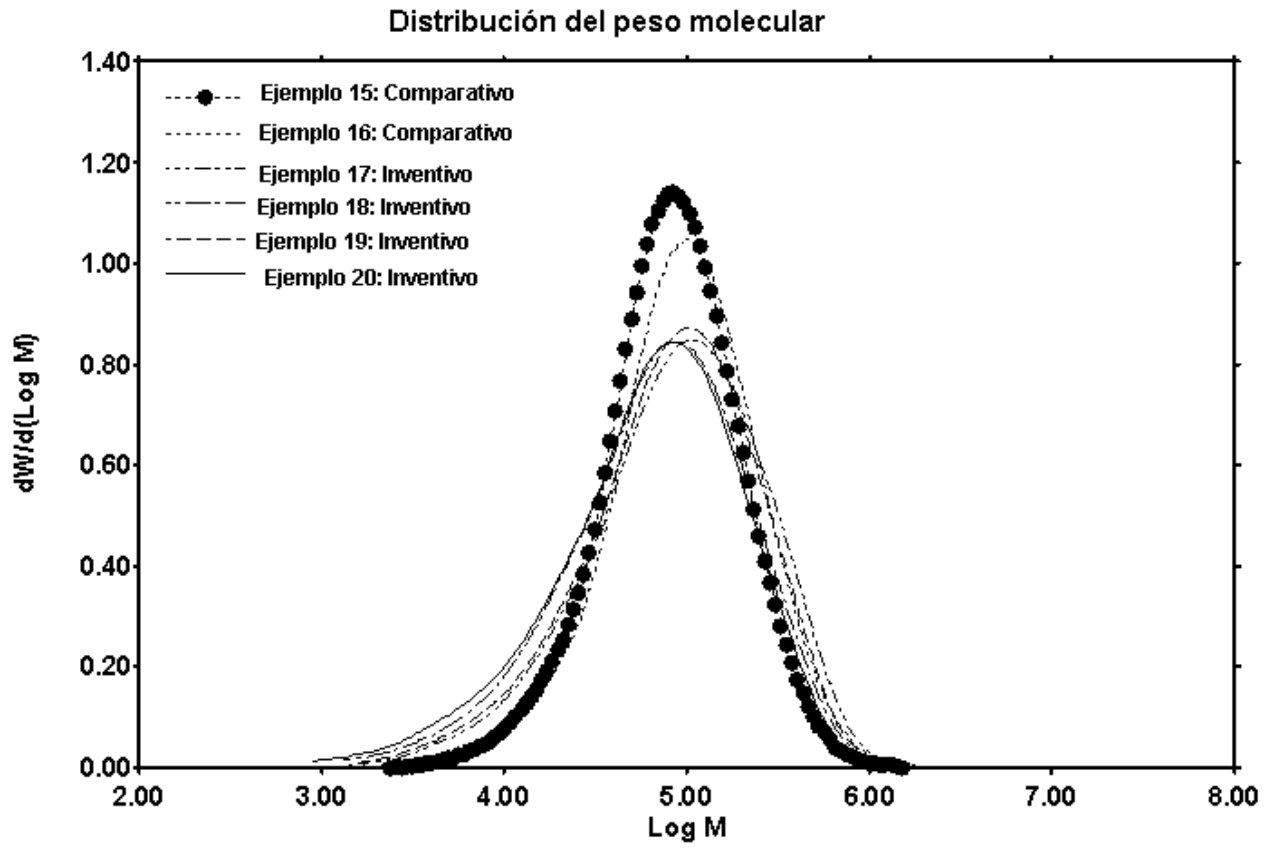


FIG. 8

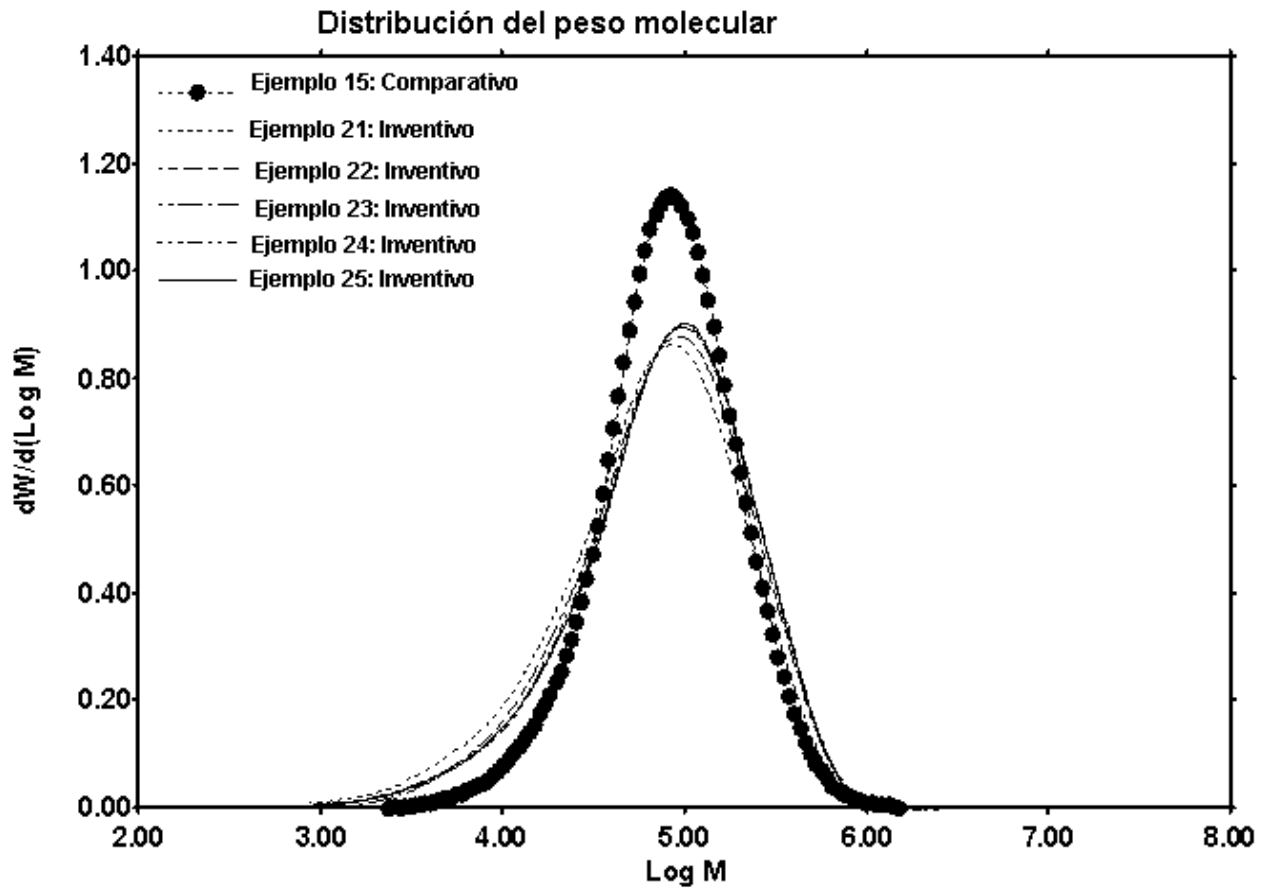


FIG. 9

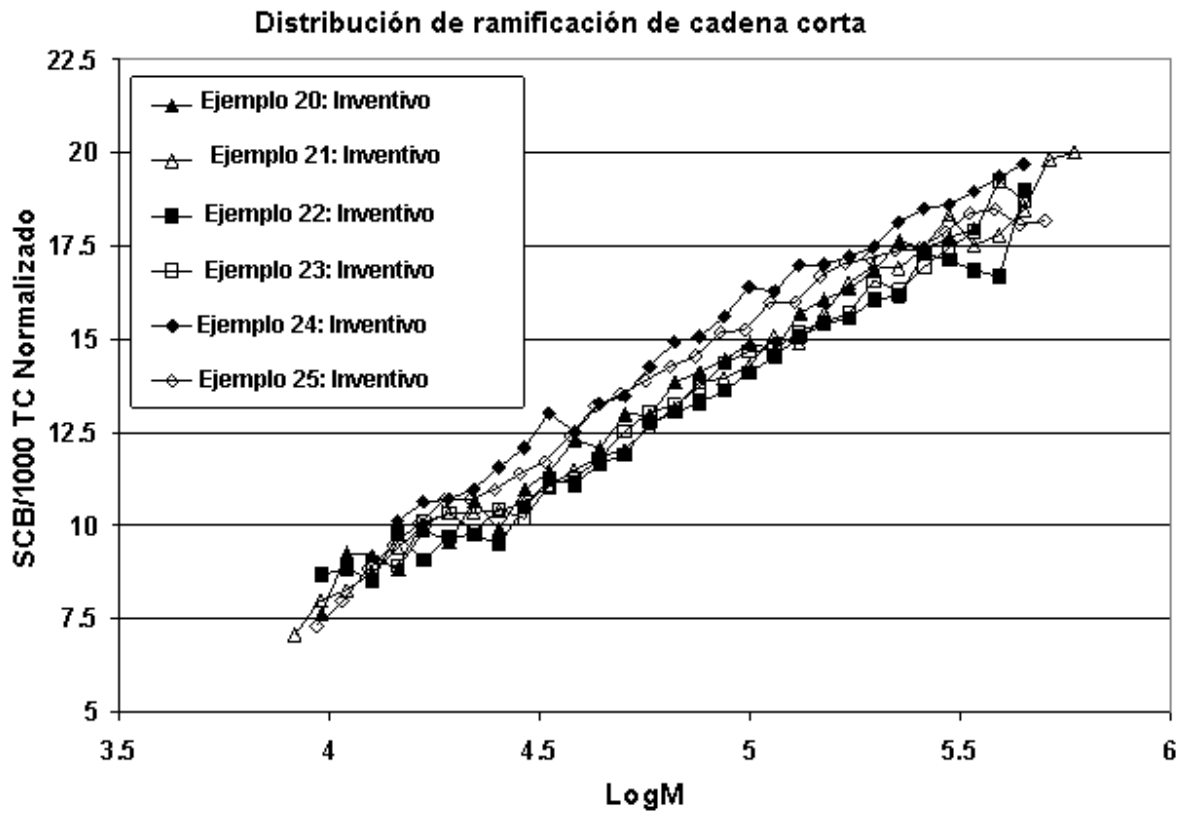


FIG. 10

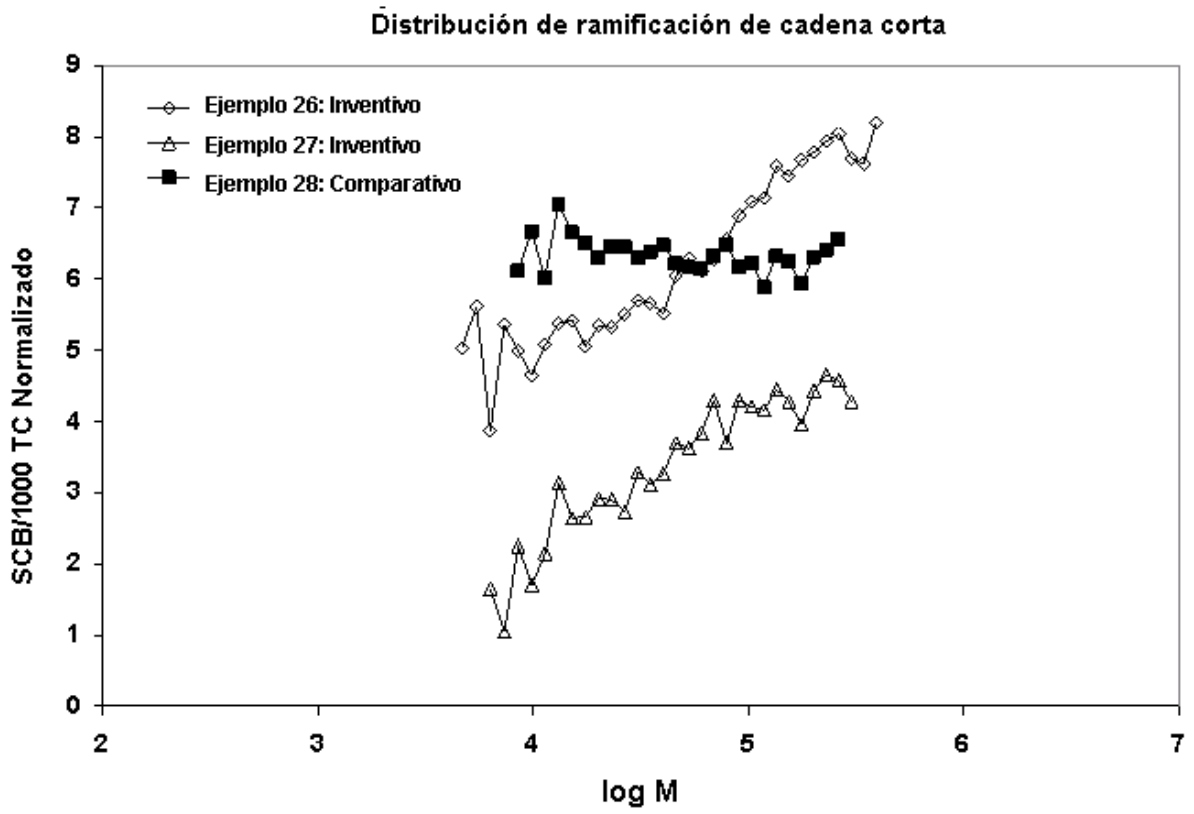


FIG. 11

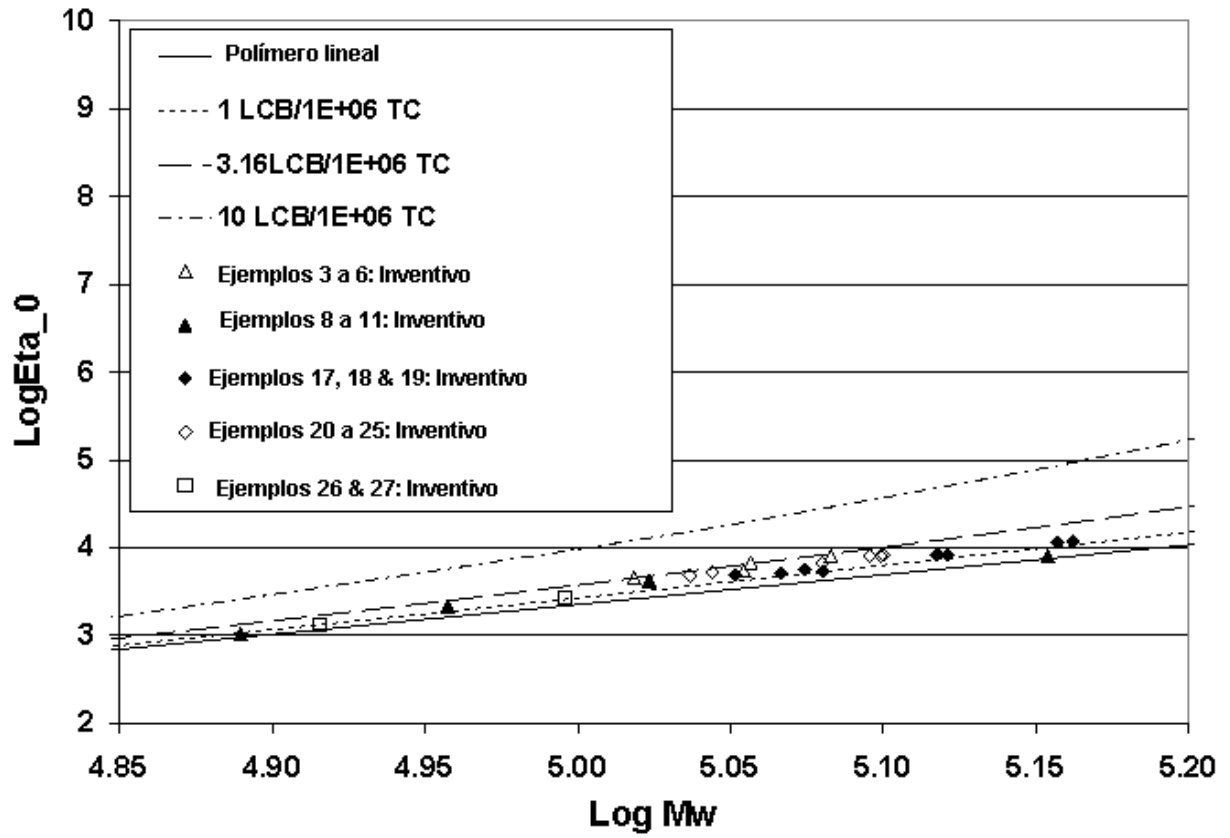


FIG. 12

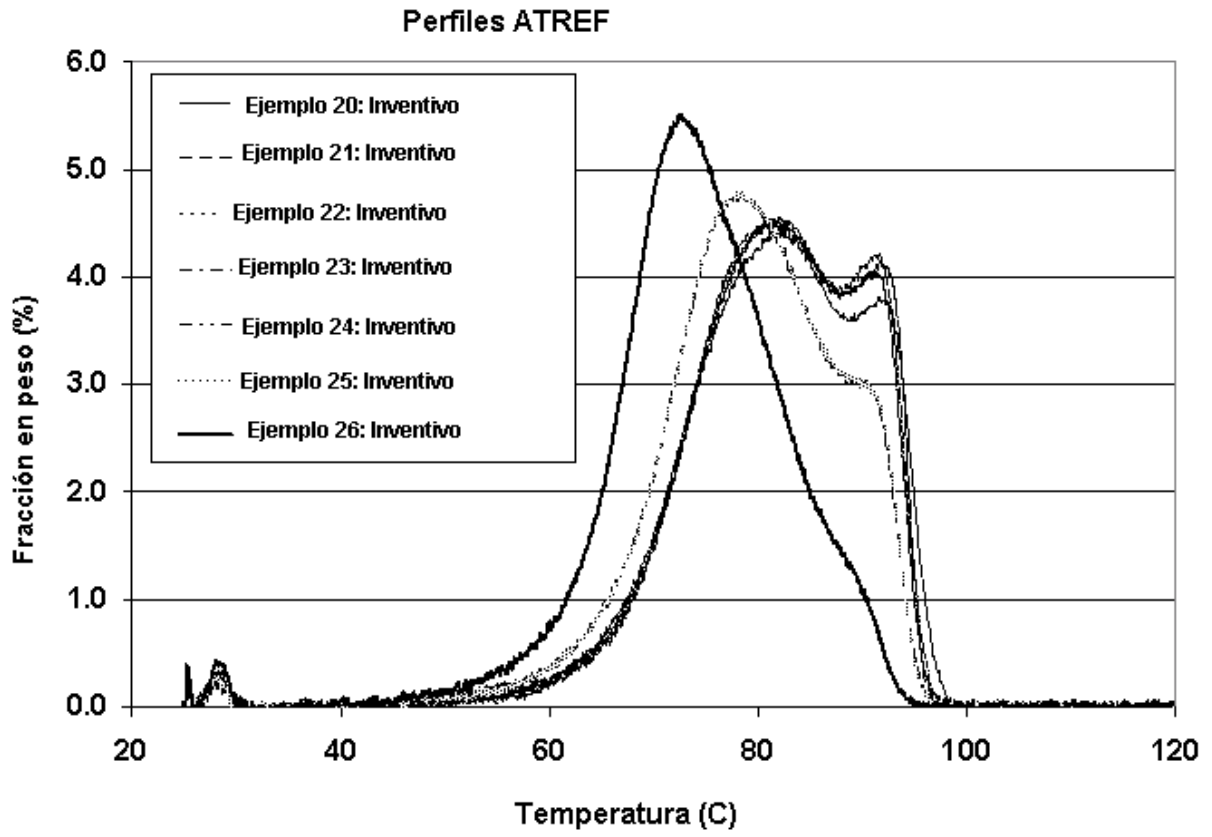


FIG. 13

