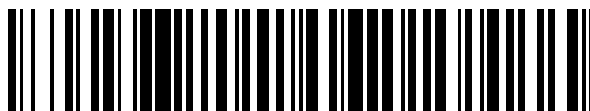


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 469**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2009** **E 09788901 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014** **EP 2310124**

54 Título: **Composiciones catalíticas de semi-metaloceno y sus productos poliméricos**

30 Prioridad:

14.07.2008 US 172805

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MCDANIEL, MAX P.;
THORN, MATTHEW G. y
BENHAM, ELIZABETH A.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 529 469 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

Composiciones catalíticas de semi-metaloceno y sus productos poliméricos.

Fundamento de la invención

La presente invención se refiere generalmente al campo de catálisis de polimerización de olefina, composiciones catalíticas, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, y poliolefinas. Más específicamente, esta invención se refiere a compuestos de semi-metaloceno con un ligando que contiene heteroátomo unido al metal de transición, y composiciones catalíticas que emplean dichos compuestos híbridos.

Las poliolefinas tales como homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) pueden producirse usando varias combinaciones de sistemas catalíticos y procedimientos de polimerización. Un método que puede usarse para producir dichas poliolefinas emplea un sistema catalítico basado en cromo. Las resinas de HDPE y LLDPE producidas usando un sistema catalítico basado en cromo generalmente tienen una distribución de peso molecular ancha. Por ejemplo, las resinas que tienen un índice de polidispersión (IPD) mayor que 6 no son inusuales. Las resinas de poliolefina producidas usando un catalizador de cromo también pueden tener un bajo nivel de ramificación de cadena larga. Esta combinación de propiedades es difícil de duplicar con otros sistemas catalíticos viables comercialmente. Los catalizadores de metaloceno, por ejemplo, generalmente producen poliolefinas con una distribución de peso molecular mucho más estrecha y o bien demasiado poca o demasiada, ramificación de cadena larga. Asimismo, los sistemas catalíticos tipo Ziegler producen resinas de poliolefina que son típicamente mucho más estrechas en distribución de peso molecular y no tienen esencialmente ramificación de cadena larga. Las resinas de poliolefina producidas usando un catalizador ballard son generalmente demasiado altas en peso molecular, demasiado anchas en distribución de peso molecular, y contienen demasiada ramificación de cadena larga.

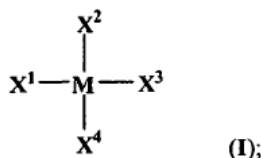
Sería beneficioso tener un sistema catalítico que no sea de cromo que podría producir un homopolímero o copolímero de poliolefina que tiene la combinación deseada de una distribución de peso molecular relativamente ancha y un nivel relativamente bajo de ramificación de cadena larga. Por consiguiente, es a este fin al que se dirige la presente invención.

Compendio de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a la composición catalítica de la reivindicación 1. Las realizaciones adicionales se presentan en las reivindicaciones 2 a 11. En otro aspecto, la invención se refiere al procedimiento de polimerización de olefina de la reivindicación 12. Realizaciones adicionales del procedimiento se presentan en las reivindicaciones 13 a 14. En un aspecto adicional, la invención se refiere al compuesto de la reivindicación 15.

La presente invención se refiere generalmente a nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, método para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones catalíticas, y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de semi-metaloceno con un ligando que contiene heteroátomo unido al metal de transición, y composiciones catalíticas que emplean dichos compuestos de metaloceno híbrido. Las composiciones catalíticas de la presente invención que contienen estos compuestos de metaloceno híbrido pueden usarse para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros basados en etileno.

La presente invención describe nuevos compuestos de metaloceno híbrido que tienen un resto metaloceno y un ligando que contiene heteroátomo. Según un aspecto de la presente invención, estos compuestos de metaloceno híbrido no unidos por puente tienen la fórmula:



en donde:

M es Zr, Hf o Ti;

X¹ y X² son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X^3 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, cualquier sustituyente en X^3 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X^4 es $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$ o $-CR^B=NR^C$,

5 en donde:

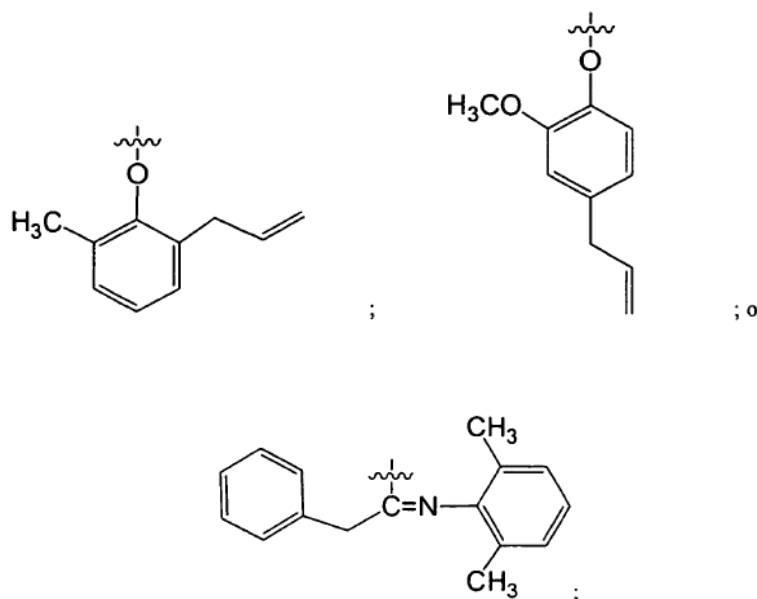
R^A es un grupo arilo sustituido con sustituyente alquenilo, cualquier sustituyente en R^A distinto del sustituyente alquenilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alcoxi, sustituido o no sustituido; y

10 R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

Se describen composiciones catalíticas que contienen estos compuestos de metalloceno híbrido no unidos en puente. En un aspecto, se describe una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. Esta composición catalítica puede comprender además un compuesto de organoaluminio. El activador es un soporte activador.

15 En otro aspecto, se proporciona una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. En este aspecto, el compuesto de metalloceno híbrido es:

Indenil(X^4)Zr(CH₂Ph)₂; en donde X^4 es



20 y Ph es una abreviatura para fenilo.

Esta composición catalítica puede comprender además un compuesto de organoaluminio, y el activador es un soporte activador.

25 La presente invención también contempla un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica, comprendiendo el procedimiento poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero. La composición catalítica comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador. Opcionalmente, pueden emplearse compuestos de organoaluminio en este procedimiento. El activador es un soporte activador.

30 Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que dan por resultado o bien homopolímeros o copolímeros, pueden usarse para producir varios artículos de fabricación.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros del Ejemplo 3 y Ejemplo 4.

La FIG. 2 presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros del Ejemplo 5 y Ejemplo 6.

La FIG. 3 presenta un gráfico de viscosidad de fusión dinámica frente a frecuencia, medido a 190°C, para los polímeros de los Ejemplos 4-7.

La FIG. 4 presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 8-12.

Definiciones

- 5 Para definir más claramente los términos usados en esta memoria, se proporcionan las siguientes definiciones.

El término “polímero” significa homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y un comonómero. “Polímero” también significa homopolímeros y copolímeros de cualquier monómero de olefina descrito en esta memoria (por ejemplo, propileno).

- 10 El término “co-catalizador” se refiere generalmente a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalítica. Adicionalmente, “co-catalizador” puede referirse a otros componentes de una composición catalítica que incluye, aunque no está limitado a, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, como se describe en esta memoria. El término “co-catalizador” se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que el compuesto puede operar. En un aspecto de esta invención, el término “co-catalizador” se usa para distinguir ese componente de la
15 composición catalítica procedente del compuesto de metaloceno híbrido.

- El término “compuesto de fluoroorganoboro” se usa con su significado habitual para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término “compuesto de fluoroorganoborato” también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[catión]^+[BY_4]$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se denominan general y colectivamente como “compuestos de organoboro u organoborato”.
20

- El término “producto de contacto” describe composiciones en donde los componentes se ponen en contacto en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por combinación o mezcla. Además, poner en contacto cualquier componente puede darse en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en esta memoria. La
25 combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse mediante cualquier método adecuado. Además, el término “producto de contacto” incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, lechadas y productos de reacción o combinaciones de los mismos. Aunque “producto de contacto” puede incluir productos de reacción, no es necesario que los componentes respectivos reaccionen unos con otros.

- El término mezcla “pre-contactada” se usa para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una mezcla “post-contactada” o segunda de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. A menudo, la mezcla pre-contactada 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 soporte activador y compuesto de organoaluminio adicional opcional. Así, pre-contactado describe componentes que suelen ponerse en contacto los unos con los otros, aunque antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla, post-contactada. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla pre-contactada y ese componente después de que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, según esta descripción, es posible para el compuesto de organoaluminio pre-contactado, una vez que se pone en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haber reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente, a partir del
30 compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla pre-contactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio pre-contactado se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla pre-contactada.

- De forma alternativa, la mezcla pre-contactada puede describir una mezcla de compuesto de metaloceno, monómero de olefina y soporte activador, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un co-catalizador de organoaluminio.
45

- De forma similar, el término mezcla “post-contactada” se usa para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente del que es la mezcla “pre-contactada” o primera de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla “post-contactada” se usa en esta memoria para describir la mezcla de compuesto de metaloceno, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio y soporte activador (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente), formado a partir de poner en contacto la mezcla pre-contactada de una parte de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para fabricar la mezcla post-contactada. Por ejemplo, el componente adicional añadido para fabricar la mezcla post-contactada puede ser un óxido sólido tratado químicamente, y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es igual o diferente del
50 compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla pre-contactada, como se describe en esta memoria.

Por consiguiente, esta invención puede también distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla post-contactada y ese componente después de que la mezcla se haya preparado.

El término “metaloceno híbrido”, describe un compuesto de semi-metaloceno no unido con puente con un ligando que contiene heteroátomo unido al metal de transición. Los metalocenos híbridos de esta invención contienen un resto tipo η^3 a η^5 -ciclopentadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, que incluyen derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de esos. Posibles sustituyentes en estos ligando incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción “derivados sustituidos de los mismos” en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado. En algunos contextos, el metaloceno híbrido se denomina simplemente como el “catalizador”, en gran parte de la misma forma que el término “co-catalizador” se usa en esta memoria para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. A menos que se especifique otra cosa, se usan las siguientes abreviaturas: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo; y Flu para fluorenilo.

Los términos “composición catalítica”, “mezcla catalítica”, “sistema catalítico”, no dependen del producto real resultante del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del co-catalizador, el compuesto de metaloceno híbrido, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla pre-contactada, o el soporte activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos “composición catalítica”, “mezcla catalítica”, “sistema catalítico”, pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

El término “hidrocarbilo” especifica un grupo radical hidrocarbonado que incluye arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales sustituidos con heteroátomo, de los mismos.

Los términos “óxido sólido tratado químicamente”, “soporte activador de óxido sólido”, “compuesto de óxido sólido tratado”, indican un óxido inorgánico, sólido, de porosidad relativamente alta, que muestra comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que se ha tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que se calina. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto de fuente aniónica aceptora de electrones. Así, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende un producto de contacto calcinado de compuesto de óxido sólido con compuesto de fuente aniónica aceptora de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos “soporte” y “soporte activador” no suelen implicar que estos componentes sean inertes, y dichos componentes no deberían construirse como un componente inerte de la composición catalítica. El soporte activador de la presente invención es un óxido sólido tratado químicamente.

Para cualquier compuesto particular descrito en esta memoria, cualquier estructura presentada abarca también todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir a partir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura también abarca todos los enantiómeros, diastereoisómeros y otros isómeros ópticos tanto en formas enantioméricas como racémicas, además de mezclas de estereoisómeros, como podría reconocerse por un artesano experto.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen un intervalo de número de átomos, un intervalo de números enteros, un intervalo de relaciones de peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de temperaturas, etcétera. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, el intento de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada posible número que dicho intervalo pudiera abarcar de forma razonable, que incluye puntos finales del intervalo además de cualquier sub-intervalo y combinaciones de sub-intervalos abarcados en los mismos. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un resto químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, el intento de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente todos los posibles números que dicho intervalo pudiera abarcar, consistente con la descripción en esta memoria. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, como se usa en esta memoria, se refiere a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo alifático que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono, además de cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alifático que tiene 3 a 6 átomos de carbono), y además que incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alifático que tiene 2 a 4 átomos de carbono y un grupo alifático que tiene 8 a 12 átomos de carbono).

De forma similar, otro ejemplo representativo sigue para la relación de peso de organoaluminio a soporte activador en una composición catalítica proporcionada en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que la relación de peso de compuesto de organoaluminio a soporte activador están en un intervalo de 10:1 a 1:1000, los solicitantes pretenden enumerar que la relación de peso puede seleccionarse de 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:5, 1:10, 1:25, 1:50, 1:75, 1:100, 1:150, 1:200, 1:250, 1:300, 1:350, 1:400, 1:450, 1:500, 1:550, 1:600, 1:650, 1:700, 1:750, 1:800, 1:850, 1:900, 1:950 o 1:1000. Adicionalmente, la relación de peso puede estar en cualquier intervalo de 10:1 a 1:1000 (por ejemplo, la relación de peso está en un intervalo de 3:1 a 1:100), y esto

incluye también cualquier combinación de intervalos entre 10:1 a 1:1000. Asimismo, todos los demás intervalos descritos en esta memoria deberían interpretarse de una manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de condicionar o excluir cualquier miembro individual de cualquiera de dicho grupo, que incluye cualquier sub-intervalo o combinaciones de sub-intervalos en el grupo que puede reivindicarse según un intervalo o en cualquier manera similar, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, representar una referencia de la que los solicitantes pueden no ser conscientes en el momento de presentar la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de condicionar o excluir cualquier sustituyente individual, análogos, compuestos, ligandos, estructuras o grupos de los mismos, o cualquier miembro de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, representar una referencia de la que los solicitantes pueden no ser conscientes en el momento de la presentación de la solicitud.

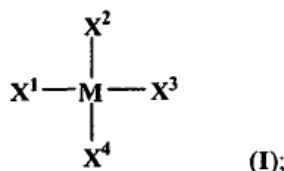
El uso de términos más amplios tales como “que comprende”, “incluye”, “que tiene” deberían entenderse para proporcionar soporte para los términos más estrechos “que consiste esencialmente en” o “que consiste en” o “comprendido esencialmente de”. El uso del término “opcionalmente” con respecto a cualquier elemento de una reivindicación pretende significar que el elemento sujeto se necesita, o de forma alternativa, no se necesita.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige generalmente a nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones catalíticas, y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de semi-metaloceno con un ligando que contiene heteroátomo unido al metal de transición, y composiciones catalíticas que emplean dichos compuestos de metaloceno híbrido.

Compuestos de metaloceno híbrido

La presente invención describe nuevos compuestos de metaloceno híbrido que tienen un resto metaloceno y un ligando que contiene heteroátomo, y métodos para fabricar estos compuestos. Por conveniencia, estos compuestos se denominarán en esta memoria como compuestos de metaloceno híbrido. En un aspecto de esta invención, los compuestos de metaloceno híbrido no unidos por puente tienen la fórmula:



en donde:

M es Zr, Hf o Ti;

X¹ y X² son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X³ es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, cualquier sustituyente en X³ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X⁴ es -O-R^A, -NH-R^A, -PH-R^A, -S-R^A o -CR^B=NR^C,

en donde:

R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenilo, cualquier sustituyente en R^A distinto del sustituyente alquenilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alcoxi, sustituido o no sustituido; y

R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

La fórmula (I) anterior no está diseñada para mostrar estereoquímica o posicionamiento isomérico de los diferentes restos (por ejemplo, esta fórmula no pretende representar isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos se contemplan y abarcan por esta fórmula.

El metal en la fórmula (I), M, se selecciona de Zr, Hf o Ti. En un aspecto de la presente invención, M es o Zr o Ti.

En la fórmula (I), X^1 y X^2 pueden ser independientemente un haluro, tal como un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo. Como se usa en esta memoria, un grupo alifático incluye grupos alquilo y alqueno, lineal o ramificado. Generalmente, el grupo alifático contiene de 1 a 20 átomos de carbono. A menos que se especifique otra cosa, los grupos alquilo y alqueno descritos en esta memoria pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos en esta definición. Como un ejemplo, a menos que se especifique otra cosa, el término propilo se entiende que incluye n-propilo e iso-propilo, mientras que el término butilo se entiende que incluye n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, etcétera. Por ejemplo, ejemplos de isómeros de octilo incluyen 2-etilhexilo y neooctilo. Ejemplos de grupos alquilo adecuados que pueden emplearse en la presente invención incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. Ejemplos de grupos alqueno en el alcance de la presente invención incluyen etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo.

Grupos aromáticos y combinaciones con grupos alifáticos incluyen grupos arilo y arilalquilo, y estos incluyen, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con fenilo, alquilo sustituido con naftilo. Generalmente, dichos grupos y combinaciones de grupos contienen menos de 20 átomos de carbono. Por tanto, ejemplos de dichos restos que pueden usarse en la presente invención incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo. Los grupos cíclicos incluyen restos cicloalquilo y cicloalqueno y dichos restos pueden incluir ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo. Un ejemplo de una combinación que incluye un grupo cíclico es un grupo ciclohexilfenilo. A menos que se especifique otra cosa, cualquier resto aromático o cíclico sustituido usado en esta memoria se pretende que incluya todos los regiosómeros; por ejemplo, el término tolilo se pretende que incluya cualquier posición de sustituyente, esto es, orto, meta o para.

En un aspecto de la presente invención, X^1 y X^2 son independientemente un grupo alifático sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En otro aspecto, X^1 y X^2 son independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. En aún otro aspecto, o bien X^1 o X^2 , o ambos, son trimetilsililmetilo. En aún otro aspecto, X^1 y X^2 son independientemente etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. X^1 y X^2 son independientemente un grupo aromático sustituido o no sustituido, por ejemplo, que tiene hasta 20 átomos de carbono, en otro aspecto de la presente invención.

En un aspecto diferente, X^1 y X^2 son ambos átomos de cloro. X^1 y X^2 pueden seleccionarse independientemente de fenilo, naftilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo o ciclohexilfenilo en otros aspectos de esta invención. Aún, en otro aspecto, X^1 y X^2 son independientemente metilo, fenilo, bencilo o un haluro. Además, X^1 y X^2 pueden ser independientemente metilo, fenilo, bencilo o un átomo de cloro en otro aspecto de la presente invención.

En la fórmula (I), X^3 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido. En un aspecto de la presente invención, X^3 es un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido. En otro aspecto, X^3 es un grupo indenilo sustituido o no sustituido.

X^3 puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, no sustituido. Alternativamente, X^3 puede tener uno o más sustituyentes. Cualquier sustituyente en X^3 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos. Se incluye hidrógeno, por lo tanto la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados que incluyen tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos y octahidrofluorenilos. Compuestos alifáticos ejemplares que pueden emplearse en la presente invención incluyen alquilos y alquenos, ejemplos de los cuales incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. Grupos aromáticos ilustrativos y combinaciones con grupos alifáticos, como se trata anteriormente, pueden incluir fenilo, tolilo, bencilo. Los sustituyentes cíclicos también se contemplan en esta memoria, y los ejemplos se proporcionaron también anteriormente, incluyendo restos tales como ciclopentilo y ciclohexilo.

En un aspecto de esta invención, cada sustituyente en X^3 es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo. En otro aspecto, los sustituyentes en X^3 se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo.

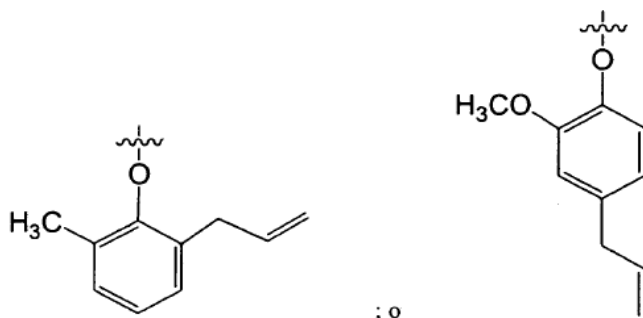
X^4 en la fórmula (I) es $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$ o $-CR^B=NR^C$. En los restos $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$ y $-S-R^A$, R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alqueno. Ejemplos de sustituyentes grupo alqueno adecuados incluyen etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo. Según un aspecto de la presente invención, el sustituyente alqueno en R^A es un etenilo, un propenilo o un butenilo.

En algunos aspectos de esta invención, R^A no contiene sustituciones adicionales. En otros aspectos, R^A puede estar sustituido adicionalmente con un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno o alcoxi, sustituido o no sustituido. Por ejemplo, alquilos adecuados que pueden ser sustituyentes en R^A incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo,

hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. Además del sustituyente alquenilo, R^A puede tener sustituyentes alquenilo adicionales seleccionados de, por ejemplo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo y un grupo decenilo. Los sustituyentes alcoxi generalmente tienen entre 1 a 20 átomos de carbono e incluyen metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

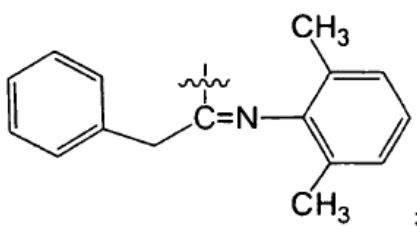
- 5 En un aspecto de la presente invención, cada sustituyente en R^A distinto del sustituyente alquenilo es independientemente un átomo hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

En la fórmula (I), X^4 puede ser $-O-R^A$. Ejemplos de X^4 en este aspecto de la invención incluyen los siguientes restos:



- 10 X^4 en la fórmula (I) puede ser $-CR^B=NR^C$, donde R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos. Compuestos alifáticos ejemplares que pueden emplearse como R^B y/o R^C incluyen las selecciones de alquilo y alquenilo tratadas anteriormente. Estas incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decilo. Grupos aromáticos ilustrativos y combinaciones con grupos alifáticos, también tratados anteriormente, pueden incluir fenilo, bencilo, tolilo, xililo. De forma similar, pueden emplearse también sustituyentes cíclicos, y como se trata anteriormente, ejemplos no limitantes incluyen ciclopentilo, ciclohexilo.

- 15 En un aspecto de esta invención, R^B y R^C en el resto $-CR^B=NR^C$ son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo o un grupo xililo. En la Fórmula (I), X^4 puede ser $-CR^B=NR^C$. Un ejemplo de X^4 en este aspecto de la invención es el siguiente resto:



- 25 En la fórmula (I), los grupos alifáticos, aromáticos o cíclicos, sustituidos, y combinaciones de los mismos, se describen, además de grupos alquilo, alquenilo o alcoxi, sustituidos. Dichos grupos descritos en esta memoria se pretende que incluyan análogos sustituidos con sustituciones en cualquier posición en estos grupos que se atengan a las reglas normales de la valencia química. Así, se contemplan grupos sustituidos con uno o más sustituyentes.

- 30 Dichos sustituyentes, cuando están presentes, se seleccionan independientemente de un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tienen de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; mientras estos grupos no terminen la actividad de la composición catalítica. Ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen los siguientes grupos.

Ejemplos de sustituyentes haluro, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

- 35 En cada caso, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, cuyos ejemplos incluyen grupos alcoxi o ariloxi ($-OR^X$), $-OSiR^X_3$, $-OPR^X_2$, $-OAlR^X_2$, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi grupos ($-OR^X$) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido.

En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen $-SR^X$, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 5 En cada caso, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen $-NR^X_2$, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen $-PR^X_2$, $-P(OR^X)_2$, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 10 En cada caso, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen $-AsR^X_2$, $-As(OR^X)_2$, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 15 En cada caso, los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que incluyen grupos haluro de alquilo que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, $-C(NR^X)H$, $-C(NR^X)R^X$, $-C(NR^X)OR^X$ que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^X en cada caso pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 20 En cada caso, los grupos silicio son grupos que contienen silicio, que incluyen grupos sililo tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, grupos siloxi que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los sustituyentes de grupo silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

En cada caso, los grupos germanio son grupos que contienen germanio, que incluyen grupos germilo tales como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo, grupos germiloxi que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 25 En cada caso, los grupos estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen grupos estannilo tales como grupos alquilestannilo, grupos arilestannilo, grupos arilalquilestannilo, grupos estannoxi (o "estanniloxi") que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos estaño incluyen grupos estannoxi.

En cada caso, los grupos plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen grupos alquilplomo, grupos arilplomo, grupos arilalquilplomo, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 30 En cada caso, los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen, $-BR^X_2$, $-BX_2$, $BR^X X$, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo y en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 35 En cada caso, los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio, que incluyen $-AlR^X$, $-AlX_2$, $-AlR^X X$, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo y similares, y en donde R^X en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

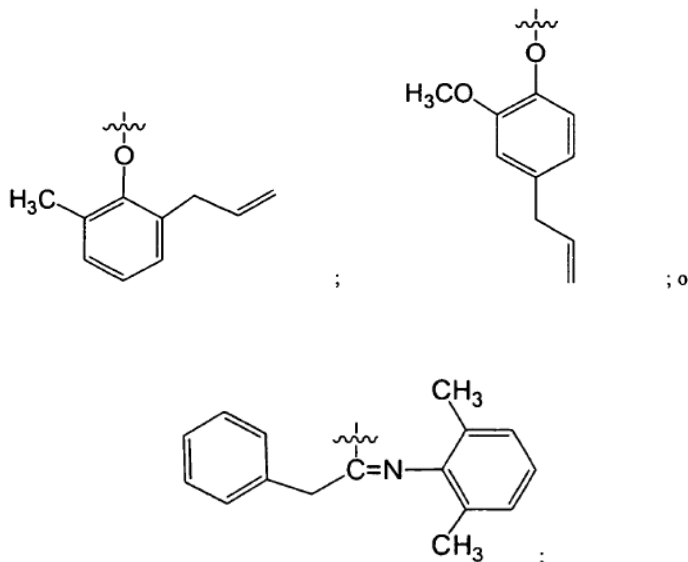
- 40 Ejemplos de grupos inorgánicos que pueden usarse como sustituyentes, en cada caso incluyen $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-AsX_2$, $-PX_2$, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, amida, alcóxido, tiolato de alquilo y en donde cualquier grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos organometálicos que pueden usarse como sustituyentes, en cada caso, incluyen grupos de organoboro, grupos de organoaluminio, grupos de organogallio, grupos de organosilicio, grupos de organogermanio, grupos de organoestaño, grupos de organoplomo, grupos de organometal de transición que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

- 45 Según un aspecto de la presente invención, M es Zr o Ti en la fórmula (I) y tanto X^1 como X^2 son grupos metilo, grupos fenilo o grupos bencilo. En este aspecto, X^3 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo no sustituido, y X^4 es $-O-R^A$. En estos y otros aspectos, R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenilo, tal como propenilo o butenilo. Además, R^A puede sustituirse adicionalmente con, por ejemplo, un grupo metilo o metoxi.

- 50 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, M es Zr o Ti en la fórmula (I), y tanto X^1 como X^2 son grupos metilo, grupos fenilo o grupos bencilo. En este aspecto, X^3 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo no sustituido, y X^4 es $-CR^B=NR^C$. En estos y otros aspectos, R^B y R^C son independientemente un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo toliilo o un grupo xililo.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de metaloceno híbrido de la presente invención incluyen $(\text{Ind})(\text{X}^4)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, en donde Ind es una abreviatura para indenilo, Ph es una abreviatura para fenilo, y X^4 es uno de los siguientes restos:



5

También se proporcionan métodos para hacer los compuestos de metaloceno híbrido de la presente invención. Un método tal para sintetizar un compuesto de metaloceno híbrido de la presente invención implica primero la síntesis de, por ejemplo, compuestos de semi-metaloceno $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ o $\text{IndZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$. Estos compuestos de semi-metaloceno pueden sintetizarse de acuerdo con los procedimientos descritos en Scholz et al., "Benzyl compounds of electron-deficient transition metals. The molecular structure of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ and $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ ", se describe en *Journal of Organometallic Chemistry* (1993), 443(1), 93-9. Este procedimiento emplea materiales reactivos de partida que están disponibles comercialmente, por ejemplo, cloruro de bencilmagnesio (PhCH_2MgCl), tricloruro de ciclopentadienilzirconio (CpZrCl_3) y tricloruro de indenilzirconio (IndZrCl_3).

10

La síntesis de un compuesto de metaloceno híbrido de la presente invención a partir de $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ o $\text{IndZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ puede conseguirse usando un procedimiento representativo descrito en Thorn et al., "Synthesis, structure and molecular dynamics of η^2 -iminoacyl compounds $[\text{Cp}(\text{ArO})\text{Zr}(\eta^2\text{-Bu}^t\text{NCCH}_2\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ and $[\text{Cp}(\text{ArO})\text{Zr}(\eta^2\text{-ButNCCH}_2\text{Ph})_2]$ ", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2002), 17, 3398-3405.

15

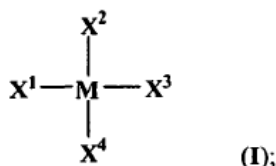
Composiciones catalíticas

La presente invención se refiere también a composiciones catalíticas que emplean estos compuestos semi-metaloceno que tienen un ligando que contiene heteroátomo. Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto metaloceno híbrido y un activador. Esta composición catalítica puede comprender además un compuesto de organoaluminio. El activador es un soporte activador.

20

Estas composiciones catalíticas pueden usarse para producir poliolefinas, tanto homopolímeros como copolímeros, para una variedad de aplicaciones de uso final. El compuesto metaloceno híbrido en estas composiciones catalíticas tiene la fórmula:

25



en donde:

M es Zr, Hf o Ti;

X^1 y X^2 son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

30

X^3 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, cualquier sustituyente en X^3 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X^4 es $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$ o $-CR^B=NR^C$,

5 en donde:

R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenilo, cualquier sustituyente en R^A distinto del sustituyente alquenilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alcoxi, sustituido o no sustituido; y

10 R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, se contempla que las composiciones catalíticas descritas en esta memoria pueden contener compuestos de metalloceno unidos con puente o sin puente, adicionales, además de un activador. Adicionalmente, también se contempla más de un compuesto de organoaluminio.

15 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está esencialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se trata a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales.

20 Soporte activador

La presente invención abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador, que puede ser un soporte activador. El soporte activador comprende un óxido sólido tratado químicamente.

25 El óxido sólido tratado químicamente muestra acidez mejorada en comparación al compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador catalítico en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el metalloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad mejorada de composición catalítica como un todo, en comparación a una composición catalítica que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente pueden funcionar como un
30 activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes.

35 El óxido sólido tratado químicamente comprende óxido sólido tratado con anión aceptor de electrones. Aunque sin pretender limitarse por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Así, o bien el soporte activador muestra acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fortaleza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado o no tratado químicamente es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas con ácido.

40 Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que muestra comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted y tiene porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

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

En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de 100 a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. En aún otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de 200 a $800 \text{ m}^2/\text{g}$. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial de 250 a $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

50 El óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titanía, zirconia, magnesita, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos "de óxido mixto" de los mismos tal como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tal

como sílice-alúmina pueden estar en fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el soporte activador de la presente invención incluyen sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-zirconia, zinc-aluminato.

- 5 El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido es un componente que aumenta la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido sobre tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de aniones aceptores de electrones son sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos.

Así, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente usado en las composiciones catalíticas de la presente pueden ser alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, o combinaciones de los mismos.

- 15 Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de la sal puede seleccionarse a partir de cualquier catión que permite a la sal revertir o descomponerse al ácido durante el calcinado. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluye la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión y estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen amonio, trietilamonio, tetraetilamonio, tetraetilfosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$.

- Además, las combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, pueden usarse para adaptar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido de forma simultánea o individual, y en cualquier orden que proporcione la acidez de óxido sólido tratado químicamente deseada. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos fuente de anión aceptor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

- Así, un ejemplo de dicho procedimiento por el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calina y después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se calina entonces para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, los compuestos fuente de aniones aceptores de electrones primero y segundo pueden ser o bien compuestos iguales o diferentes.

- 35 Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y se trata opcionalmente con una fuente metálica, que incluye sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metal. Ejemplos del metal o ión metálico incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño tungsteno, molibdeno o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ión metálico incluyen alúmina clorada impregnada de zinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de zinc, sílice-alúmina clorada impregnada de zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada de zinc, alúmina sulfatada impregnada de zinc, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

- 45 Cualquier método capaz de impregnar el material de óxido sólido con un metal puede usarse. El método por el que el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir gelificado, cogelificado, impregnación de un compuesto en otro. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade a o se impregna en el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente se convierte en el metal soportado por calcinado. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el zinc se usa a menudo para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar actividad catalítica mejorada a un bajo coste.

- El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones, y el ion metálico se calina típicamente. De forma alternativa, un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calinan de forma simultánea.

Varios procedimientos se usan para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de un compuesto de óxido sólido y una fuente de aniones aceptores de electrones. No se necesita que el compuesto de óxido sólido se calcine antes de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina o bien durante o después de que el compuesto de óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. El compuesto de óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. Se han presentado varios procedimientos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 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.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente se trata químicamente con un ión metálico, y después se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y fuente de aniones aceptores de electrones se ponen en contacto y se calcinan de forma simultánea.

El método por el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro. Así, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión aceptor de electrones, e ión metálico opcional, se calcina.

El soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede así producirse mediante un procedimiento que comprende:

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

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

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

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un compuesto fuente de aniones aceptores 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 aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y

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

Según aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se produce o forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de aniones aceptores de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones, y donde hay una sustancial ausencia de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

El calcinado del óxido sólido tratado generalmente se lleva a cabo en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de 200°C a 900°C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. El calcinado puede realizarse a una temperatura de 300°C a 800°C, o de forma alternativa, a una temperatura de 400°C a 700°C. El calcinado puede realizarse durante 1 hora a 50 horas, o durante 3 horas a 20 horas. Así, por ejemplo, el calcinado puede realizarse durante 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C. Cualquier atmósfera ambiente adecuada puede emplearse durante el calcinado. Generalmente, el calcinado se realiza en una atmósfera oxidante, tal como aire. De forma alternativa, una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono, puede usarse.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ión haluro, ión sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente se trata con un ión metálico, y después se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ión cloruro (denominada un "agente clorante"), una fuente de ión fluoruro (denominada un "agente fluorante"), o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Soportes activadores ácidos útiles incluyen alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente

tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ión metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ión fluoruro puede añadirse al óxido formando una lechada del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua que incluye, los alcoholes de uno a tres carbonos por su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes fluorantes adecuados incluyen 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), análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio NH_4HF_2 puede usarse como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente fluorante durante la etapa de calcinado. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto completamente el óxido sólido durante la etapa de calcinado. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos anteriormente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. El fluoruro de hidrógeno gaseoso o flúor en sí mismo también puede usarse con el óxido sólido si se fluoriza mientras se calcina. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante es vaporizar un agente fluorante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ión cloruro puede añadirse al óxido formando una lechada del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinado. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y poner en contacto totalmente el óxido durante la etapa de calcinado. Por ejemplo, pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados incluyen ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo también puede usarse con el óxido sólido durante el calcinado. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes del calcinado del óxido sólido generalmente es de 2 a 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes del calcinado. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de 3 a 25% en peso, y según otro aspecto de esta invención, de 4 a 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede secarse mediante cualquier método adecuado que incluye filtración por succión seguida por evaporación, secado al vacío, secado por pulverizado, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinado inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

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

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención tiene típicamente un contenido en alúmina de 5 a 95% en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido en alúmina de la sílice-alúmina es de 5 a 50%, o de 8% a 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, los compuestos de sílice-alúmina con alto contenido en alúmina pueden emplearse, en los que el contenido en alúmina de esos compuestos de sílice-alúmina típicamente oscila de 60% a 90%, o de 65% a 80%, de alúmina en peso. Según aún 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.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ión metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos ejemplos, 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 de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se realiza generalmente formando una lechada de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que la concentración deseada del agente sulfatante se ha añadido. Disolventes orgánicos adecuados incluyen los alcoholes de uno a tres carbonos por su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes del calcinado es de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta

invención, la cantidad ión sulfato presente antes del calcinado es de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido, y según otro aspecto de esta invención, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones de peso están basadas en el peso del óxido sólido antes del calcinado. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método adecuado que incluye filtración por succión seguida por evaporación, secado al vacío, secado por pulverizado, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinado inmediatamente.

En un aspecto, los materiales típicos de soporte que se usan incluyen sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, zirconia, magnesita, boria, fosfato de aluminio, 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 híbrido pueden ponerse en pre-contacto con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez que la mezcla pre-contactada del(de los) compuesto(s) de metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, la composición que comprende además el soporte activador se denomina una mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarse en el reactor en que el procedimiento de polimerización se llevará a cabo.

Según aún otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno híbrido puede ponerse en pre-contacto con un monómero de olefina y un soporte activador durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla pre-contactada del(de los) compuesto(s) de metaloceno, monómero de olefina y soporte activador se ponen en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende adicionalmente el organoaluminio se denomina una mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de introducirse en el reactor de polimerización. Un ejemplo de pre-contacto de acuerdo con este aspecto de la invención se ilustra en el Ejemplo 6 que sigue.

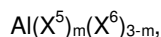
Compuestos de organoaluminio

En un aspecto, los compuestos de organoaluminio que pueden usarse con la presente invención incluyen compuestos que tienen la fórmula



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

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen 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 de 1 a 3, inclusive.

En un aspecto, X^5 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^5 es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^5 puede ser etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo, en aún 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 de 1 a 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 de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m es 3. El valor de m no está restringido a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluros u otros compuestos en racimo de organoaluminio.

Ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para usar de acuerdo con la presente invención incluyen compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un método de poner en pre-contacto un compuesto de metaloceno híbrido no unido por puente con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla pre-contactada, antes de poner en contacto esta mezcla pre-contactada con el soporte activador para formar una composición catalítica. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla pre-contactada y otra parte del

compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla post-contactada preparada cuando la mezcla pre-contactada se pone en contacto con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio entero puede usarse para preparar la composición catalítica en la etapa o de pre-contacto o post-contacto. De forma alternativa, todos los componentes catalíticos se ponen en contacto en una única etapa.

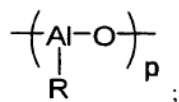
- 5 Además, más de un compuesto de organoaluminio puede usarse en la etapa de pre-contacto o la de post-contacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en etapas múltiples, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en esta memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usado tanto en las mezclas pre-contactadas como post-contactadas, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen a
- 10 pesar de si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

Compuestos de aluminoxano

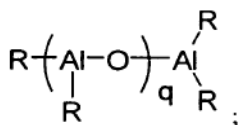
- La presente invención proporciona una composición catalítica que contiene un activador, y en algunos aspectos de la invención, el activador comprende un compuesto de aluminoxano. Como se usa en esta memoria, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas o especies discretas de aluminoxano, a pesar de
- 15 cómo se preparan, se forman o se proporcionan de otra forma dichos aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición catalítica que comprende un compuesto de aluminoxano en que el aluminoxano se proporciona como el poli(óxido de hidrocarbilaruminio), o un que el aluminoxano se proporciona como la combinación de un compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos se denominan también como poli(óxidos de hidrocarbilaruminio) u organoaluminoxanos.

- 20 Los otros componentes catalíticos típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto hidrocarbonado saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea esencialmente inerte a los reactivos, intermedios y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera se recoge por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. De forma alternativa, la composición catalítica se introduce en el reactor de polimerización sin estar aislado.

- 25 El compuesto de aluminoxano puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras en jaula, o mezclas de las tres. Los compuestos de aluminoxano cíclico que tienen la fórmula:



- en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p es un número entero de 3 a
- 30 20, se abarcan por esta invención. El resto AIRO mostrado aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y q es un número entero de 1 a 50, también se describen.

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

- 40 Así, los aluminoxanos que pueden emplearse en las composiciones catalíticas se representan generalmente por fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Ejemplos de compuestos de aluminoxano que pueden usarse incluyen metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butil-aluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-
- 45 pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, o cualquier combinación de los mismos. El metilaluminoxano, etilaluminoxano e iso-butilaluminoxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También es posible usar un aluminoxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la Patente de EE.UU. núm. 4.794.096.

Se contemplan muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo el aluminóxano se prepara, almacena y usa, el valor de p y q puede variar en una única muestra de aluminóxano, y dichas combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan en esta memoria.

- 5 En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminóxano, la relación molar de moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de compuesto (o compuestos) de metaloceno híbrido en la composición está generalmente entre 1:10 y 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 5:1 a 15.000:1. Opcionalmente, el aluminóxano puede añadirse a una zona de polimerización en intervalos de 0,01 mg/L a 1000 mg/L, de 0,1 mg/L a 100 mg/L, o de 1 mg/L a 50 mg/L.
- 10 Los organoaluminóxanos pueden prepararse por varios procedimientos. Ejemplos de preparados de organoaluminóxano se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, el agua en un disolvente orgánico inerte puede hacerse reaccionar con un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^2)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque sin pretender limitarse por esta afirmación, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano $R-Al-O$ tanto lineal como
- 15 cíclica. Alternativamente, los organoaluminóxanos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^2)_3Al$ con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Compuestos de organoboro/organoborato

- 20 La composición catalítica puede comprender un activador de organoboro u organoborato. Los compuestos de organoboro u organoborato incluyen compuestos de boro neutros, sales de borato o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos de fluoroorganoboro y compuestos de fluoroorganoborato.

Cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato adecuado puede utilizarse. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que pueden usarse incluyen boratos de arilo fluorado tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, o mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden usarse como co-catalizadores opcionales incluyen, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro o mezclas de los mismos. Aunque sin pretender limitarse por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, se piensa que

25 forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos o de metaloceno, como se describe en la Patente de EE.UU. 5.919.983. Los solicitantes contemplan además el uso de compuestos de diboro o bis-boro u 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.

30 Generalmente, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. La relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales de compuesto (o compuestos) de metaloceno híbrido en la composición catalítica está en un intervalo de 0,1:1 a 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como un co-catalizador para el metaloceno híbrido es de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metaloceno híbrido no unido por puente. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o

35 fluoroorganoborato es de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metaloceno híbrido.

Compuestos iónicos ionizantes

Se proporciona adicionalmente una composición catalítica 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

40 mejorar la actividad de la composición catalítica. Aunque sin pretender limitarse por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónico, o compuestos de metaloceno catiónico incipiente. De nuevo, aunque sin pretender limitarse por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no

45 alcadienilo tal como X^1 o X^2 , a partir del metaloceno híbrido. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador a pesar de si ioniza el metaloceno híbrido, extrae un ligando X^1 o X^2 en un modo como para formar un par iónico, debilita el enlace del metal- X^1 o metal- X^2 en el metaloceno híbrido, simplemente se coordina a un ligando X^1 o X^2 , o activa el compuesto de metaloceno híbrido por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el compuesto de metaloceno híbrido. La

50 función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de composición catalítica como un todo, en comparación a una composición catalítica que no contiene un compuesto iónico ionizante.

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(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 sódico, tetrafenilborato sódico, tetrakis(p-tolil)borato sódico, tetrakis(m-tolil)borato sódico, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato sódico, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato sódico, tetrafluoroborato sódico, 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)aluminato 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 sódico, tetrafenilaluminato sódico, tetrakis(p-tolil)aluminato sódico, tetrakis(m-tolil)aluminato sódico, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato sódico, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato sódico, tetrafluoroaluminato sódico, 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 o combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 5.576.259 y 5.807.938.

Monómeros de olefina

Los reactivos insaturados que pueden emplearse con composiciones catalíticas y procedimientos de polimerización de esta invención típicamente incluyen compuestos de olefina que tiene de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tiene un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización que usan una olefina sencilla tal como etileno o propileno, además de reacciones de copolimerización con un compuesto olefínico diferente. Los copolímeros resultantes generalmente contienen una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque no es una necesidad. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno a menudo tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas en esta invención. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con las composiciones catalíticas de esta invención incluyen 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 o mezclas de dos o más de estos compuestos. Olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, pueden también pueden polimerizarse como se describe anteriormente. Puede emplearse también estireno como un monómero en la presente invención.

Cuando se desea un copolímero, el monómero puede ser, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con un comonómero. Ejemplos de comonómeros de olefina incluyen 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. Según un aspecto de la presente invención, el comonómero se selecciona de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y estireno, o cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero es de 0,01 a 50 por ciento en peso del comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es de 0,01 a 40 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. En aún otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es de 0,1 a 35 por ciento en peso de comonómero en base del peso total del monómero y comonómero. Aún, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es de 0,5 a 20 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero.

Aunque sin pretender limitarse a esta teoría, donde se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactantes, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. Así, la(s) parte(s) ramificada(s) y/o cíclica(s) de la olefina eliminada(s) de alguna forma del doble enlace carbono-carbono no se esperaría que impidieran la reacción de la forma que los mismos sustituyentes de la olefina situados

más próximos al doble enlace carbono-carbono lo harían. Según un aspecto de la presente invención, un monómero/reactante es etileno, de manera que las polimerizaciones son una homopolimerización que implica solo etileno, o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida, diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención pueden usarse en la polimerización de compuestos de diolefina que incluye 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Preparación de la composición catalítica

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metaloceno híbrido no unido por puente y un activador. Dicha composición puede comprender además un compuesto de organoaluminio. Activadores adecuados son soportes activadores.

Esta invención abarca además métodos para hacer estas composiciones catalíticas, tales como, por ejemplo, poner en contacto los respectivos componentes catalíticos en cualquier orden o secuencia.

En un aspecto de la invención, un compuesto de metaloceno híbrido puede ponerse en pre-contacto con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla pre-contactada con un soporte activador. El primer periodo de tiempo para contacto, el tiempo de pre-contacto, entre el compuesto o compuestos de metaloceno híbrido, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio típicamente oscila de 0,1 horas a 24 horas, por ejemplo, de 0,1 a 1 hora. Los tiempos de pre-contacto de 10 minutos a 30 minutos también se emplean.

En otro aspecto de la invención, un compuesto de metaloceno híbrido puede ponerse en pre-contacto con un monómero olefínico y un soporte activador durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla pre-contactada con un compuesto de organoaluminio. El primer periodo de tiempo para contacto, el tiempo de pre-contacto, entre el compuesto o compuestos de metaloceno híbrido, el monómero olefínico, y el soporte activador típicamente oscila de 0,1 horas a 24 horas, por ejemplo, de 0,1 a 2 horas. Los tiempos de pre-contacto de 10 minutos a 60 minutos también se emplean.

Alternativamente, el procedimiento de pre-contacto se lleva a cabo en múltiples etapas, más que en una única etapa, en las que se preparan múltiples mezclas, cada una comprendiendo un conjunto diferente de componentes catalíticos. Por ejemplo, al menos dos componentes catalíticos se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido por poner en contacto la primera mezcla con otro componente catalítico formando una segunda mezcla, etcétera.

Etapas múltiples de pre-contacto pueden realizarse en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, múltiples etapas de pre-contacto pueden realizarse en serie (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes catalíticos pueden formarse en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalítico adicional puede formarse en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se coloca típicamente corriente abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes catalíticos pueden dividirse y usarse en tratamientos de pre-contacto diferentes. Por ejemplo, parte de un componente catalizador se alimenta en un primer recipiente de pre-contacto para poner en pre-contacto con otro componente catalítico, mientras el resto de ese mismo componente catalítico se alimenta en un segundo recipiente de pre-contacto para poner en pre-contacto con otro componente catalítico, o se alimenta directamente en el reactor, o una combinación de los mismos. El pre-contacto puede realizarse en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanque de mezcla agitada, varios dispositivos de mezcla estática, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, metaloceno híbrido no unido por puente, soporte 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 a la reacción de polimerización. De forma alternativa, cualquiera de dos o más de estos componentes catalíticos pueden ponerse en pre-contacto en un recipiente antes de entrar a la zona de reacción. Esta etapa de pre-contacto puede ser continua, en la que el producto de pre-contacto se alimenta de forma continua al reactor, o puede ser un procedimiento de etapas o cargas en el que una carga de producto pre-contactado se añade para hacer una composición catalítica. Esta etapa de pre-contacto puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede oscilar de unos pocos segundos a como mucho varios días, o más. En este aspecto, la etapa de pre-contacto continua generalmente dura de 1 segundo a 1 hora. En otro aspecto, la etapa de pre-contacto continuo dura de 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

Una vez que la mezcla pre-contactada del compuesto de metaloceno híbrido, monómero de olefina y co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, esta composición (con la adición del soporte activador) se denomina la "mezcla post-contactada". La mezcla post-contactada permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de post-contacto, antes de iniciar el procedimiento de

polimerización. Los tiempos de post-contacto entre la mezcla pre-contactada y el soporte activador generalmente oscilan de 0,1 horas a 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de post-contacto está en un intervalo de 0,1 horas a 1 hora. La etapa de pre-contacto, la etapa de post-contacto, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación a la misma composición catalítica que se prepara sin pre-contacto o post-contacto. Sin embargo, no se necesita ni una etapa de pre-contacto ni una etapa de post-contacto.

La mezcla post-contactada puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de mezcla pre-contactada y el soporte activador, de manera que una parte de los componentes de la mezcla pre-contactada se inmoviliza, adsorbe o deposita en él. Donde se emplea el calentamiento, la mezcla post-contactada generalmente se calienta a una temperatura de -17,8°C a 65,5°C (0°F a 150°F), o de 4,4°C a 35°C (40°F a 95°F).

Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles de compuesto de metalloceno híbrido a los moles de compuesto de organoaluminio en una composición catalítica generalmente está en un intervalo de 1:1 a 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 1:1 a 1:1.000. Aún, en otro aspecto, la relación molar de los moles de compuesto de metalloceno híbrido no unido por puente a los moles de compuesto de organoaluminio está en un intervalo de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de moles totales de compuesto o compuestos de metalloceno a la cantidad total de compuesto (o compuestos) de organoaluminio tanto en la mezcla pre-contactada como la mezcla post-contactada combinada, si se emplean las etapas de pre-contacto y/o post-contacto.

Cuando se usa una etapa de pre-contacto, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina a moles totales de compuesto de metalloceno híbrido en la mezcla pre-contactada está típicamente en un intervalo de 1:10 a 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para representar aspectos de esta invención donde se emplea más de un monómero de olefina y/o más de compuesto de metalloceno. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de 10:1 a 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

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

En algunos aspectos de esta invención, la relación de peso de metalloceno híbrido a soporte activador está en un intervalo de 1:1 a 1:1.000.000. Si se emplea más de un metalloceno híbrido no unido por puente y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación de peso está en un intervalo de 1:5 a 1:100.000, o de 1:10 a 1:10.000. Aún, en otro aspecto, la relación de peso del compuesto de metalloceno híbrido no unido por puente al soporte activador está en un intervalo de 1:20 a 1:1000.

Los compuestos de aluminóxano no se necesitan para formar la composición catalítica. Así, la polimerización puede proceder en ausencia de aluminóxanos. Por consiguiente, la presente invención puede usar, por ejemplo, compuestos de organoaluminio y un soporte activador en ausencia de aluminóxanos.

Adicionalmente, los compuestos de organoboro y organoborato no se necesitan para formar una composición catalítica de esta invención. No obstante, los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos, pueden usarse en otras composiciones catalíticas contempladas por y abarcadas en la presente invención. Por tanto, los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos, pueden emplearse con el compuesto de metalloceno híbrido, por ejemplo, o bien en presencia o en ausencia de un compuesto de organoaluminio.

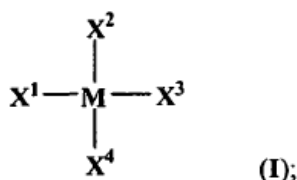
Las composiciones catalíticas de la presente invención generalmente tienen una actividad catalítica mayor que 100 gramos de polietileno por gramo de soporte activador por hora (abreviado gP/(gAS.hr)). En otro aspecto, la actividad catalítica es mayor que 150, mayor que 200, o mayor que 250 gP/(gAS.hr). En aún otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalítica mayor que 500, mayor que 1000, o mayor que 1500 gP/(gAS.hr). Aún, en otro aspecto, la actividad catalítica es mayor que 2000 gP/(gAS.hr). Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en lechada usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de 90°C y una presión de etileno de 3117 kPa (450 psig).

Como se trata anteriormente, cualquier combinación del compuesto de metalloceno híbrido, el soporte activador, el compuesto de organoaluminio, y el monómero de olefina, pueden ponerse en pre-contacto en algunos aspectos de esta invención. Cuando se da cualquier pre-contacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de pre-contacto sea el mismo que la olefina a polimerizar. Además, cuando una etapa de pre-contacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos se emplea durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla pre-contactada puede usarse en una etapa de post-contacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de metalloceno híbrido, el compuesto de organoaluminio, y 1-hexeno pueden usarse en una etapa de pre-contacto durante un primer periodo de tiempo, y esta mezcla pre-contactada puede entonces ponerse en contacto con el

soporte activador para formar una mezcla post-contactada que se pone en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para contacto, el tiempo de pre-contacto, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno híbrido, el monómero olefínico, el soporte activador, y el compuesto de organoaluminio puede ser de 0,1 hora a 24 horas, de 0,1 horas a 1 hora, o de 10 minutos a 30 minutos. La mezcla post-contactada opcionalmente se deja permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de post-contacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de post-contacto entre la mezcla pre-contactada y cualquier componente catalítico restante son de 0,1 horas a 24 horas, o de 0,1 horas a 1 hora.

Procedimiento de polimerización

Las composiciones catalíticas de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros o copolímeros. Un proceso tal para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención comprende poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero, en donde la composición catalítica comprende un producto de contacto de un compuesto de metaloceno híbrido y un activador. En este aspecto, el compuesto de metaloceno híbrido tiene la siguiente fórmula:



en donde:

M es Zr, Hf o Ti;

X^1 y X^2 son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X^3 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, cualquier sustituyente en X^3 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X^4 es $-\text{O}-\text{R}^A$, $-\text{NH}-\text{R}^A$, $-\text{PH}-\text{R}^A$, $-\text{S}-\text{R}^A$ o $-\text{CR}^B=\text{NR}^C$,

en donde:

R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alqueno, cualquier sustituyente en R^A distinto del sustituyente alqueno son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno o alcoxi, sustituido o no sustituido; y

R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

Las composiciones catalíticas de la presente invención están pensadas para cualquier método de polimerización de olefinas usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en esta memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse como reactores de carga, lechada, fase gaseosa, disolución, alta presión, tubular o autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de lechada pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procedimientos por cargas o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continuo. Los procedimientos pueden incluir también reciclado directo parcial o total de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactor 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 reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia haciendo posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los demás reactores. De forma alternativa, la polimerización en reactores múltiples

puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de reactor múltiple pueden incluir cualquier combinación incluyendo 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 reactores de bucle y/o fase gaseosa.

5 Los reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender uno o más reactores de lechada de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero puede alimentarse de forma continua a un reactor de bucle donde se da la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un

10 monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente de reactor puede vaporizarse para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Varias tecnologías pueden usarse para esta etapa de separación incluyendo vaporización que pueden incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o un hidrociclón; o separación por centrifugado.

Los procedimientos de polimerización de lechada (también conocidos como el procedimiento en forma de partícula) se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. núms. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Diluyentes adecuados usados en la polimerización en lechada incluyen el monómero a polimerizar e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden darse bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente.

Según aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros circulados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede sacarse del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. De forma simultánea, el producto polimérico puede sacarse del reactor y monómero nuevo o fresco puede añadirse para sustituir al monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización en fase gaseosa multi-etapa de olefinas, en que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa

25 en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

Según aún otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden el monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse a otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para la polimerización. El calor y la presión pueden emplearse apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

Según aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso puede emplearse. Si se desea, el monómero puede llevarse a la fase vapor 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 disolución del polímero en un medio de reacción. La agitación puede emplearse para obtener mejor control de temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los homopolímeros y copolímeros de etileno producidos de acuerdo con esta invención generalmente tienen un índice de fusión de 0,01 a 100 g/10 min. Por ejemplo, un índice de fusión en el intervalo de 0,1 a 50 g/10 min, o de 0,5 a 25 g/10 min, se contempla en algunos aspectos de esta invención.

La densidad de polímeros basados en etileno producidos usando uno o más compuestos de metalloceno híbrido de la presente invención típicamente cae en el intervalo de 0,88 a 0,97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de polímero está en un intervalo de 0,90 a 0,95 g/cm³. Aún, en otro aspecto, la densidad está generalmente en un intervalo de 0,91 a 0,94 g/cm³.

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, puede formarse en varios artículos de fabricación. Dichos artículos incluyen productos moldeados, envases domésticos, utensilios, productos de película o lámina, tambores, tanques de combustible, tuberías,

geomembranas, forros. Varios procedimientos pueden emplearse para formar estos artículos. Ejemplos de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil. Adicionalmente, se añaden a menudo aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar atributos beneficiosos de procesamiento polimérico o producto de uso final.

5 Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos también.

Se determinó el índice de fusión (IF, g/10 min) de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos.

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

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

15 Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron como sigue. Las medidas de cizalladura oscilatoria de pequeño esfuerzo (10%) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc., usando geometría de plato paralelo. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190°C. Los datos de viscosidad del complejo $|\eta^*|$ frente a frecuencia (ω) se ajustaron a la curva usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado para obtener la viscosidad de cizalladura cero – η_0 , tiempo de relajación viscosa característica τ_η y el parámetro de amplitud – α . El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como sigue.

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

en donde:

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad de cizalladura de complejo;

η_0 = viscosidad de cizalladura cero;

25 τ_η = tiempo de relajación viscosa;

α = parámetro “amplitud”

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

ω = frecuencia angular de deformación de cizalladura oscilatoria.

30 Los detalles del significado e interpretación del modelo CY y parámetros derivados pueden encontrarse en: C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R.B. Bird, R.C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume I, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

35 Los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como el disolvente, con un caudal de 1 mL/minuto a una temperatura de 145°C. BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/L se usó como un estabilizador en el TCB. Un volumen de inyección de 200 μ L se usó 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 eran tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8x300 mm) y se calibraron con un patrón de polietileno lineal ancho (Phillips Marlex[®] BHB 5003) por el que se había determinado el peso molecular. Las siguientes abreviaturas se usan en los Ejemplos que siguen: Mn es el peso molecular promedio en número; Mw es el peso molecular promedio en peso; e IPD es el índice de polidispersión, determinado por la relación Mw/Mn, una medida de distribución de peso molecular.

45 El etileno era etileno de grado de polimerización obtenido de Union Carbide Corporation. Este etileno se purificó entonces adicionalmente a través de una columna de gotas de ¼ de pulgada (0,635 cm) de alúmina Alcoa A201, activado a 250°C en nitrógeno. El isobutano era de grado de polimerización obtenido de Chevron Phillips Chemical Company LP, que se purificó adicionalmente por destilación y entonces pasó además a través de una columna de gotas de ¼ de pulgada (0,635 cm) de alúmina Alcoa A201, activado a 250°C en nitrógeno. El 1-hexeno era de grado de polimerización obtenido de Chevron Corporation, que se purificó adicionalmente purgando con nitrógeno y almacenaje sobre criba molecular 13X activada a 250°C. El trietilaluminio (TEA) se obtuvo de Akzo Corporation como una disolución molar en heptano.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor agitado de un galón (3,785 litros). Primero, el reactor se purgó con nitrógeno y se calentó a 120°C. Después de enfriar a por debajo de 40°C y purgar con vapor de isobutano, 3,5 mg del compuesto de metaloceno híbrido se cargaron al reactor en nitrógeno. Aproximadamente 100 mg del soporte activador (A-S) se añadieron entonces al reactor, seguido por 0,5 mL de co-catalizador de trietilaluminio 1M (TEA). El reactor se cerró entonces, se añadió comonomero de 1-hexeno y dos litros de isobutano, y el reactor se calentó posteriormente a 90°C. Los contenidos del reactor se mezclaron a 700 rpm. Se añadió entonces etileno al reactor y se alimentó a demanda para mantener una presión total constante de 3117 kPa (450 psig). El reactor se mantuvo y se controló a 90°C a lo largo de tiempo de marcha de 60 minutos de la polimerización. Al completarse, el isobutano y el etileno se ventilaron del reactor, el reactor se abrió, y el producto polimérico se recogió y se secó.

Ejemplo 1

Síntesis de un soporte activador de sílice-alúmina fluorado

Se obtuvo una sílice-alúmina de W.R. Grace Company que contiene 13% de alúmina en peso y que tiene un área superficial de 400 m²/g y un volumen de poro de 1,2 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de 70 µm. Aproximadamente 100 gramos de este material se impregnaron con una disolución que contiene 200 mL de agua y 10 gramos de fluoruro de hidrógeno y amonio, dando por resultado un polvo húmedo que tiene la consistencia de arena húmeda. Esta mezcla se colocó entonces en un cazo plano y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante 16 horas.

Para calcinar el soporte, 10 gramos de esta mezcla en polvo se colocaron en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas (4,44 cm) ajustado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras el polvo se soportó en el disco, el aire (el nitrógeno puede sustituirse) seco pasando a través de una columna de criba molecular 13X, se sopló hacia arriba a través del disco a la velocidad lineal de 1,6 a 1,8 pies cúbicos por hora estándar (0,045 a 0,05 m³/h). Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo se encendió entonces y la temperatura se elevó a la velocidad de 400°C por hora a la temperatura de calcinado deseado de 450°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante tres horas en el aire seco. Después, el sílice-alúmina fluorado se recogió y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de sílice-alúmina fluorado del Ejemplo 1 se abrevia A-S1.

Ejemplo 2

Síntesis de un soporte activador de alúmina sulfatado

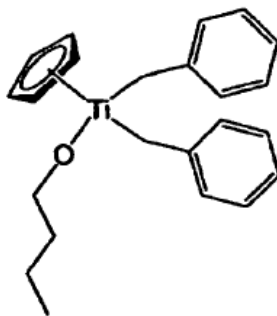
La bohemita se obtuvo de W.R. Grace Company bajo la designación "Alúmina A" y que tenía un área superficial de 300 m²/g y un volumen de poro de 1,3 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de 100 µm. Este material se impregnó a estado mojado incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio a igual a 15% de sulfato. Esta mezcla se colocó entonces en un cazo plano y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante 16 horas.

Para calcinar el soporte, 10 gramos de esta mezcla en polvo se colocaron en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas (4,44 cm) ajustado con un disco de cuarzo sinterizado al fondo. Mientras el polvo se soportó en el disco, aire (nitrógeno puede sustituirse) seco pasando a través de una columna de criba molecular 13X, se sopló hacia arriba a través del disco a la velocidad lineal de 1,6 a 1,8 pies cúbicos por hora estándar (0,045 a 0,05 m³/h). Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo se encendió entonces y la temperatura se elevó a la velocidad de 400°C por hora a la temperatura de calcinado deseado a 600°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidizar durante tres horas en el aire seco. Además, la alúmina sulfatada se recogió y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera. El soporte activador de alúmina sulfatada de Ejemplo 2 se abrevia A-S2.

Ejemplos comparativos 3-4

Comparación de polímero hecho usando metaloceno híbrido MET 1 y A-S1 a un copolímero LLDPE comercial producido usando un sistema catalítico en base de cromo

El compuesto de metaloceno híbrido usado en el Ejemplo 3, abreviado "MET 1", tiene la siguiente estructura:



El compuesto de metalloceno híbrido MET 1 del Ejemplo 3 puede prepararse de acuerdo con cualquier método adecuado. Una técnica de síntesis tal hace reaccionar tricloruro de ciclopentadienil-titanio con tres equivalentes de cloruro de bencilmagnesio seguido por reacción con un equivalente de n-butanol. Estas reacciones se llevan a cabo generalmente a baja temperatura.

En el Ejemplo 3, el reactor se cargó con 3,5 mg de MET 1 (metalloceno híbrido), 100 mg de A-S1 (sílice-alúmina fluorado), 48 mL de 1-hexeno y 2 litros de isobutano. El trietilaluminio (TEA) no se empleó en el Ejemplo 3. Después de una hora de polimerización a 90°C y 3117 kPa (450 psig) de presión de etileno, la reacción se paró y 309 g de polímero se eliminaron del reactor.

La Tabla I resume las propiedades de resina polimérica del Ejemplo 3. Las propiedades del Ejemplo 4 se proporcionan por comparación. El Ejemplo comparativo 4 era una muestra de una resina de copolímero LLDPE disponible comercialmente de Chevron Phillips Chemical Company, que se produjo usando un sistema catalítico basado en cromo. Como se muestra en la Tabla I, las propiedades poliméricas del Ejemplo 3 y el Ejemplo 4 son muy similares.

Tabla I. Comparación de propiedad polimérica para los Ejemplos 3-4

Ejemplo	Tipo de catalizador	IF	IFAC	Densidad	IPD
3	Híbrido	0,17	25,4	0,928	10,3
4	Cromo	0,18	28	0,925	12

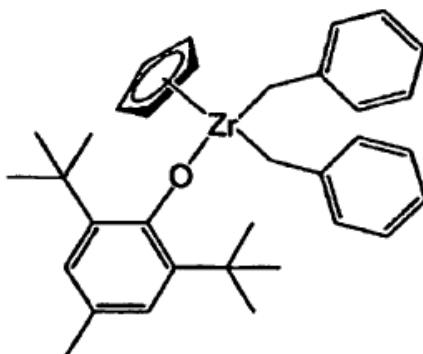
La FIG. 1 compara la distribución de peso molecular del polímero de Ejemplo 3, producido usando metalloceno híbrido MET 1, con el del Ejemplo 4, un polímero disponible comercialmente producido usando un catalizador de cromo. Los perfiles de distribución de peso molecular del Ejemplo 3 y Ejemplo 4 son muy similares. El Ejemplo 3, sin embargo, tiene menos de la fracción de bajo peso molecular que puede contribuir al humeado durante el procesado y al aumento de cera de línea de transporte que el polímero catalizado con cromo del Ejemplo 4.

Los catalizadores de metalloceno híbrido de la presente invención permite la producción de un polímero con propiedades similares al del Ejemplo 4 sin usar un sistema catalítico basado en cromo.

Ejemplos comparativos 5-7

Comparación de polímeros hechos usando metalloceno híbrido MET 2 y A-S2, con y sin pre-contacto, a copolímeros LLDPE comerciales

El compuesto de metalloceno híbrido usado en los Ejemplos 5-6, abreviados "MET 2", tiene la siguiente estructura:



El compuesto de metaloceno híbrido MET 2 de los Ejemplos 5-6 puede prepararse de acuerdo con cualquier método adecuado. Una técnica de síntesis tal hace reaccionar tricloruro de ciclopentadienil-zirconio con tres equivalentes de cloruro de bencilmagnesio, seguido por una reacción con un equivalente de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La reacción que emplea el reactivo de Grignard se lleva a cabo generalmente a una baja temperatura. El intermedio de tri-bencilo puede aislarse a temperatura ambiente y almacenarse a 0°C durante largos periodos de tiempo sin descomposición significativa. De forma alternativa, el intermedio de tri-bencilo puede usarse *in situ* para preparar compuestos de metaloceno híbrido (por ejemplo, MET 2 y compuestos similares) en una reacción de 1 recipiente.

En el Ejemplo 5, el reactor se cargó con 3,5 mg de MET 2 (metaloceno híbrido), 100 mg de A-S2 (alúmina sulfatada), 0,5 mL de TEA (trietilaluminio) 1M, 40 mL de 1-hexeno y 2 litros de isobutano. Después de una hora de polimerización a 90°C y 3117 kPa (450 psig) de presión de etileno, la reacción se paró y se eliminaron 213 g de polímero del reactor. El polímero del Ejemplo 5 tenía un índice de fusión de 0,35, un índice de fusión de alta carga de 32,2, una densidad de 0,9283, y una polidispersión de 15.

El Ejemplo 6 se realizó de la misma manera que el Ejemplo 5, excepto que el metaloceno híbrido (MET 2), el soporte activador de alúmina sulfatada (A-S2) y el 1-hexeno se pusieron en pre-contacto antes de introducirse en el reactor. Para el Ejemplo 6, MET 2, A-S2 y 1-hexeno se suspendieron en un vial que contenía 20 mL de n-heptano durante 1 hora antes de introducirse al reactor y posterior contacto con etileno y co-catalizador TEA. Se obtuvieron 185 g de polímero a partir de la polimerización del Ejemplo 6.

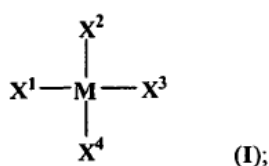
La FIG. 2 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 5-6, e ilustra el impacto del pre-contacto (el metaloceno híbrido, el soporte activador y una olefina) en la distribución de peso molecular. El pre-contacto, como en el Ejemplo 6, dio por resultado un polímero con menos de la fracción de bajo peso molecular y más de la fracción de alto peso molecular. Así que, la distribución de peso molecular puede cambiarse variando el orden en que los componentes del sistema catalítico se combinan, y pre-contactan con una olefina.

La FIG. 3 compara las propiedades reológicas de los polímeros de los Ejemplos 4-7. El Ejemplo comparativo 4 era una muestra de resina de copolímero LLDPE producida usando un sistema catalítico de cromo. Los Ejemplos 5-6 se produjeron usando un metaloceno híbrido como se describe anteriormente. El Ejemplo comparativo 7 era una muestra de un copolímero LLDPE producido usando un sistema catalítico de metaloceno, disponible comercialmente de Chevron Phillips Chemical Company. Esta resina LLDPE tiene un índice de fusión de 1,4, una densidad de 0,916 y un IPD de 2,3. Como se ilustra en la FIG. 3, los polímeros de los Ejemplos 5-6 muestran comportamiento de cizalladura similar al de la resina derivada de cromo del Ejemplo Comparativo 4. Esto es, los Ejemplos 5-6 tienen alta viscosidad de fusión a bajas velocidades de cizalladura, y baja viscosidad de fusión a altas velocidades de cizalladura. La FIG. 3 también demuestra la diferencia en las propiedades reológicas de los polímeros del Ejemplo 5 y el Ejemplo 6, debido a la etapa de pre-contacto tratada anteriormente.

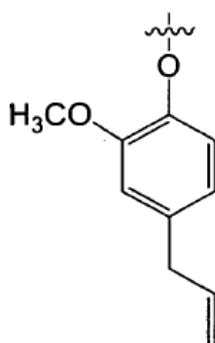
Ejemplos 8-12

Comparación de polímeros hechos usando metalocenos híbridos que tienen fórmula (I) y A-S2, y el efecto del pre-contacto

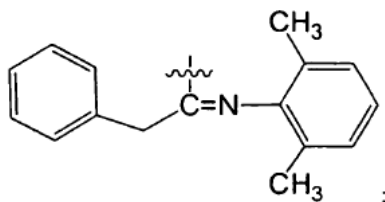
Los metalocenos híbridos usados en los Ejemplos 8-12 tenían la fórmula (I):



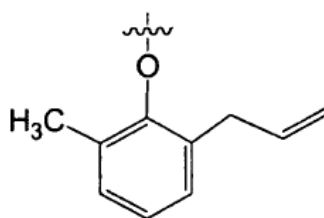
en donde M era Zr, X¹ y X² eran ambos bencilo, X³ era un indenilo no sustituido, y X⁴ era:



para Ejemplos 8 y 11;



5 para Ejemplo 9; y



para Ejemplos 10 y 12.

Estos metallocenos híbridos pueden prepararse de acuerdo con cualquier método adecuado. Una técnica de síntesis tal hace reaccionar tricloruro de indenilzirconio con tres equivalentes de cloruro de bencilmagnesio, seguido por una
 10 reacción con un equivalente de un alcohol de arilo o imina, respectivamente, dependiendo del compuesto de ejemplo a preparar. La reacción que emplea el reactivo de Grignard se lleva a cabo generalmente a una baja temperatura. El intermedio de tri-bencilo puede aislarse a temperatura ambiente y almacenarse a 0°C durante largos periodos de tiempo sin descomposición significativa. De forma alternativa, el intermedio de tri-bencilo puede usarse *in situ* para preparar compuestos de metalloceno híbrido (por ejemplo, compuestos usados en los Ejemplos 8-12 y compuestos
 15 similares) en una reacción de 1 recipiente.

Para cada uno de los Ejemplos 8-12, el reactor se cargó con 3,5 mg del respectivo metalloceno híbrido, 100 mg de A-S2 (alúmina sulfatada), 0,5 mL de TEA 1M, 40 mL de 1-hexeno y 2 litros de isobutano. Las marchas de polimerización se llevaron a cabo durante una hora a 90°C y 3117 kPa (450 psig) de presión de etileno. Para los
 20 Ejemplos 8-10, el metalloceno híbrido respectivo, A-S2 y 1-hexeno se pre-contactaron de la manera descrita en el Ejemplo 6. Los Ejemplos 11-12 no utilizaron pre-contacto.

La Tabla II resume las propiedades poliméricas de los Ejemplos 8-12. El encabezado de columna "g PE" indica la cantidad de copolímero producido, en gramos, a partir de la polimerización de una hora a 90°C y 3117 kPa (450 psig) de presión de etileno. La FIG. 4 compara las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 8-12, e ilustra el impacto de pre-contacto (el metalloceno híbrido, el soporte activador y una olefina) en la
 25 distribución de peso molecular. Como se demuestra en la Tabla II y en la FIG. 4, la selección del ligando X⁴ no tiene, por si mismo, un efecto dramático en la distribución de peso molecular. Los Ejemplos 11-12, sin pre-contacto, produjeron distribuciones de peso molecular bastante estrechas. Sin pretender limitarse por la teoría, se cree que esto puede ser el resultado de usar un grupo indenilo en vez de un grupo ciclopentadienilo en el compuesto de metalloceno híbrido. El pre-contacto, como en los Ejemplos 8-10, produjo distribuciones de peso molecular más
 30 ancho que los Ejemplos 11-12, en el que los componentes catalíticos no se pusieron en pre-contacto.

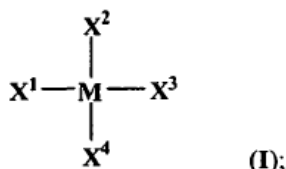
Tabla II. Comparación de propiedad polimérica para los Ejemplos 8-12

Ejemplo	Pre-contacto	g PE	Mw	Mn	IPD
8	Si	176	108.000	15.200	7,1
9	Si	153	125.000	16.300	7,6
10	Si	176	108.000	15.500	7,0
11	No	169	119.000	24.700	4,8
12	No	208	117.000	27.100	4,3

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno híbrido y un activador,

en donde el compuesto de metalloceno híbrido tiene la fórmula:



5

en donde:

M es Zr, Hf o Ti;

X¹ y X² son independientemente un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

10 X³ es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, cualquier sustituyente en X³ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X⁴ es -O-R^A, -NH-R^A, -PH-R^A, -S-R^A o -CR^B=NR^C,

en donde:

15 R^A es un grupo arilo sustituido con un sustituyente alquenilo, cualquier sustituyente en R^A distinto del sustituyente alquenilo son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alcoxi, sustituido o no sustituido; y

R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno o grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos, en donde el activador es un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstos, titania, zirconia, magnesita, boria, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y

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

25 2. La composición catalítica según la reivindicación 1, en donde X¹ y X² son independientemente un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un haluro.

3. La composición catalítica según la reivindicación 1, en donde cada sustituyente en X³ es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo o un grupo hexilo.

30 4. La composición catalítica según la reivindicación 1, en donde el sustituyente alquenilo en R^A es un etenilo, un propenilo o un butenilo.

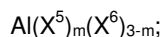
5. La composición según la reivindicación 1, en donde cada sustituyente en R^A distinto del sustituyente alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

35 6. La composición catalítica según la reivindicación 1, en donde X⁴ es -O-R^A.

7. La composición catalítica según la reivindicación 1, en donde R^B y R^C son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo toliilo o un grupo xililo.

40 8. La composición catalítica según la reivindicación 1, en donde el soporte activador comprende además un metal o ión metálico, y en donde el metal o ión metálico es zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos.

9. La composición catalítica según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:



en donde:

5 X^5 es un hidrocarbilo;

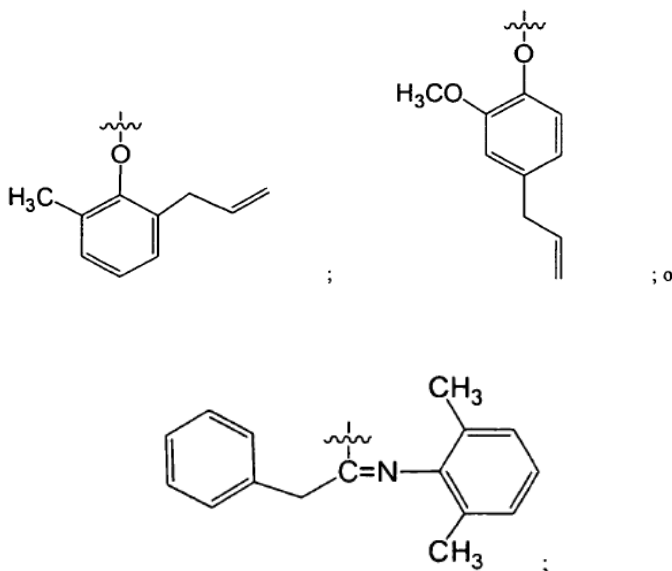
X^6 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro, o un hidruro; y

m es de 1 a 3, inclusive.

10. La composición catalítica según la reivindicación 9, en donde el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

11. Una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el compuesto de metaloceno híbrido es:

Indenil(X^4)Zr(CH_2Fenilo)₂; en donde X^4 es



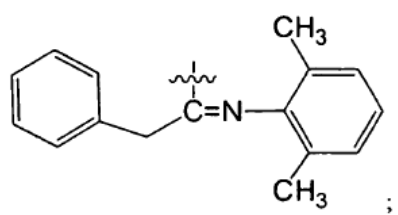
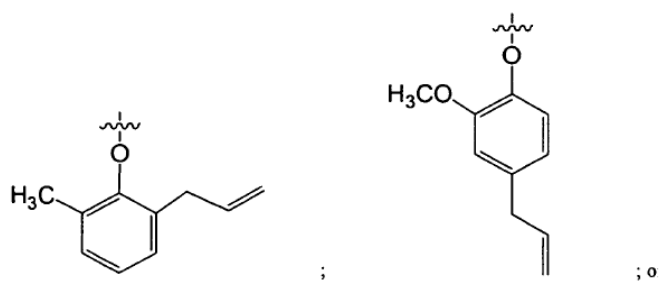
12. Un procedimiento de polimerización de olefina que comprende poner en contacto la composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero.

13. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde la composición catalítica y el monómero de olefina se ponen en contacto en un reactor en fase gaseosa, un reactor de lechada en bucle, o un reactor de tanque agitado.

14. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde el monómero de olefina comprende etileno, propileno o estireno, o en donde el comonómero de olefina es 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 o estireno.

15. Un compuesto que tiene la fórmula:

Indenil(X^4)Zr(CH_2Fenilo)₂; en donde X^4 es



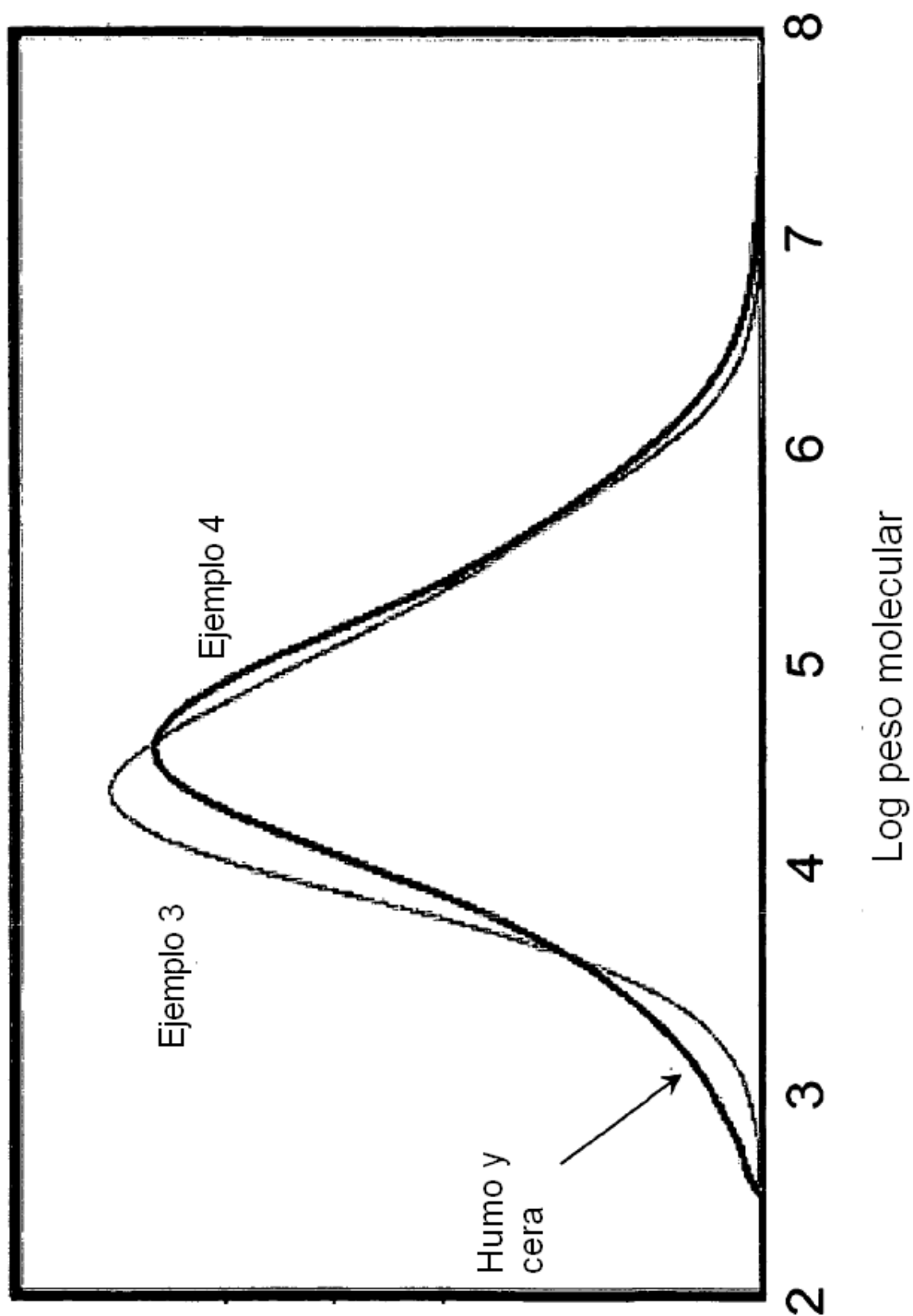


FIGURA 1

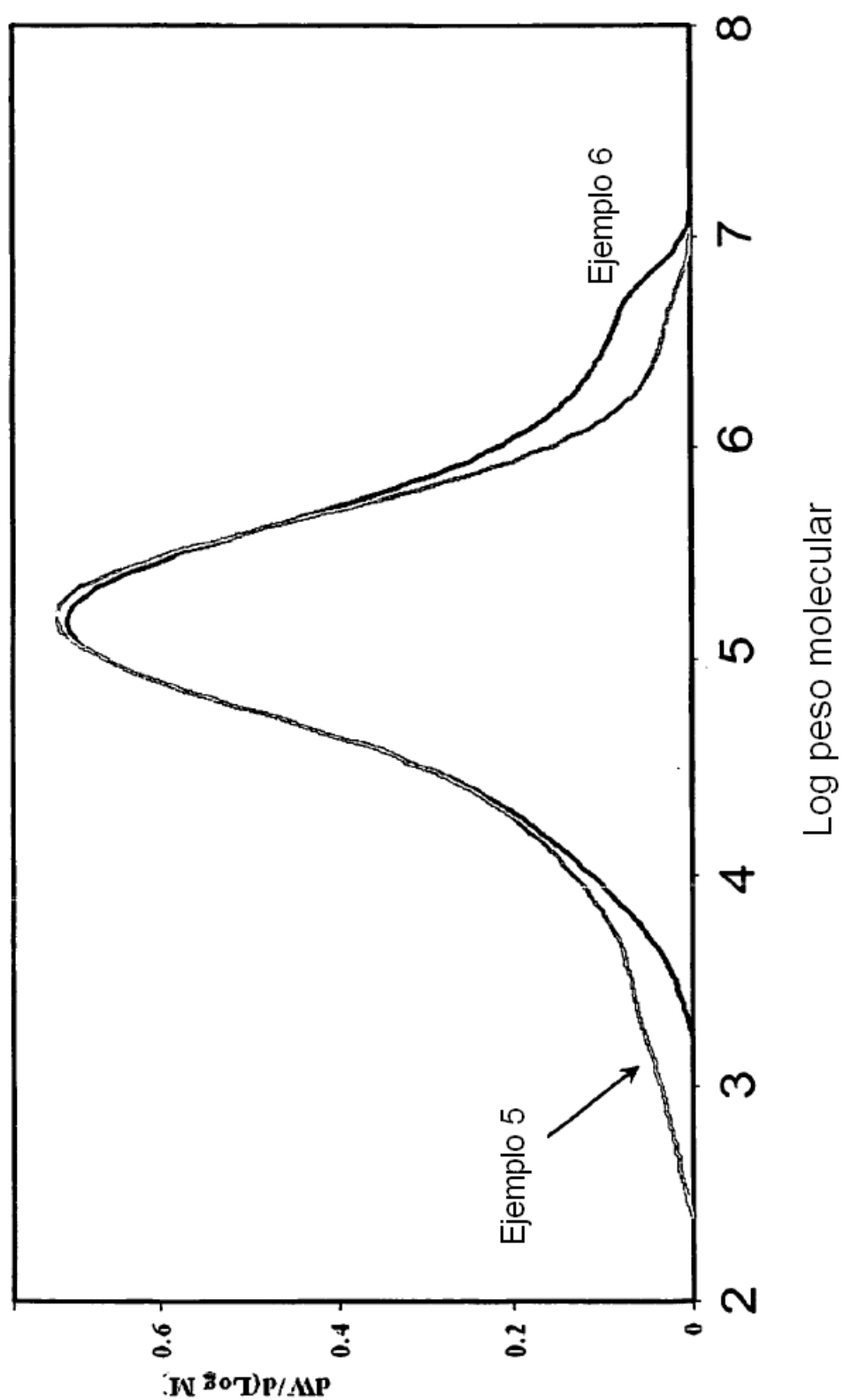


FIGURA 2

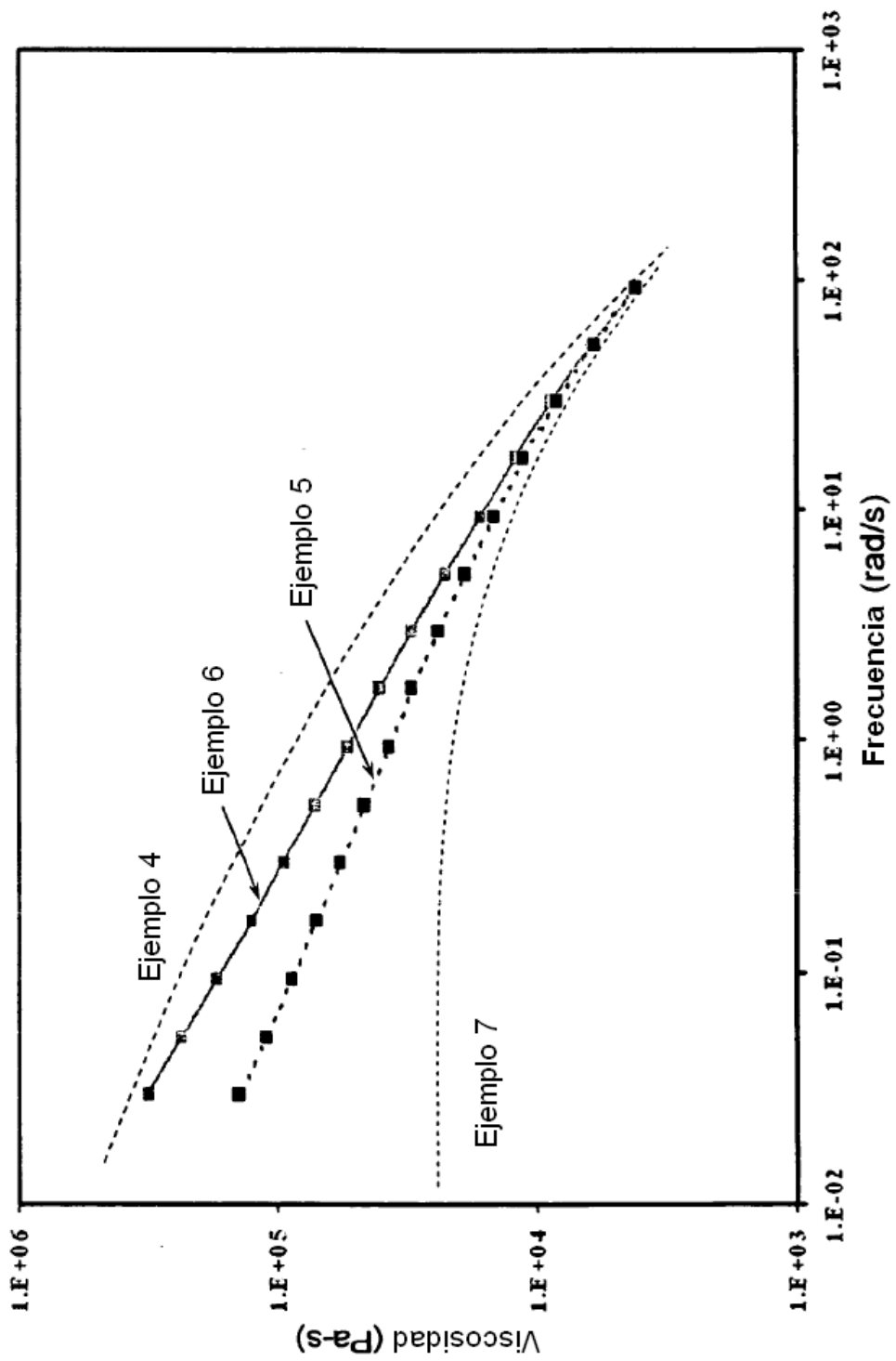


FIGURA 3

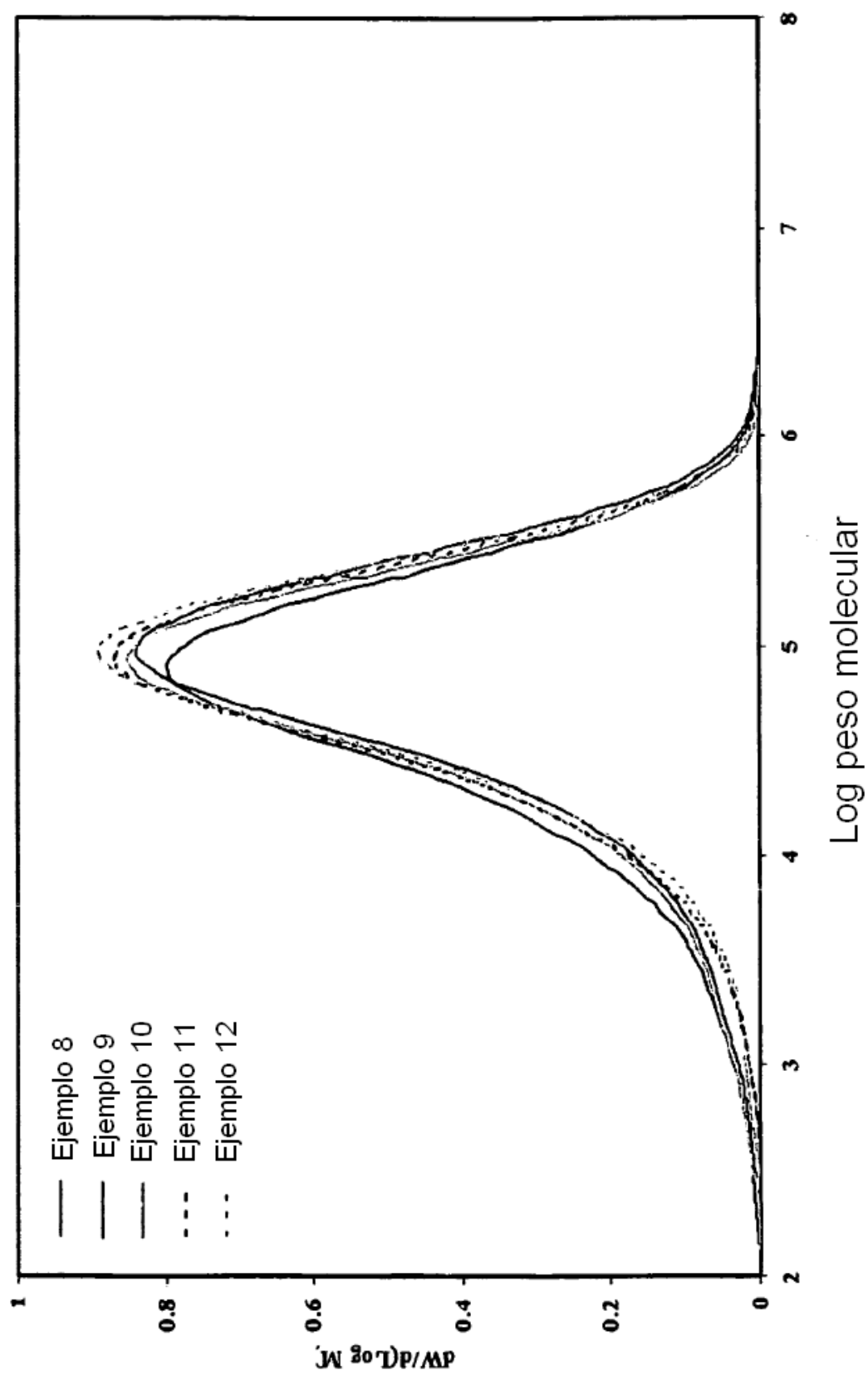


FIGURA 4