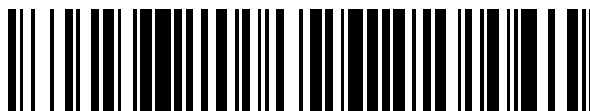


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 165**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2005 E 05722502 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 1706437**

54 Título: **Catalizador de metaloceno doble para producir resinas para película con buena resistencia al desgarre Elmendorf en la dirección de la máquina (MD)**

30 Prioridad:

21.01.2004 US 762056

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

11.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JENSEN, MICHAEL D.;
MARTIN, JOEL L.;
MCDANIEL, MAX P.;
YANG, QING;
THORN, MATTHEW G.;
BENHAM, ELIZABETH A.;
CYMBALUK, TED H.;
SUKHADIA, ASHISH M.;
KRISHNASWAMY, RAJENDRA K. y
KERTOK, MARK E.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 563 165 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

Catalizador de metalloceno doble para producir resinas para película con buena resistencia al desgarre Elmendorf en la dirección de la máquina (MD)

5 Esta invención se refiere al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, composiciones catalíticas, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, poliolefinas, y resinas para películas, en particular al uso de una composición de catalizador soportada.

Existe una búsqueda constante para desarrollar nuevos catalizadores de polimerización de olefinas, procedimientos de activación de catalizadores, y métodos para hacer y usar catalizadores, que proporcionen actividades catalíticas potenciadas y materiales poliméricos diseñados para usos finales específicos.

10 Un tipo de sistema de catalizador basado en metal de transición comprende compuestos metallocenos, que han mostrado ser prometedores en el diseño de propiedades de polímeros. Sin embargo, siguen quedando retos importantes en el desarrollo de catalizadores que pueden proporcionar polímeros hechos a medida con un conjunto específico de propiedades deseadas. Además, tiene interés el desarrollo de sistemas catalíticos basados en metallocenos que se puedan activar con agentes activantes que no requieran metilaluminoxano relativamente caro, pero que todavía proporcionen actividades de polimerización relativamente altas.

15 El documento US 2003/0088038 describe sistemas de catalizadores de polimerización que incluyen un comonómero pobre que incorpora compuesto catalizador de metalloceno que contiene al menos un ligando base de ciclopentadienilo condensado con anillo sustituido o no sustituido. El sistema también incluye un monómero bueno que incorpora el compuesto catalizador de metalloceno.

20 El documento US 6.391.816 describe composiciones de catalizadores que son útiles en reacciones de polimerización. El catalizador comprende un compuesto de óxido sólido tratado por contacto posterior que se ha tratado con un compuesto de vanadio que también se calcina y después se trata con un compuesto que contiene halógeno.

25 El documento EP 0452920 describe catalizadores sólidos que se usan en el procedimiento para preparar polímeros olefinicos. El catalizador sólido comprende un compuesto de un metal de transición del grupo IVB de la tabla periódica, que tiene ligandos que comprenden al menos dos grupos cada uno con una cadena principal de ciclopentadienilo. Los dos grupos están entrecruzados a través de un grupo que contiene carbono y/o silicio. El catalizador sólido también comprende un oxicompuerto de organocromo.

30 Lo que se necesitan son nuevas composiciones de catalizadores y métodos para hacer las composiciones de catalizadores que proporcionen actividades de polimerización altas, y que permitan mantener las propiedades del polímero dentro de los intervalos de especificación deseados.

35 Se describen en la presente memoria composiciones de catalizadores, métodos para preparar las composiciones de catalizadores, métodos para polimerizar olefinas, polímeros y copolímeros de etileno y películas. Durante el examen de los catalizadores de polimerización de olefinas basados en metallocenos, se descubrió que un sistema de catalizador de metalloceno doble proporcionaba una combinación útil de propiedades de poliolefina, tales como el índice de fluidez, turbidez, desgarre MD, y similares, mientras se mantenían suficiente resistencia en estado fundido de modo que la resina fuera adecuada para el soplado de película.

40 Se describe en la presente memoria una composición del asunto que comprende un primer compuesto metalloceno, un segundo compuesto metalloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado, y al menos un compuesto de organoaluminio. También se describe en la presente memoria una composición de catalizador, una composición de catalizador para la polimerización de olefinas, un método de preparación de una composición de catalizador, un método de uso de una composición de catalizador, y similares, abarcando en cada caso un primer compuesto metalloceno, un segundo compuesto metalloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado, y al menos un compuesto de organoaluminio.

45 Se describe en la presente memoria una composición de catalizador de metalloceno doble, en donde el primer compuesto metalloceno puede comprender un complejo de bis(cicloalcadienil monosustituido)circonio, el segundo metalloceno puede comprender un complejo de bis(cicloalcadienil disustituido)circonio, o un compuesto metalloceno similar con mayor sustitución que el primer compuesto metalloceno, un componente de óxido sólido químicamente tratado, y un compuesto de organoaluminio. El segundo compuesto metalloceno puede comprender un *ansa*-metalloceno con puente holgado, en donde los dos ligandos de tipo ciclopentadienilo están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo, y el otro extremo del cual está unido al otro ligando de tipo ciclopentadienilo. El segundo compuesto metalloceno puede comprender un compuesto de bis(cicloalcadienil monosustituido)hafnio, similar en estructura al primer compuesto metalloceno de circonio. En otro aspecto más, la composición de catalizador de metalloceno doble puede comprender un primer compuesto metalloceno y cualquier combinación de segundos compuestos metallocenos, incluyendo cualquier combinación de más de uno del mismo tipo o de diferentes tipos del segundo compuesto metalloceno.

Según la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metalloceno, un segundo compuesto metalloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

a) el primer compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:

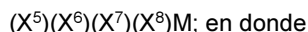


en donde (X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;

en donde cada sustituyente en (X^1) y (X^2) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

10 en donde (X^3) , (X^4) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^1) y (X^2) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) en donde el segundo compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:



1) M es Zr;

20 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido; y

cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

25 2) M es Zr;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; y

30 (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6) ; o

3) M es Hf;

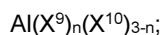
(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido; y

35 cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

40 en donde (X^7) , (X^8) , cualquier sustituyente en (X^5) , cualquier sustituyente en (X^6) , cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) , y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

45 c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones.

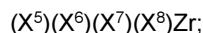
d) el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



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

sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

En otro aspecto de esta invención, el segundo compuesto metalloceno puede tener la siguiente fórmula:

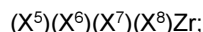


5 en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido;

en donde cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

10 en donde (X^7) , (X^8) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno. En otro aspecto, cuando el
15 segundo compuesto metalloceno tiene esta fórmula, tanto (X^5) como (X^6) pueden estar al menos disustituidos.

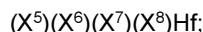
En otro aspecto más, el segundo compuesto metalloceno puede ser un *ansa*-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:



20 en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; en donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6) ;

25 en donde (X^7) , (X^8) , cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) , cualquier sustituyente en (X^5) , y cualquier sustituyente en (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

30 En otro aspecto más, el segundo compuesto metalloceno puede tener la siguiente fórmula:



en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;

35 en donde cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

40 en donde (X^7) , (X^8) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En un aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, en donde

45 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, óxido de boro, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

50 el anión atractor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido químicamente tratado puede ser alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos. Además, y en otro aspecto más, el óxido sólido químicamente tratado calcinado puede comprender además un metal o ion metálico que es cinc, níquel plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

Otro aspecto más de esta invención es una composición de catalizador que además comprende un cocatalizador opcional, que comprende al menos un compuesto de organocinc, al menos un compuesto iónico ionizante, o una combinación de los mismos.

5 Según la presente invención hay también un procedimiento para producir o preparar una composición de catalizador según la reivindicación 26, que comprende poner en contacto un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio.

10 En otro aspecto más, esta invención proporciona un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador según la reivindicación 29, que comprende poner en contacto la composición de catalizador con al menos un tipo de monómero olefínico, en donde la composición de catalizador comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio. Por lo tanto, esta invención comprende métodos para polimerizar olefinas usando las composiciones de catalizadores preparadas como se describe en la presente memoria.

15 Se describen en la presente memoria nuevas poliolefinas y nuevas películas.

En un aspecto, esta invención proporciona un polímero o copolímero de etileno. En donde la resina se caracteriza por un índice de fluidez (MI) de 0,3 a 2,0 g/10 min, determinado usando una carga de 2,16 kg a 190°C. En otro aspecto, la resina polimérica de esta invención se caracteriza por un índice de fluidez con alta carga (HLMI) de 10 a 30 g/10 min, determinado con una carga de 21,6 kg a 190°C.

20 La resina del polímero o copolímero de etileno se caracteriza por una densidad de 0,94 a 0,91 g/cm³.

La resina se caracteriza también por un parámetro de anchura Carreau-Yasuda "a" (CY-a) de 0,45 a 0,70.

La resina se caracteriza también por una polidispersidad (Mw/Mn) de 2 a 6.

La resina también se caracteriza por una resistencia al desgarre MD Elmendorf mayor o igual que 5,90 g/μm (150 g/mil).

25 Alternativamente, la resina se caracteriza por una resistencia al desgarre TD Elmendorf mayor o igual que 11,81 g/μm (300 g/mil).

Otro aspecto diferente más de esta invención es un polímero de copolímero de etileno, en donde la resistencia al impacto con dardo es mayor o igual que 23,62 (600 g/mil). En otro aspecto, se proporciona un polímero o copolímero de etileno en donde la resistencia al impacto Spencer es mayor o igual que 9,84 J/mm (0,25 J/mil).

30 En otro aspecto más, esta invención proporciona un polímero o copolímero de etileno en donde la resina se caracteriza por una turbidez menor de 25%.

También se describe en la presente memoria un artículo que comprende el polímero producido con la composición de catalizador de esta invención.

35 Estas y otras características, aspectos, realizaciones y ventajas de la presente invención se harán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

40 La presente invención proporciona nuevas composiciones de catalizadores, métodos para preparar composiciones de catalizadores, métodos para usar las composiciones de catalizadores para polimerizar olefinas, y polímeros, copolímero y películas de polímero de olefinas. Durante el examen de los catalizadores de polimerización de olefinas basados en metalocenos, se descubrió que un sistema de catalizador de metaloceno doble proporcionaba una combinación útil de propiedades de poliolefina, tales como el índice de fluidez, turbidez, desgarre MD, y similares, mientras se mantenían suficiente resistencia en estado fundido de modo que la resina era adecuada para el soplado de película.

45 En un aspecto, la presente invención abarca una composición del asunto que comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, esta invención abarca una composición de catalizador, una composición de catalizador para la polimerización de olefinas, un método de preparación de una composición de catalizador, un método de uso de una composición de catalizador, y similares, abarcando en cada caso un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, esta invención comprende nuevas poliolefinas y películas.

50 Composición de catalizador y componentes

Los compuestos metalocenos

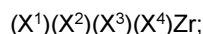
5 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metalloceno, un segundo compuesto metalloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado, y al menos un compuesto de organoaluminio. Por lo tanto, en un aspecto, por ejemplo, se usan dos compuestos metallocenos diferentes simultáneamente en un procedimiento de polimerización para producir una resina de polietileno con buenas propiedades para aplicaciones de película de baja densidad lineal (LLDPE).

10 En un aspecto, por ejemplo, cuando se usa un primer compuesto metalloceno en una composición de catalizador sin un segundo compuesto metalloceno, se puede obtener un polietileno con insuficiente peso molecular, resistencia en estado fundido, y propiedades ópticas, para usar en aplicaciones de películas de LLDPE. El uso de un segundo compuesto metalloceno que hace polietileno de mayor peso molecular cuando se usa solo, junto con el primer compuesto metalloceno, puede proporcionar rendimiento de película mejorado en parámetros tales como la resistencia en estado fundido, actividad, desgarre MD y propiedades ópticas, comparado con una composición de catalizador que comprende un solo compuesto de metalloceno sin el otro.

15 En un aspecto de esta invención, por ejemplo, el primer metalloceno es un compuesto metalloceno de circonio en donde los dos ligandos de η^5 -cicloaladienilo están típicamente monosustituídos con un grupo alifático. En otro aspecto, por ejemplo, el segundo metalloceno puede ser diferente del primero por sustitución adicional de los anillos de η^5 -cicloaladienilo, no teniendo puente o con puente holgado, o comprendiendo el análogo de hafnio del primer metalloceno de circonio. En otro aspecto, se puede usar cualquier combinación de más de un segundo compuesto metalloceno en las composiciones de catalizadores de esta invención.

20 En un aspecto, esta invención abarca una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metalloceno, un segundo compuesto metalloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

a) el primer compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:



25 en donde (X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituído, un indenilo monosustituído, un fluorenilo monosustituído, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituído;

en donde cada sustituyente en (X^1) y (X^2) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

30 en donde (X^3) , (X^4) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^1) y (X^2) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) en donde el segundo compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:



1) M es Zr;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido; y

40 cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

2) M es Zr;

45 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; y

(X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6) ; o

3) M es Hf;

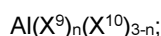
50 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituído, un indenilo monosustituído, un fluorenilo monosustituído, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituído; y

cada sustituyente en (X⁵) y (X⁶) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

5 en donde (X⁷), (X⁸), cualquier sustituyente en (X⁵), cualquier sustituyente en (X⁶), cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X⁵) y (X⁶), y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X⁵) y (X⁶) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado
10 sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; y

c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones; y

el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:

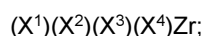


15 en donde (X⁹) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X¹⁰) es alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

Las composiciones de catalizadores que comprenden diferentes combinaciones de estos metalocenos que incluyen, pero no se limitan a al menos un primer compuesto metaloceno y al menos un segundo compuesto metaloceno,
20 cualquier combinación de más de un primer compuesto metaloceno y cualquier combinación de más de un segundo compuesto metaloceno, también están abarcada por esta invención.

El primer compuesto metaloceno

En un aspecto de esta invención, el primer compuesto metaloceno tiene la siguiente fórmula:

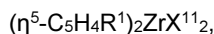


25 en donde (X¹) y (X²) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;

en donde cada sustituyente en (X¹) y (X²) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

30 en donde (X³), (X⁴), y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X¹) y (X²) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

35 En otro aspecto, el primer compuesto metaloceno tiene la fórmula:



en donde R¹ en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en donde X¹¹ en cada caso es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂.

40 Otro aspecto más de esta invención es una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metaloceno que tiene la fórmula $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1)_2\text{ZrCl}_2$, en donde R¹ en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En otro aspecto más, la composición de catalizador of esta invención comprende un primer compuesto metaloceno que comprende $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{ZrCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Et})_2\text{ZrCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{ⁿPr})_2\text{ZrCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{ⁱPr})_2\text{ZrCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{ⁿBu})_2\text{ZrCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{ⁱBu})_2\text{ZrCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{^sBu})_2\text{ZrCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{^tBu})_2\text{ZrCl}_2$, y similares.
45

Otro aspecto más de esta invención es el primer compuesto metaloceno que tiene la fórmula $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{ⁿBu})_2\text{ZrCl}_2$.

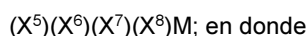
No es necesario que ambos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo sean iguales en el primer compuesto metaloceno. Por lo tanto, el primer compuesto metaloceno puede comprender cualquier combinación de dos ligandos tipo η^5 -ciclopentadienilo que comprenden un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido. La expresión análogo
50

parcialmente saturado se refiere a ligandos tales como indenilos y fluorenilos parcialmente saturados incluyendo, pero no limitado a tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos, y octahidrofluorenilos. Por lo tanto, el primer compuesto metaloceno puede comprender un tetrahidroindenilo monosustituido, un tetrahidrofluorenilo monosustituido, o un octahidrofluorenilo monosustituido.

- 5 Además, no es necesario que ambos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo estén monosustituidos con el mismo grupo alifático, incluso cuando los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo son ambos ciclopentadienilo monosustituido, son ambos indenilo monosustituido, son ambos fluorenilo monosustituido, y similares. Por lo tanto, incluso cuando (X^1) y (X^2) del primer compuesto metaloceno $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)Zr$ son ambos ciclopentadienilo monosustituido, no es necesario que los sustituyentes del grupo alifático sean iguales. En este aspecto, por ejemplo, $(\eta^5-C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ y $(\eta^5-C_5H_4^nBu)(\eta^5-C_5H_4Me)ZrCl_2$ constituyen ejemplos de un compuesto que se puede usar como un primer compuesto metaloceno.

El segundo compuesto metaloceno

En un aspecto de esta invención, el segundo compuesto metaloceno tiene la siguiente fórmula:



- 15 1) M es Zr;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido; y

- 20 cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

- 2) M es Zr;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; y

- 25 (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6) ; o

- 3) M es Hf;

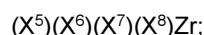
- 30 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido; y

cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

- 35 en donde (X^7) , (X^8) , cualquier sustituyente en (X^5) , cualquier sustituyente en (X^6) , cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) , y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

Segundo compuesto metaloceno de tipo I

En un aspecto de esta invención, el segundo compuesto metaloceno puede tener la siguiente fórmula:



- 45 en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido;

en donde cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

- 50 en donde (X^7) , (X^8) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con

5 oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno. En otro aspecto, cuando el segundo compuesto metalloceno tiene esta fórmula, tanto (X^5) como (X^6) puede estar al menos disustituido.

10 En este aspecto de la invención, el segundo compuesto metalloceno comprende un compuesto de metalloceno de circonio con mayor sustitución que el primer compuesto de metalloceno, en el que los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo están monosustituidos. Por lo tanto, en este aspecto de la invención, los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo del segundo compuesto metalloceno pueden estar disustituidos, trisustituidos, tetrasustituidos o pentasustituidos. En otro aspecto, los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo del segundo compuesto metalloceno pueden estar disustituidos o trisustituidos.

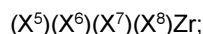
En otro aspecto más, el segundo compuesto metalloceno puede tener la fórmula $(\eta^5-C_5H_3R^1)_2ZrX^{12}$, en donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y X^1 en cada caso es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂.

15 En otro aspecto, el segundo compuesto metalloceno puede tener la fórmula $(\eta^5-C_5H_3^nBuR^2)_2ZrCl_2$, en donde R^2 es Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, s-Bu, i-Bu, o t-Bu.

Otro aspecto más de esta invención es una composición de catalizador que comprende un segundo compuesto metalloceno de fórmula $(\eta^5-C_5H_3^nBuMe)_2ZrCl_2$.

Segundo compuesto metalloceno de tipo II

20 En otro aspecto más, el segundo compuesto metalloceno puede ser un *ansa*- α -metalloceno que tiene la siguiente fórmula:



en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido;

25 en donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6) ;

30 en donde (X^7) , (X^8) , cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) , cualquier sustituyente en (X^5) , y cualquier sustituyente en (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

35 Como se usa en la presente memoria, el término *ansa*-metalloceno se refiere simplemente a un compuesto metalloceno en el que dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo en la molécula están unidos por un resto puente. Los *ansa*-metallocenos útiles típicamente tienen "puente holgado", que significa que los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo están conectados por un grupo puente en donde la conexión más corta del resto puente entre los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo es al menos 3 átomos y hasta 5 átomos. Por lo tanto, la longitud del puente o de la cadena entre los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo es de 3 a 5 átomos. Además, el puente que conecta los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo puede estar sustituido o no sustituido.

40 En un aspecto, el segundo compuesto metalloceno puede ser $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-9-C_{13}H_8)_2ZrX^{12}$, $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-9-C_{13}H_{16})_2ZrX^{12}$, $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-1-C_9H_6)_2ZrX^{12}$, $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-1-C_9H_{10})_2ZrX^{12}$, o cualquier combinación de los mismos, en donde n es de 1 a 3, y en donde X^{12} , en cada caso, es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo alcóxido, un grupo arilóxido, un grupo alquilamida, un grupo arilamida, un grupo dialquilamida, un grupo diarilamida, un grupo alquil-arilamida, un grupo alquiltiolato, un grupo ariltiolato, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

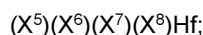
50 En otro aspecto, la presente invención abarca una composición de catalizador que comprende un segundo compuesto metalloceno que comprende $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-9-C_{13}H_8)_2ZrX^{12}$, $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-9-C_{13}H_{16})_2ZrX^{12}$, $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-1-C_9H_6)_2ZrX^{12}$, $[\mu-CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5-1-C_9H_{10})_2ZrX^{12}$, o cualquier combinación de los mismos, en donde n es de 1 a 3, y en donde X^{12} es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂.

Otro aspecto más de esta invención, por ejemplo, es un segundo compuesto metalloceno que comprende:

- dicloruro de 1,3-propanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio;
 dicloruro de 1,4-butanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio;
 dicloruro de 1,5-pentanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio;
 dicloruro de 1,3-propanodiiilbis(η^5 -1-indenil)circonio;
 5 dicloruro de 1,4-butanodiiilbis(η^5 -1-indenil)circonio;
 dicloruro de 1,5-pentanodiiilbis(η^5 -1-indenil)circonio;
 1,3-propanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)di-n-butoxicirconio;
 1,4-butanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)di-n-butoxicirconio;
 1,5-pentanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)di-n-butoxicirconio;
 10 1,3-propanodiiilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxicirconio;
 1,4-butanodiiilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxicirconio;
 1,5-pentanodiiilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxicirconio;
 1,3-propanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio-dimetilo;
 1,4-butanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio-dimetilo;
 15 1,5-pentanodiiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio-dimetilo;
 1,3-propanodiiilbis(η^5 -1-indenil)circonio-dimetilo;
 1,4-butanodiiilbis(η^5 -1-indenil)circonio-dimetilo;
 1,5-pentanodiiilbis(η^5 -1-indenil)circonio-dimetilo;
 o cualquier combinación de los mismos.

20 Segundo compuesto metaloceno de tipo III

En otro aspecto más, el segundo compuesto metaloceno puede tener la siguiente fórmula:



en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;

- 25 en donde cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

- en donde (X^7), (X^8), y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro,
 30 un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En este aspecto, el segundo compuesto metaloceno es el análogo de hafnio del primer compuesto metaloceno de circonio.

- 35 En otro aspecto, el segundo compuesto metaloceno tiene la siguiente fórmula:



en donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y X^{11} es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂;

- 40 Otro aspecto más de esta invención es una composición de catalizador que comprende un segundo compuesto metaloceno que tiene la fórmula $(\eta^5-C_5H_4R^1)_2HfCl_2$, en donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En otro aspecto más, por ejemplo, la composición de catalizador de esta invención comprende un segundo compuesto metaloceno que comprende $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{HfCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Et})_2\text{HfCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pr})_2\text{HfCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{Pr})_2\text{HfCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{HfCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2\text{HfCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{sBu})_2\text{HfCl}_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{iBu})_2\text{HfCl}_2$, y similares.

5 Otro aspecto más de esta invención, por ejemplo, es el segundo compuesto metaloceno que tiene la fórmula $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^n)_2\text{HfCl}_2$.

10 No es necesario que ambos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo sean iguales en este tipo de segundo compuesto metaloceno. Por lo tanto, este tipo de segundo compuesto metaloceno puede comprender cualquier combinación de los dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo que comprende un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido. La expresión análogo parcialmente saturado se refiere a ligandos tales como indenilos y fluorenilos parcialmente saturados incluyendo, pero no limitados a tetrahidroindenilos, tetrahydrofluorenilos, y octahydrofluorenilos. Por lo tanto, el primer compuesto metaloceno puede comprender un tetrahidroindenilo monosustituido, un tetrahydrofluorenilo monosustituido, o un octahydrofluorenilo monosustituido.

15 Además, no es necesario que ambos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo estén monosustituidos con el mismo grupo alifático, incluso cuando los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo sean ambos ciclopentadienilo monosustituido, sean ambos indenilo monosustituido, sean ambos fluorenilo monosustituido, y similares. Por lo tanto, incluso cuando (X^5) y (X^6) del segundo compuesto metaloceno $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)\text{Hf}$ son ambos ciclopentadienilo monosustituido, no es necesario que los sustituyentes de grupo alifático sean iguales. En este aspecto, por ejemplo, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^n)_2\text{HfCl}_2$ y $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^n)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{HfCl}_2$ constituyen ejemplos de un compuesto que se puede usar como un segundo compuesto metaloceno.

Sustituyentes

25 En un aspecto de esta invención, los compuestos metalocenos pueden comprender una variedad de sustituyentes, que comprenden restos químicos unidos al propio metal como un ligando (X^3) , (X^4) , (X^7) o (X^8) , o unido a otra parte de la molécula, tal como un sustituyente en un resto alifático unido a un ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo, un sustituyente en un grupo puente que une dos ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo, o similares.

30 En este aspecto, por ejemplo, (X^3) ; (X^4) ; (X^7) ; (X^8) ; cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^1) , (X^2) , (X^5) , y (X^6) ; cualquier sustituyente en (X^5) y (X^6) ; y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) ; típicamente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; con la condición de que esos grupos no terminen la actividad de la composición de catalizador. Además, esta descripción puede incluir análogos de estos restos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales o sustituidos con heteroátomos.

35 Además, esta lista de posibles sustituyentes incluye sustituyentes que se pueden caracterizar en más de una de estas categorías tal como el bencilo. Esta lista también incluye hidrógeno, por lo tanto el concepto de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados incluyendo, pero no limitado a tetrahidroindenilos, tetrahydrofluorenilos y octahydrofluorenilos.

40 Los ejemplos de cada uno de estos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado a continuación, salvo que se especifique otra cosa, R es independientemente: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo pero no limitado a un haluro, un alcóxido o un derivado de los mismos sustituido con amina; cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También están incluidos en estos grupos cualquier análogo de los mismos ramificado o lineal, no sustituido.

45 Los ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, un grupo cíclico, y similares, e incluye todos los análogos o derivados de los mismos sustituidos, no sustituidos, ramificados y lineales, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por lo tanto, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos tales como parafinas y alquenos. Por ejemplo, los grupos alifáticos como se usan en la presente memoria incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo, y similares.

50 Los ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso incluyen, pero no se limitan a fenilo, naftilo, antraceno y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, que en cada caso tienen de 6 a 25 carbonos. Los derivados sustituidos de compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a toliilo, xililo, mesitilo y similares, incluyendo cualquier derivado de los mismos sustituido con heteroátomo.

Los ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cicloolefinas,

cicloacetilenos, arenos tales como fenilo, grupos bicíclicos y similares, incluyendo sus derivados sustituidos, que tienen en cada caso de 3 a 20 átomos de carbono. Por lo tanto, grupos cíclicos sustituidos con heteroátomo tales como furanilo están incluidos en la presente memoria.

5 En cada caso, los grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una parte alifática y una parte cíclica, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a grupos tales como: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$ en donde m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 5, inclusive; $-(CH_2)_mC_6H_qR_{11-q}$ en donde m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 11, inclusive; y $-(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$, en donde m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 9, inclusive. En cada caso y como se ha definido antes, R es independientemente: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo, pero no limitado a un haluro, un alcóxido, o un derivado de los mismos sustituido con amida; cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos alifáticos y cíclicos incluyen, pero no se limitan a: $-CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$; $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; cualquier regioisómero de los mismos, y cualquier derivado sustituido de los mismos.

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

20 En cada caso, los grupos con oxígeno son grupos que contienen oxígeno, los ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$), $-OC(O)R$, $-OC(O)H$, $-OSiR_3$, $-OPR_2$, $-OAlR_2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$) incluyen, pero no se limitan a metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, sustituido fenoxi, y similares.

25 En cada caso, los grupos con azufre son grupos que contienen azufre, los ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a $-SR$, $-OSO_2R$, $-OSO_2OR$, $-SCN$, $-SO_2R$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

30 En cada caso, los grupos con nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NO_2$, $-N_3$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un 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 con fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a $-PH_2$, $-PHR$, $-PR_2$, $-P(O)R_2$, $-P(OR)_2$, $-P(O)(OR)_2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un 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 con arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a $-AsHR$, $-AsR_2$, $-As(O)R_2$, $-As(OR)_2$, $-As(O)(OR)_2$, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es un alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

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

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

50 En cada caso, los grupos con germanio incluyen grupos que contienen germanio, que incluyen, pero no se limitan a grupos germilo tales como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo, grupos germiloxi, y similares, los cuales en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos con estaño son grupos que contienen estaño, que incluyen, pero no se limitan a grupos estannilo tales como grupos alquilestannilo, grupos arilestannilo, grupos arilalquilestannilo, grupos estannoxi (o "estanniloxi"), y similares, los cuales en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por lo tanto, los grupos con estaño incluyen, pero no se limitan a grupos estannoxi.

55 En cada caso, los grupos con plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen, pero no se limitan a grupos alquilplomo, grupos arilplomo, grupos arilalquilplomo, y similares, los cuales en cada caso, tienen de 1 a 20 átomos

de carbono.

En cada caso, los grupos con boro son grupos que contienen boro, que incluyen, pero no se limitan a $-BR_2$, $-BX_2$, $-BRX$, en donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, alquil-tiolato, y similares, y en donde R en cada caso es un 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 con aluminio son grupos que contienen aluminio, que incluyen, pero no se limitan a $-AlR_2$, $-AlX_2$, $-AlRX$, en donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, alquil-tiolato, y similares, y en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

10 Los ejemplos de grupos inorgánicos que se pueden usar como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos, y boratabencenos sustituidos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a $-SO_2X$, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-OSO_2X$, $-AsX_2$, $-As(O)X_2$, $-PX_2$, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, amida, alcóxido, alquil-tiolato, y similares, y en donde cualquier grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido o sustituyentes en estos ligandos, tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

15

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

20

Se han descrito numerosos procedimientos para preparar compuestos metalocenos que se pueden usar en esta invención. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.480.848, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.579, y 6.509.427, describen dichos métodos. Además, los siguientes libros también describen métodos para preparar compuestos metalocenos de la presente invención: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; New York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; New York, 1986.

25

El óxido sólido químicamente tratado

En un aspecto, la invención abarca una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención abarca composiciones de catalizadores que comprenden un óxido sólido químicamente tratado calcinado que sirve como un activador-soporte ácido, y que típicamente se usa en combinación con un compuesto de organoaluminio.

30

En un aspecto de esta invención, la composición de catalizador puede comprender al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado que comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión atractor de electrones, en donde el óxido sólido puede comprender cualquier óxido que se caracterice por una superficie específica alta, y el anión atractor de electrones puede comprender cualquier anión que aumente la acidez del óxido sólido comparado con el óxido sólido que no es tratado con el menos un anión atractor de electrones.

35

En otro aspecto de esta invención, la composición de catalizador comprende un óxido sólido químicamente tratado calcinado que comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, en donde:

40

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, óxido de boro, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

el anión atractor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, por ejemplo, el óxido sólido químicamente tratado puede 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-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos. Además, y en otro aspecto más, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender además un metal o ion metálico que comprende cinc, níquel, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

45

El óxido sólido químicamente tratado calcinado típicamente comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión atractor de electrones. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. No es necesario que el compuesto de óxido sólido sea calcinado antes del contacto con la fuente del anión atractor de electrones. El producto del contacto se calcina durante o después de que el compuesto de óxido sólido se ponga en contacto con la fuente del anión atractor de electrones. En otro aspecto, el activador-soporte puede comprender el producto del contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente del anión atractor de electrones.

55

El óxido sólido químicamente tratado calcinado, también denominado el activador-soporte, presenta una acidez potenciada comparado con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido químicamente tratado calcinado también funciona como un activador de catalizador comparado con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido químicamente tratado calcinado activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad potenciada de la composición de catalizador como un todo, comparada con una composición de catalizador que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido químicamente tratado calcinado puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro o compuestos iónicos ionizantes. En otras palabras, la polimerización se puede llevar a cabo en ausencia o ausencia sustancial de dichos compuestos de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro o compuestos iónicos ionizantes.

En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado de esta invención comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que es químicamente tratado con un componente atractor de electrones, y opcionalmente tratado con un metal. Por lo tanto, el óxido sólido de esta invención abarca materiales óxidos tales como alúmina, compuestos "óxidos mixtos" de los mismos, tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser de una o múltiples fases químicas con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, y están abarcados por esta invención.

En un aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende además un metal o ion metálico que comprende cinc, níquel, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos químicamente tratados que comprenden además un metal o ion metálico incluyen, pero no se limitan a alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, el óxido sólido químicamente tratado calcinado de esta invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que presenta comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente atractor de electrones, típicamente un anión atractor de electrones, para formar un activador-soporte. Aunque no se pretende estar ligado por la siguiente exposición, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente atractor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Por lo tanto, en un aspecto, el activador-soporte presenta acidez de Lewis o Bronsted que típicamente es mayor que la fuerza de ácido de Lewis o Bronsted del óxido sólido no tratado, o el activador-soporte tienen un número mayor de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método de cuantificar la acidez de materiales de óxidos sólidos químicamente tratados o no tratados es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

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

Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxidos sólidos que se pueden usar en el óxido sólido químicamente tratado de la presente invención incluyen, pero no se limitan a Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero no se limitan a sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, muchos minerales de la arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, aluminato de cinc y similares.

En un aspecto de esta invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente atractor de electrones, típicamente una fuente de anión atractor de electrones. Además el material de óxido sólido se trata químicamente opcionalmente con un ion metálico, después se calcina para formar un óxido sólido químicamente tratado que contiene metal o impregnado por metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente de anión atractor de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente. El método por el cual el óxido se pone en contacto con un componente atractor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión atractor de electrones, incluye, pero no se limita a gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. En un aspecto, por ejemplo, después de cualquier método de contacto, la mezcla que se ha puesto en contacto del compuesto de óxido, el anión atractor de electrones y opcionalmente el ion metálico, se calcina.

El componente atractor de electrones usado para tratar el óxido es cualquier componente que aumente la acidez de

Lewis o de Bronsted del óxido sólido tras el tratamiento. En un aspecto, el componente atractor de electrones es un anión atractor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones atractores de electrones incluyen, pero no se limitan a sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden usar otros compuestos iónicos y no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones atractores de electrones en la presente invención.

Cuando el componente atractor de electrones comprende una sal de un anión atractor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permite a la sal volver a o descomponerse de nuevo en el ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión atractor de electrones incluyen, pero no se limitan a la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión atractor de electrones incluyen, pero no se limitan a amonio, trialkilamonio, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

Además, las combinaciones de uno o más aniones atractores de electrones diferentes, en diferentes proporciones, se pueden usar para hacer a medida la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes atractores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que de la acidez deseada del óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es el uso de dos o más compuestos fuente de aniones atractores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas. Por lo tanto, un ejemplo de dicho procedimiento por el cual se prepara un óxido sólido químicamente tratado es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con una primer compuesto fuente del anión atractor de electrones para formar una primera mezcla, esta primera mezcla después se calcina, después la primera mezcla calcinada se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión atractor de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de calcinación de dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, el primer y segundo compuestos fuente de aniones atractores de electrones, típicamente son compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

En un aspecto de la invención, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido químicamente tratado) se puede producir por un procedimiento que comprende:

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

En otro aspecto de la invención, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido químicamente tratado) se produce por un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de anión atractor de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión atractor de electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido. Por lo tanto, el activador-soporte de óxido sólido a veces se denomina simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

Otro aspecto de esta invención es producir o formar el óxido sólido químicamente tratado poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión atractor de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de anión atractor de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

En un aspecto de esta invención, una vez que el óxido sólido se ha tratado y secado, posteriormente se puede calcinar. El calcinado del óxido sólido tratado en general 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. En otro aspecto, el calcinado se lleva a cabo a una temperatura de 300°C a 800°C, y en otro aspecto, el calcinado se lleva a cabo a una temperatura de 400°C a 700°C. En otro aspecto más, el calcinado se lleva a cabo de 1 hora a 50 horas, y en otro aspecto el calcinado se lleva a cabo de 3 horas a 20 horas. En otro aspecto más, el calcinado se puede llevar a cabo de 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C.

Además, se puede usar cualquier tipo de atmósfera ambiente adecuada durante la calcinación. En general, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera

inerte tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En otro aspecto de la invención, el componente óxido sólido usado para preparar el óxido sólido químicamente tratado tiene un volumen de poros mayor que 0,1 cc/g. En otro aspecto, el componente óxido sólido tiene un volumen de poros mayor que 0,5 cc/g, y en otro aspecto todavía, mayor que 1,0 cc/g. En otro aspecto más, el componente óxido sólido tiene una superficie específica de 100 a 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente óxido sólido tiene una superficie específica de 200 a 800 m²/g, y en otro aspecto más, de 250 a 600 m²/g.

El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ion haluro o ion sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente se puede tratar con un ion metálico, después calcinar para proporcionar el óxido sólido químicamente tratado en forma de un sólido en partículas. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato, denominada un agente de sulfatación, una fuente de ion cloruro, denominada agente de cloración, una fuente de ion fluoruro, denominada un agente de fluoración, o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador óxido sólido. En otro aspecto, los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a alúmina bromada; alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; sílice-alúmina bromada; sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada; sílice-circonia fluorada; sílice-circonia sulfatada; una arcilla columnar tal como montmorillonita columnar, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratada con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los activadores-soportes se puede tratar opcionalmente con un ion metálico.

En un aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas, por lo tanto se añade una fuente de ion fluoruro al óxido por tratamiento con un agente de fluoración. En otro aspecto más, el ion fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo, pero no limitado a los alcoholes de 1 a 3 carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de los agentes de fluoración que se pueden usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a ácido fluorhídrico (HF), fluoruro amónico (NH₄F), bifluoruro amónico (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se puede usar bifluoruro de amonio NH₄HF₂ como el agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido se puede tratar con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de fluoración capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descritos previamente, se pueden usar agentes de fluoración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. El fluoruro de hidrógeno gaseoso o el propio fluoruro también se puede usar con el óxido sólido en la fluoración durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

Igualmente, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas, por lo tanto se añade una fuente de ion cloruro al óxido por tratamiento con un agente de cloración. El ion cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido se puede tratar con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como fuente de cloruro y ponerse en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes de cloración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. También se puede usar cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido sólido con el agente de cloración es vaporizar el agente de cloración en una corriente de gas usada para clorar el óxido sólido durante la calcinación.

En un aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido en general es de 2 a 50% en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo, de sílice-alúmina, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de 3 a 25% en peso, y en otro aspecto, de 4 a 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado se puede secar por cualquier método conocido en la técnica incluyendo, pero no limitado a filtración por succión, seguido de evaporación, secado a vacío, secado por atomización, y similares, aunque también se puede iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener un volumen de poros mayor que 0,5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que 0,8 cc/g, y en otro aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener una superficie específica mayor que 100 m²/g. En un aspecto, la superficie específica es mayor que 250 m²/g, y en otro aspecto, la superficie específica puede ser

mayor que 350 m²/g. En general, la sílice-alúmina de esta invención tiene un contenido de alúmina de 5 a 95%. En un aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 5 a 50%, y en otro aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 8% a 30% de alúmina en peso. En otro aspecto más, el componente óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice y en otro aspecto, el componente óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente óxido sólido tal como alúmina o sílice-alúmina en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata además con un ion metálico de modo que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En un aspecto de esta invención, la alúmina sulfatada se forma por un procedimiento en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, pero no limitado a ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato amónico. En un aspecto, este procedimiento se puede llevar a cabo formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, en la que se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a los alcoholes de 1 a 3 carbonos, debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

En un aspecto de la invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de calcinar en general es de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. En otro aspecto, la cantidad de ion sulfato presente antes de calcinar en general es de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido, y en otro aspecto más, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por cualquier método conocido en la técnica incluyendo, pero no limitado a filtración por succión, seguido de evaporación, secado a vacío, secado por atomización, y similares, aunque también se puede iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de ser tratado con un componente atractor de electrones tal como haluro o ion sulfato, el óxido inorgánico sólido de esta invención se puede tratar opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales de metales o compuestos que contienen metal. En un aspecto de la invención, estos compuestos se pueden añadir a o impregnar con ellos el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente convertir en el metal soportado tras calcinación. Por consiguiente, en un aspecto, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal que comprende cinc, titanio, níquel, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede usar cinc para impregnar el óxido sólido porque proporciona buena actividad catalítica y bajo coste. El óxido sólido se puede tratar con sales de metales o compuestos que contienen metales antes, después o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión atractor de electrones.

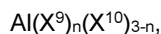
Además, se puede usar cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, incluye, pero no se limita a gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Después de cualquier método de contacto, la mezcla puesta en contacto del compuesto de óxido, anión atractor de electrones y el ion metálico, típicamente se calcina. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión atractor de electrones y la sal de metal o el compuesto que contiene metal, se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

En otro aspecto, el primer compuesto metaloceno, el segundo compuesto metaloceno, o una combinación de los mismos, se pueden poner en contacto previamente con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el óxido sólido químicamente tratado. Una vez que se pone en contacto previo la mezcla de precontacto del primer compuesto metaloceno, el segundo compuesto metaloceno, o una combinación de los mismos, el monómero olefínico, el compuesto de organoaluminio, con un óxido sólido químicamente tratado, la composición que además comprende el óxido sólido químicamente tratado se denomina la mezcla de "postcontacto". La mezcla de postcontacto se puede dejar que permanezca más en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarla en el reactor, en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

Varios procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que se pueden usar en esta invención, se han descrito previamente. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, y 6.548.441, describen dichos métodos.

El compuesto de organoaluminio

En un aspecto, la invención abarca una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio. En este aspecto, por ejemplo, los compuestos de organoaluminio que se pueden usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a compuestos con la fórmula:



en donde (X⁹) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X¹⁰) es un alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un

aspecto, (X⁹) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de restos (X⁹) incluyen, pero no se limitan a etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, hexilo, y similares. En otro aspecto, (X¹⁰) puede ser independientemente fluoro o cloro. En otro aspecto más, (X¹⁰) puede ser cloro.

5 En la fórmula Al(X⁹)_n(X¹⁰)_{3-n}, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no está restringido a ser un número entero, por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de grupos de organoaluminio.

10 En otro aspecto, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que se pueden usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que son útiles en esta invención incluyen, pero no se limitan a: trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA); tripropilaluminio; etóxido de dietilaluminio; tributilaluminio; hidruro de disobutilaluminio; triisobutilaluminio; y cloruro de dietilaluminio.

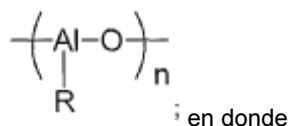
15 En un aspecto, la presente invención comprende poner en contacto previo el *ansa*-metaloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla de precontacto, antes de poner en contacto esta mezcla de precontacto con el activador-soporte de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición de catalizador se prepara de esta forma, típicamente, pero no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla de precontacto y otra parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla de postcontacto preparada cuando la mezcla de precontacto se pone en contacto con el activador óxido sólido. Sin embargo, se puede usar todo el compuesto de organoaluminio para preparar el catalizador en la etapa de precontacto o de postcontacto. Alternativamente, todos los componentes del catalizador se pueden poner en contacto en una sola etapa.

20 Además, se puede usar más de un compuesto de organoaluminio en cualquiera de la etapa de precontacto o la de postcontacto. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades del compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio usado tanto en las mezclas de precontacto como de postcontacto, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen las cantidades totales de los compuestos de organoaluminio, independientemente de si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio son compuestos de organoaluminio típicos usados en esta invención.

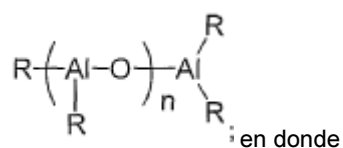
30 En un aspecto, esta invención abarca una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado, y al menos un compuesto de organoaluminio. También se describe en la presente memoria, una composición de catalizador que comprende un cocatalizador de aluminóxano opcional además de estos otros componentes.

35 Los aluminóxanos también se denominan poli(óxidos de hidrocarbilo-aluminio) u organoaluminóxanos. Los otros componentes del catalizador típicamente se ponen en contacto con el aluminóxano en un disolvente compuesto de hidrocarburos saturados, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte con los reaccionantes, productos intermedios y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta forma se puede recoger por métodos conocidos en la técnica, incluyendo pero no limitado a filtración, o la composición del catalizador se puede introducir en el reactor de polimerización sin ser aislada.

40 El compuesto de aluminóxano descrito en la presente memoria es un compuesto de aluminio oligómero, en donde el compuesto de aluminóxano puede comprender estructuras lineales, cíclicas o en jaula, o típicamente mezclas de las tres. Los compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen la fórmula



45 R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a 10, están abarcados por esta invención. El resto (AlRO)_n mostrado aquí también constituyen unidades que se repiten en una unidad de aluminóxano. Por lo tanto, los aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



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

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

Por lo tanto, los aluminóxanos que se describen en la presente memoria en general se representan por fórmulas tales como $(R-Al-O)_n$, $R(R-Al-O)_nAlR_2$, y similares, en donde el grupo R típicamente es un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo, en donde n típicamente representa un número entero de 1 a 50. Los compuestos de aluminóxano incluyen, pero no se limitan a metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butil-aluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, iso-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, o combinaciones de los mismos.

Aunque se describen en la presente memoria organoaluminóxanos con diferentes tipos de grupos R, el metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, o isobutilaluminóxano son cocatalizadores opcionales típicos usados en composiciones de catalizadores de polimerización. Estos aluminóxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También en la presente memoria el uso de un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.794.096.

Se describen también en la presente memoria las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_n$ y $R(R-Al-O)_nAlR_2$, en donde preferiblemente n es al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminóxano, el valor de n puede ser variable dentro de una sola muestra de aluminóxano, y dicha combinación de organoaluminóxanos está comprendida en los métodos y composiciones descritos en la presente memoria.

También se describe en la presente memoria la preparación de una composición de catalizador que comprende un aluminóxano. La relación molar del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición normalmente es de 1:10 a 100.000:1. Alternativamente, la relación molar del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición normalmente es de 5:1 a 15.000:1. La cantidad de aluminóxano opcional añadida a la zona de polimerización es una cantidad en un intervalo 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.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar por diferentes procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxanos se describen en las patentes de EE.UU. n° 3.242.099 y 4.808.561. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminóxano es como sigue. Se puede hacer reaccionar el agua que está disuelta en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquilaluminio, tal como AlR_3 para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Sin querer estar ligado por esta exposición, se cree que este método sintético puede dar una mezcla de especies de aluminóxano $(R-Al-O)_n$ tanto lineales como cíclicas. Alternativamente, los organoaluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico.

El cocatalizador de organoboro opcional

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

En un aspecto, el compuesto de boro comprende compuestos de boro neutros. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto de fluoroorganoboro. Se puede usar cualquier compuesto de fluoroorganoboro conocido en la técnica. La expresión compuestos de fluoroorganoboro tiene su significado habitual para referirse a compuestos neutros de forma BY_3 . La expresión compuesto de fluoroorganoborato también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[cación]^+[BY_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia los compuestos de fluoroorganoborato típicamente se denominan de forma colectiva compuestos de organoboro, o por cualquier otro nombre que requiera el contexto.

También se describen ejemplos de compuestos fluoroorganoboratos que se pueden usar como cocatalizadores e incluyen, pero no se limitan a arilboratos fluorados tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

Sin pretender estar ligado por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y

fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, se enseña que forman aniones de "coordinación débil" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.919.983.

En general, se puede usar cualquier cantidad de organoboro en esta invención. En un aspecto, la relación molar del compuesto de organoboro al total del primer y segundo compuestos metalocenos en la composición es de 0,1:1 a 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro usado como un cocatalizador para el metaloceno está en el intervalo de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro por moles totales del primer y segundo compuestos metalocenos combinados. En un aspecto, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro usado como un cocatalizador para el metaloceno está en el intervalo de 0,8 moles a 5 moles del compuesto de boro por moles totales del primer y segundo compuestos metalocenos.

10 El cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional

En un aspecto, esta invención abarca una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende un cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional además de estos otros componentes. Los ejemplos de compuesto iónico ionizante se describen en las patentes de EE.UU. nº 5.576.259 y 5.807.938.

15

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para potenciar la actividad de la composición de catalizador. Sin querer estar ligados por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el primer, segundo o ambos compuestos metalocenos y convertir los metalocenos en compuestos metalocenos catiónicos, o compuestos metalocenos catiónicos incipientes. De nuevo, sin querer estar ligados 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 n^5 -alcadienilo tal como (X^3) o (X^4), de los metalocenos. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si ioniza los metalocenos, abstrae un ligando (X^3) o (X^4) de una manera que forma un par iónico, debilita el enlace metal- (X^3) o metal- (X^4) en los metalocenos, simplemente se coordina a un ligando (X^3) o (X^4), o cualesquiera otros mecanismos por los cuales se puede producir la activación.

20

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo los metalocenos. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad potenciada de la composición de catalizador como un todo, comparado con una composición de catalizador que contiene la composición de catalizador que no comprende ningún compuesto iónico ionizante. Tampoco es necesario que el compuesto iónico ionizante active tanto el primer como el segundo compuesto metaloceno, ni es necesario que active el primer compuesto metaloceno y el segundo compuesto metaloceno en el mismo grado.

30

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes que no son de la presente invención incluyen, pero no se limitan a los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluoro-metil)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, tetrakis(fenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrakis(fenil)borato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetil-fenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, y tetrafluoroborato de potasio. Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes opcionales de acuerdo con la invención incluyen tetrakis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)-aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis-(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetrakis-(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio,

60

5 tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrakis(fenil)aluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis (3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares. Sin embargo, los compuestos iónicos ionizantes que son útiles en esta invención no se limitan a estos.

El monómero olefínico

10 En un aspecto, los reaccionantes insaturados que son útiles en el procedimiento de polimerización con composiciones de catalizadores y procedimientos de esta invención, típicamente incluyen compuesto olefínicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización usando una sola olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad mayoritaria de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómero que se pueden copolimerización con etileno deben tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

20 Se pueden usar en esta invención olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con los catalizadores de esta invención incluyen, pero no se limitan a propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo, pero no limitadas a ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden polimerizar como se ha descrito antes.

30 En un aspecto, cuando se desea un copolímero, el monómero etileno se puede copolimerizar con un comonómero. En otro aspecto, los ejemplos del comonómero incluyen, pero no se limitan a propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, o los cinco decenos normales. En otro aspecto, el comonómero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o estireno.

35 En un aspecto, la cantidad del comonómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero, en general es de 0,01 a 50 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,01 a 40 por ciento en peso de comonómero, y en otro aspecto más, de 0,1 a 35 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. Alternativamente, se puede usar una cantidad suficiente para dar las concentraciones en peso descritas antes, en el copolímero producido.

40 Sin querer estar ligado por esta teoría, en el caso de que se usen olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reaccionantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de polimerización. Por lo tanto, se esperaría que la o las partes ramificadas y/o cíclicas algo alejadas del doble enlace carbono-carbono no impidieran la reacción de la forma en que podrían hacerlo los mismos sustituyentes de la olefina más próximos al doble enlace carbono-carbono. En un aspecto, al menos un reaccionante para las composiciones de catalizadores de la invención es etileno, de modo que las polimerizaciones son homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida. Además, las composiciones de catalizadores de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos diolefínicos, incluyendo, pero no limitados a 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Preparación de la composición de catalizador

50 En un aspecto, esta invención abarca una composición de catalizador que comprende el producto del contacto de un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado, y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, esta invención abarca métodos para hacer la composición de catalizador, que abarcan poner en contacto un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. En este aspecto, se obtiene una composición de catalizador activa con los componentes del catalizador puestos en contacto en cualquier secuencia u orden.

55 En otro aspecto de esta invención, el primer compuesto metaloceno, el segundo compuesto metaloceno, o ambos se pueden poner en contacto previo con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero olefínico que se va polimerizar, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla de precontacto con el óxido sólido químicamente tratado. En un aspecto, el primer periodo de tiempo

para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos metalocenos, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio, típicamente está en el intervalo de tiempo de 0,1 horas a 24 horas, y de 0,1 a 1 hora es típico. También son típicos los tiempos de precontacto de 10 minutos a 30 minutos.

5 En otro aspecto más de esta invención, una vez que la mezcla de precontacto del primer, segundo o ambos compuestos metalocenos, monómero olefínico, y cocatalizador de organoaluminio se ha puesto en contacto con el óxido sólido químicamente tratado calcinado, esta composición (que además comprende el óxido sólido químicamente tratado) se denomina mezcla de postcontacto. Típicamente, la mezcla de postcontacto se puede dejar que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. En un aspecto, los tiempos de postcontacto entre la mezcla de precontacto y el
10 óxido sólido químicamente tratado calcinado puede estar en el intervalo de 0,1 hora a 24 horas. En otro aspecto, por ejemplo, son típicos tiempos de postcontacto de 0,1 hora a 1 hora.

En un aspecto, la etapa de precontacto, la de postcontacto, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero comparado con la misma composición de catalizador que se prepara sin el precontacto o postcontacto. Sin embargo, no son necesarias para esta invención ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

15 La mezcla de postcontacto se puede calentar a una temperatura y durante una duración suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla de precontacto y el óxido sólido químicamente tratado, de modo que una parte de los componentes de la mezcla de precontacto se inmovilicen, adsorban o depositen sobre el mismo. Por ejemplo, la mezcla de postcontacto se puede calentar desde entre 17,8 y 65,6°C (0°F o 150°F). Temperaturas entre 4,4°C a 35°C (40°F a 95°F) son típicas si la mezcla se calienta algo.

20 En un aspecto, la relación molar de los moles totales del primer y segundo compuestos metalocenos al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar de los moles totales del primer y segundo compuestos metalocenos al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:1.000, en otro aspecto de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de los moles totales del primer y segundo compuestos metalocenos combinados con la cantidad total del compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla de precontacto
25 como en la mezcla de postcontacto combinadas.

Cuando se usa una etapa de precontacto, en general, la relación molar del monómero olefínico a los moles totales del primer y segundo compuestos metalocenos combinados en la mezcla de precontacto puede ser de 1:10 a 100.000:1, o de 10:1 a 1.000:1.

30 En otro aspecto de esta invención, la relación en peso del óxido sólido químicamente tratado al compuesto de organoaluminio puede estar en el intervalo de 1:5 a 1.000:1. En otro aspecto, la relación en peso del óxido sólido químicamente tratado al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:3 a 100:1, y en otro aspecto más, de 1:1 a 50:1.

35 En un aspecto adicional de esta invención, la relación en peso del primer y segundo compuestos metalocenos combinados al óxido sólido químicamente tratado puede ser de 1:1 a 1:1.000.000. En otro aspecto más de esta invención, la relación en peso de los moles totales del primer y segundo compuestos metalocenos combinados al óxido sólido químicamente tratado puede ser de 1:10 a 1:100.000, y en otro aspecto, de 1:20 a 1:1000.

40 De acuerdo con la presente invención, no se requiere aluminóxano para formar la composición de catalizador descrita en la presente memoria, una característica que permite menores costes de producción del polímero. Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención puede usar compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y un óxido sólido químicamente tratado, en ausencia de aluminóxanos. Sin pretender estar ligados por la teoría, se cree que los compuestos de organoaluminio probablemente no activan el catalizador de metaloceno de la misma forma que un organoaluminóxano.

45 Además, se requieren compuestos de borato o $MgCl_2$ baratos para formar la composición de catalizador de esta invención, aunque se pueden usar opcionalmente aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc, $MgCl_2$, o cualquier combinación de los mismos, en la composición de catalizador de esta invención. Además, en un aspecto, se pueden usar cocatalizadores tales como compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc, o cualquier combinación de los mismos, como cocatalizadores con el primer y segundo compuestos metalocenos, sea en presencia o en ausencia del óxido sólido químicamente tratado, y sean en presencia o ausencia de los compuestos de organoaluminio.

50 En un aspecto, la actividad catalítica del catalizador de esta invención típicamente es mayor o igual que 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido químicamente tratado por hora (abreviado $gP/(gCTSO.h)$). En otro aspecto, el catalizador de esta invención se puede caracterizar por una actividad mayor o igual que 250 $gP/(gCTSO.h)$, y en otro aspecto, por una actividad mayor o igual que 500 $gP/(gCTSO.h)$. En otro aspecto más, el catalizador de esta invención se puede caracterizar por una actividad mayor o igual que 1000 $gP/(gCTSO.h)$, y en otro aspecto, una
55 actividad mayor o igual que 2000 $gP/(gCTSO.h)$. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como el diluyente, y con una temperatura de polimerización de 90°C, y una presión de etileno de 3893,4 kPa (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente ninguna indicación de ninguna escama, recubrimiento u otra forma de incrustaciones tras hacer estas mediciones.

En otro aspecto más de esta invención, se puede poner en contacto previo cualquier combinación del primer compuesto metaloceno, el segundo compuesto metaloceno, el óxido sólido químicamente tratado, el compuesto de organoaluminio y el monómero olefinico. En este aspecto, cuando se produce cualquier precontacto con un monómero olefinico, no es necesario que el monómero olefinico usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina que se va a polimerizar. Además, en un aspecto, cuando se usa una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes del catalizador durante un primer periodo de tiempo previo, esta mezcla de precontacto se puede usar en una etapa posterior de postcontacto entre cualquier otra combinación de los componentes del catalizador durante un segundo periodo de tiempo. En un aspecto, por ejemplo, se pueden usar todos los componentes del catalizador y 1-hexeno en una etapa de precontacto durante un primer periodo de tiempo, y después esta mezcla de precontacto se puede poner en contacto con el óxido sólido químicamente tratado para formar una mezcla de postcontacto, que se pone en contacto durante un segundo periodo de tiempo previo al inicio de la reacción de polimerización. En un aspecto, por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del primer compuesto metaloceno, el segundo compuesto metaloceno, el monómero olefinico, el óxido sólido químicamente tratado, y el compuesto de organoaluminio, típicamente está en el intervalo de 0,1 h a 24 h, y es típico de 0,1 a 1 hora. También son típicos tiempos de precontacto de 10 min a 30 min. En este aspecto, la mezcla de postcontacto se puede dejar opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. En un aspecto, los tiempos de postcontacto entre la mezcla de precontacto y cualquier componente restante del catalizador, puede estar en el intervalo de 0,1 h a 24 h. En otro aspecto, por ejemplo, son típicos tiempos de postcontacto de 0,1 hora a 1 h.

Utilidad de la composición de catalizador en procedimientos de polimerización

Las polimerizaciones usando los catalizadores de esta invención, se pueden llevar a cabo en una forma conocida en la técnica. Dichos procedimientos de polimerización incluyen, pero no se limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en solución, y similares, incluyendo combinaciones de múltiples reactores de las mismas. Por lo tanto, se puede usar cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen etileno. Por ejemplo, un reactor agitado se puede usar para un procedimiento discontinuo, o la reacción se puede llevar a cabo de forma continua en un reactor de bucle o en un reactor agitado continuo. En un aspecto, por ejemplo, la reacción de polimerización de esta invención se lleva a cabo en un reactor de bucle.

Después de la activación del catalizador, se usa una composición de catalizador para homopolimerizar etileno, o copolimerizar etileno con un comonómero. En un aspecto, un método de polimerización típico es un procedimiento de polimerización en suspensión (conocido también como el procedimiento de formación de partículas), que se conoce bien en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 3.248.179. Otros métodos de polimerización de la presente invención para procedimientos en suspensión son los que usan un reactor de bucle del tipo descrito en la patente de EE.UU. n° 3.248.179, y los usados en una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, en donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores.

En un aspecto, la temperatura de polimerización para esta reacción puede estar en el intervalo de 60°C a 280°C, y en otro aspecto, la temperatura de la reacción de polimerización puede estar en el intervalo de 70°C a 110°C.

La reacción de polimerización típicamente se produce en una atmósfera inerte, es decir, en una atmósfera sustancialmente exenta de oxígeno y en condiciones sustancialmente anhidras, por lo tanto, en ausencia de agua cuando empieza la reacción. Por lo tanto, típicamente se usa una atmósfera inerte seca, por ejemplo, nitrógeno seco o argón seco, en el reactor de polimerización.

La presión de la reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no termine la reacción de polimerización, y típicamente se lleva a cabo a una presión mayor que las presiones de pretratamiento. En un aspecto, las presiones de polimerización pueden ser desde presión atmosférica a 6894,8 kPa (1000 psig). En otro aspecto, la presión de polimerización puede ser de 446,1 kPa a 5617,1 kPa (50 psig a 800 psig). Además, se puede usar hidrógeno en el procedimiento de polimerización de esta invención para controlar el peso molecular del polímero.

Las polimerizaciones usando los catalizadores de esta invención se pueden llevar a cabo en cualquier forma conocida en la técnica. Dichos procedimientos que pueden polimerizar monómeros en polímeros incluyen, pero no se limitan a polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en solución, y combinaciones de múltiples reactores de las mismas. Por lo tanto, se puede usar cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen olefina. Por ejemplo, un reactor agitado se puede usar para un procedimiento discontinuo, o la reacción se puede llevar a cabo de forma continua en un reactor de bucle o en un reactor agitado continuo. Típicamente, las polimerizaciones descritas en la presente memoria se llevan a cabo usando un procedimiento de polimerización en suspensión en una zona de reacción en el bucle. Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. El término "diluyente" usado en esta descripción no significa necesariamente un material inerte, puesto que se pretende que este término incluya compuestos y composiciones

que pueden contribuir al procedimiento de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que se pueden usar como diluyentes incluyen, pero no se limitan a ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Típicamente, se usa isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión. Se encuentran ejemplos de esta tecnología en las patentes de EE.UU. n° 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280; y 5.597.892.

Para los propósitos de esta invención, la expresión reactor de polimerización incluye cualquier reactor de polimerización o sistema de reactor de polimerización conocido en la técnica que sea capaz de polimerizar monómeros olefinicos para producir homopolímeros o copolímeros de la presente invención. Dichos reactores pueden comprender reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de solución o cualquier combinación de los mismos. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles en vertical o bucles en horizontal. Los reactores de solución pueden comprender reactores de tanque agitado o de autoclave.

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

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor por sistema o múltiples sistemas de reactores que comprenden dos o más tipos de reactores que trabajan en paralelo o en serie. Los sistemas de reactores múltiples pueden comprender reactores conectados entre sí para realizar la polimerización, o reactores que no están conectados. El polímero se puede polimerizar en un reactor en un conjunto de condiciones, y después se puede transferir a un segundo reactor para la polimerización en un conjunto de condiciones diferentes.

En un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Dichos reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Dichos bucles pueden comprender un solo bucle o una serie de bucles. Los reactores de múltiples bucles pueden comprender tanto bucles verticales como horizontales. La polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y el polímero. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano e isobutano. El monómero, disolvente, catalizador y cualquier comonómero se alimentan continuamente en un reactor de bucle donde se produce la polimerización. La polimerización se puede producir a temperaturas y presiones bajas. El efluente del reactor se puede tratar por destilación súbita para separar la resina sólida.

En otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden usar una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros en ciclo continuo a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. La corriente de reciclado se puede extraer del lecho fluidizado y volver a reciclar al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se puede extraer del reactor y añadir polímero nuevo o de nueva aportación para sustituir el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de olefinas en fase gaseosa de múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización de fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

En otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden hacer polímeros por iniciación por radicales libres, o usando los catalizadores típicamente usados para la polimerización por coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde añaden monómeros, iniciadores o catalizadores de nueva aportación. El monómero se puede arrastrar en una corriente gaseosa inerte e introducir en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador se pueden arrastrar en una corriente gaseosa e introducir en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se entremezclan para la polimerización. Se puede usar calor y presión para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

En otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución. Durante la polimerización en solución, el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante medios de agitación u otros medios adecuados. Se puede usar un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero se puede llevar en fase de vapor a poner en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de

polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede usar agitación durante la polimerización para obtener mejor control de la temperatura y mantener las mezclas de polimerización uniformes a través de la zona de polimerización. Se usan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. La polimerización se puede realizar en una forma discontinua o en una forma continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que usa presión alta y presión baja para separar el polímero deseado.

En un aspecto adicional de la invención, el sistema del reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia, que hace posible la transferencia de polímeros desde el primer reactor de polimerización al segundo reactor de polimerización. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Dichos reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a reactores de bucle múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y de gas, una combinación de reactores de autoclave o reactores de solución con reactores de gas o de bucle, múltiples reactores de solución o múltiples reactores de autoclave.

Después de producir los polímeros, se pueden formar en diferentes artículos, incluyendo, pero no limitado a recipientes para el hogar, utensilios, productos de película, tambores, depósitos de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Diferentes procedimientos pueden formar estos artículos. Normalmente, se añaden aditivos y modificadores al polímero con el fin de proporcionar los efectos deseados. Mediante el uso de la invención descrita en el presente documento, los artículos se pueden producir probablemente a menor coste, mientras que se mantienen la mayoría o todas las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores metallocenos.

Polímeros de etileno preparados de acuerdo con esta invención

Las tablas 1 a 8 y los ejemplos proporcionan datos para las resinas de polietileno producidas usando las composiciones de catalizadores de esta invención, y para las resinas de polietileno producidas usando composiciones de catalizadores convencionales o comparativas. La tabla 1 proporciona un resumen de los pretratamientos del catalizador, mientras que la tabla 2 proporciona una lista de componentes usados para la etapa de precontacto en el premezclador.

Se llevó a cabo un experimento de polimerización usando un primer metalloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) solo porque $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ se usa como un primer metalloceno en muchos de los ejemplos proporcionados en la presente memoria. Estos datos aparecen en las tablas 3A y 3B y proporcionan una base o control con la que comparar las composiciones de catalizadores de metallocenos dobles.

También se llevó a cabo una polimerización usando el primer metalloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) combinado con el segundo metalloceno con puente estrecho, dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio (B). Las tablas 4A y 4B proporcionan las propiedades de la resina y de película para el polietileno preparado usando este catalizador de metalloceno doble. Por lo tanto, cuando se combinó $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ con un metalloceno que tiene un puente estrecho de un solo átomo de carbono, la resina resultante se caracterizó por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, pero también disminuyó sustancialmente el desgarre MD.

También se llevó a cabo una polimerización usando el primer metalloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) combinado con un segundo metalloceno de puente estrecho, sea el compuesto C o D como se muestra en las tablas 5A y 5B. Las tablas 5A y 5B proporcionan las propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando este catalizador de metalloceno doble. Por lo tanto, cuando se combinó $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ con un metalloceno que tiene un puente estrecho, específicamente, un metalloceno con puente de un solo átomo de silicio, la resina resultante se caracterizó por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, pero también disminuyó sustancialmente el desgarre MD.

También se llevó a cabo una polimerización usando el primer metalloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) combinado con un segundo metalloceno de puente holgado, sea el compuesto E, F o G como se muestra en las tablas 6A y 6B. Las tablas 6A y 6B proporcionan las propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando este catalizador de metalloceno doble. Por lo tanto, cuando se combinó $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ con un metalloceno de puente holgado, específicamente, un metalloceno con puente de 3 o 4 átomos de carbono, la resina resultante se caracterizó por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, sin disminuir el desgarre MD, y en general con disminución de la turbidez.

También se llevó a cabo una polimerización usando el primer metalloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) combinado con un segundo metalloceno con mayor sustitución, el compuesto $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^{\text{n}}\text{BuMe})_2\text{ZrCl}_2$ (H), como se muestra en las tablas 7A y 7B. Las tablas 7A y 7B proporcionan las propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando esta catalizador de metalloceno doble. Por lo tanto, cuando se combinó $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ con un metalloceno con mayor sustitución tal como $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^{\text{n}}\text{BuMe})_2\text{ZrCl}_2$, específicamente, un metalloceno en donde el

ligando de tipo ciclopentadienilo está más sustituido, la resina resultante se caracterizó por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, sin disminución sustancial del desgarre MD.

5 También se llevó a cabo una polimerización usando el primer metaloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) combinado con un segundo metaloceno de hafnio $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{HfCl}_2$ (I). Las tablas 8A y 8B proporcionan las propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando este catalizador de metaloceno doble. Por lo tanto, cuando se combinó $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ con un metaloceno de hafnio $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{HfCl}_2$, la resina resultante se caracterizó por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, sin disminución sustancial del desgarre MD.

10 En un aspecto, por ejemplo, los datos descritos en la presente memoria indican que, entre otras cosas, en las condiciones prácticas de un reactor de bucle, un catalizador en el que $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) es el único metaloceno usado, proporciona polímero que en general tiene un MI demasiado alto para proporcionar resistencia en estado fundido adecuada para el soplado de película. Además, dado el alto MI y la estrecha distribución de pesos moleculares de dichos polímeros, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) proporciona un polímero con demasiada turbidez para muchas aplicaciones de película de LLDPE. Sin embargo, después de añadir el segundo metaloceno que produce polímero de peso molecular mayor, a la composición de catalizador, proporciona un polímero con menor MI, y por lo tanto mayor resistencia en estado fundido para el soplado de película, sin sacrificar propiedades de película útiles tales como el desgarre MD. En este aspecto, los segundos compuestos metalocenos, cuando se usan en las composiciones de catalizadores sin un primer compuesto metaloceno, tienen suficiente actividad, y puede no ser necesaria la adición de hidrógeno para controlar el MI en las composiciones de catalizadores de metalocenos dobles de esta invención.

20 En un aspecto, por ejemplo, las resinas y películas de esta invención, se pueden caracterizar por propiedades del polímero que pueden estar en estos intervalos: índice de fluidez de 0,3 a 2,0 dg/min; densidad de 0,94 a 0,91 g/cm³; parámetro CY-a de 0,45 a 0,70; índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 2 a 6; la relación del HLMI/MI es de 16,5 a 25; la resistencia al desgarre Elmendorf en MD mayor que 150 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; la resistencia al desgarre Elmendorf en TD es mayor de 350 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; turbidez de película de menos de 25% por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; la resistencia al impacto con dardo mayor de 600 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; y la resistencia al impacto Spencer mayor de 0,7 J por 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

30 En otro aspecto, por ejemplo, las resinas y películas de esta invención, se pueden caracterizar por propiedades del polímero que pueden estar en estos intervalos: índice de fluidez de 0,5 a 1,5 dg/min; densidad de 0,935 a 0,915 g/cm³; parámetro CY-a de 0,50 a 0,65; índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 2,2 a 5,0; la relación del HLMI/MI es de 17 a 24; la resistencia al desgarre Elmendorf en MD mayor que 200 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; la resistencia al desgarre Elmendorf en TD es mayor de 380 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; turbidez de película de menos de 15% por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; la resistencia al impacto con dardo mayor de 800 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; y la resistencia al impacto Spencer mayor de 0,9 J por 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

40 En otro aspecto más, por ejemplo, las resinas y películas de esta invención, se pueden caracterizar por propiedades de polímero que pueden estar en estos intervalos: índice de fluidez de 0,8 a 1,3 dg/min; densidad de 0,925 a 0,915 g/cm³; parámetro CY-a de 0,53 a 0,62; índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 2,6 a 4; relación HLMI/MI de 17,5 a 23; la resistencia al desgarre Elmendorf en MD mayor que 250 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; la resistencia al desgarre Elmendorf en TD es mayor de 450 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; turbidez de película de menos de 10% por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; la resistencia al impacto con dardo mayor de 1200 g por 25,4 μm (1 mil) de película soplada; y la resistencia al impacto Spencer mayor de 1,00 J por 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

45 En un aspecto adicional de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por un índice de fluidez (MI) de 0,3 a 2,0 dg/min. El otro aspecto, el MI es de 0,5 a 1,5 dg/min, y en otro aspecto más, el MI es de 0,8 a 1,3 dg/min.

En un aspecto adicional de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por una densidad de 0,94 a 0,91 g/cm³. El otro aspecto más, la densidad es de 0,935 a 0,915 g/cm³, y en otro aspecto, la densidad es de 0,925 a 0,915 g/cm³.

50 En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por un parámetro CY-a de 0,45 a 0,70. En otro aspecto más, el parámetro CY-a es de 0,50 a 0,65, and En otro aspecto, el parámetro CY-a es de 0,53 a 0,62.

55 En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por un índice de polidispersidad (M_w/M_n) de 2 a 6. En otro aspecto más, el índice de polidispersidad (M_w/M_n) es de 2,2 a 5,0, y en otro aspecto, el índice de polidispersidad (M_w/M_n) es de 2,6 a 4,0.

En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por una relación HLMI/MI de 16,5 a 25. En otro aspecto más, la relación HLMI/MI ratio es de 17 a 24, y en otro aspecto, la relación HLMI/MI es de 17,5 a 23.

En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por una resistencia al desgarre Elmendorf MD mayor que 150 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada. En otro aspecto más, la resistencia al desgarre Elmendorf MD es mayor que 200 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada, y en otro aspecto, la resistencia al desgarre Elmendorf MD es mayor que 250 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

5 En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por una resistencia al desgarre Elmendorf TD mayor que 350 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada. En otro aspecto más, la resistencia al desgarre Elmendorf TD es mayor que 380 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada, y en otro aspecto, la resistencia al desgarre Elmendorf TD es mayor que 450 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

10 En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por una turbidez de película menor que 25% para 25,4 μm (1 mil) de película soplada. En otro aspecto más, la turbidez de película es menor que 15% para 25,4 μm (1 mil) de película soplada, y en otro aspecto, la turbidez de película es menor que 10% para 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

15 En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por una resistencia al impacto con dardo mayor que 600 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada. En otro aspecto más, la resistencia al impacto con dardo es mayor que 800 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada, y en otro aspecto, la resistencia al impacto con dardo es mayor que 1200 g para 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

20 En otro aspecto más de esta invención, el polímero de esta invención se caracteriza por una resistencia al impacto Spencer mayor que 0,7 J para 25,4 μm (1 mil) de película soplada. En otro aspecto más, la resistencia al impacto Spencer es mayor que 0,9 J para 25,4 μm (1 mil) de película soplada, y en otro aspecto, la resistencia al impacto Spencer es mayor que 1,00 J para 25,4 μm (1 mil) de película soplada.

Definiciones

25 Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En el grado en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado en la presente memoria por referencia esté en conflicto con la definición o uso proporcionados en la presente memoria, controla la definición o uso proporcionados en la presente memoria.

El término "polímero" se usa en la presente memoria para indicar homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otros comonómeros olefinicos. Polímero también se usa en la presente memoria para indicar homopolímeros y copolímeros de cualesquiera otros monómeros polimerizables descritos en la presente memoria.

30 El término "cocatalizador" se usa de manera general en la presente memoria, para referirse a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición de catalizador, pero también se refiere a los componentes opcionales de la composición de catalizador que incluyen, pero no se limitan a aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organocinc o compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria. El término cocatalizador puede ser usado con respecto a la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual puede operar el compuesto. En un aspecto, el termino cocatalizador se usa para distinguir este componente de la composición de catalizador del primer y segundo compuestos metalocenos.

35 El término mezcla de "precontacto" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes del catalizador que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla sea usada para formar una segunda mezcla o mezcla de "postcontacto" de componentes del catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla de precontacto describe una mezcla de compuesto metaloceno (primero, segundo o ambos), monómero olefinico y compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el óxido sólido químicamente tratado y opcionalmente compuesto de organoaluminio adicional. Por lo tanto, "precontacto", describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla de postcontacto. Por consiguiente, esta invención puede ocasionalmente, distinguir entre un componente usado para preparar la mezcla de precontacto y ese componente después que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible para el compuesto de organoaluminio de precontacto, una vez que se ha puesto en contacto con el metaloceno y el monómero olefinico, haber reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto, usado para preparar la mezcla de precontacto. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio de precontacto, se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla de precontacto.

40 De manera similar, la expresión mezcla de "postcontacto", se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes del catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y uno de cuyos constituyentes es la primera mezcla o mezcla de "precontacto" de componentes del catalizador que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, la expresión mezcla de "postcontacto" se usa en la presente memoria para describir la mezcla del primer compuesto metaloceno, primer compuesto metaloceno, monómero olefinico, compuesto de organoaluminio y óxido sólido químicamente tratado, formada

poniendo en contacto la mezcla de precontacto con una parte de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para constituir la mezcla de postcontacto. En general, el componente adicional añadido para constituir la mezcla de postcontacto es el óxido sólido químicamente tratado, y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio, el mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla de precontacto, como se describe en la presente memoria. Por consiguiente, esta invención ocasionalmente también puede distinguir entre un componente usado para preparar la mezcla de postcontacto y ese componente después de haber preparado la mezcla.

El término metaloceno, como se usa en la presente memoria, describe un compuesto que comprende dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula. Por lo tanto, los metalocenos de esta invención son compuestos bis(ligando tipo η^5 -ciclopentadienilo), en donde las partes de η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares, que incluyen derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto, la descripción "derivados sustituidos del mismo", 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, y similares. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente como el "catalizador", en la misma forma que el término "cocatalizador" se usa en la presente memoria para referirse al compuesto de organoaluminio. A menos que se especifique de otro modo, se usan las siguientes abreviaturas: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo; y Flu para fluorenilo.

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

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

Las expresiones óxido sólido químicamente tratado, activador-soporte de óxido sólido, activador-soporte ácido, activador-soporte, compuesto de óxido sólido tratado, o simplemente activador, y similares, se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que presenta comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted, y que se ha tratado con un componente atractor de electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente atractor de electrones típicamente es un compuesto fuente de anión atractor de electrones. Por lo tanto, el compuesto de óxido sólido químicamente tratado comprende el producto calcinado del contacto de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión atractor de electrones. Típicamente, el óxido sólido químicamente tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos soporte o activador-soporte no se usan para implicar que estos componentes son inertes, y este componente no debería considerarse como un componente inerte de la composición de catalizador.

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

Las publicaciones descritas antes y a lo largo del texto, se proporcionan solamente por su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe considerarse como una admisión de que los autores de la invención no tienen derecho a preceder dicha descripción en virtud de la invención previa.

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

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no deben considerarse de ninguna forma como limitaciones que se imponen al alcance de los mismos. Al contrario, debe entenderse claramente que se puede recurrir a varios otros aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de la misma, los cuales, después de leer la descripción en la presente memoria, pueden darse a entender al experto en la técnica, sin salirse del alcance de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Procedimientos de ensayo generales

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

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

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

10 Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron en un cromatógrafo de gel permeable Waters 150 CV con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/min a una temperatura de 140°C. Se usó 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) en una concentración de 1,0 gramos por litro como estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 220 ml con una concentración de polímero nominal de 0,3 gramos/litro a temperatura ambiente. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 160-170°C durante 20 horas con agitación suave ocasional. La columna era dos columnas Waters HT-6E (7,8 mm×300 mm). Las columnas se calibraron con un patrón de polietileno ancho lineal (Phillips Marlex.RTM. BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

20 Todas las muestras de película soplada se hicieron en una línea de película soplada a escala de laboratorio usando condiciones típicas de (LLDPE) de baja densidad lineal, como sigue: 100 mm (4 pulgadas) de diámetro de boquilla, 1,5 mm (0,060 pulgadas) de abertura de boquilla, 37,5 mm (1,5 pulgadas) de diámetro de extrusora de tornillo único equipada con un tornillo de barrera con una sección de mezclado Maddock al final (L/D=24, relación de compresión 2,2:1), velocidad del tornillo, 115 RPM [velocidad de salida 27 kg/h (60 lb/h)], relación de soplado (BUR) 2,5:1, burbuja "de sopladura" con una "altura de línea de enfriamiento" (ALE) entre 20-28 cm (8-11 pulgadas), 190°C (375°F) de ajuste de temperatura de barril y boquilla y 25 micrómetros (1 mil) de espesor de película. Se llevó a cabo enfriamiento con un anillo de aire Dual Lip usando aire ambiente (laboratorio) a 25°C (75-80°F). Estas condiciones de procesamiento particulares, se eligieron puesto que las propiedades de película así obtenidas, son típicamente representativas de las obtenidas de condiciones de soplado de película a escala comercial, más grande.

25 La turbidez (%) se midió de acuerdo con los procedimientos especificados en la norma ASTM D 1003-97, usando un instrumento Haze Gard Plus™ (Modelo 4725) hecho por la empresa BYK-Gardner® Company.

30 La resistencia al impacto con dardo se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1709 (método A). La resistencia al impacto con péndulo (conocido más habitualmente como impacto Spencer) se midió de acuerdo con la norma ASTM D-3420. Sin embargo, se usó una cabeza de péndulo especial (más dura), que se fabricó en el laboratorio, para estas muestras ya que no fallaban con el péndulo estándar usando el peso de péndulo máximo.

Las resistencias al desgarre Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD) se midieron en un dispositivo de ensayo de desgarre Testing Machines Inc. (Modelo 83-11-00) de acuerdo con la norma ASTM D-1922.

35 Las caracterizaciones reológicas del fundido se llevaron a cabo como sigue. Las mediciones de cizalla oscilatoria de tensión pequeña (10%) se llevaron a cabo en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. usando geometría de platos paralelos. Todos los ensayos reológicos se llevaron a cabo a 190°C. Después, los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a frecuencia (ω) se ajustaron a una curva usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado, para obtener la viscosidad a cizalladura cero - η_0 , tiempo de relajación viscoso - τ_η , y el parámetro de anchura - a . El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es como sigue:

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

en donde :

- 45 $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad de cizalladura compleja;
 η_0 = viscosidad a cizalladura cero
 τ_η = tiempo de relajación viscoso
 a = parámetro de "anchura"
 n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada a 2/11; y
 ω = frecuencia angular de la deformación de cizalladura oscilatoria.

50 Se pueden encontrar detalles de la importancia e interpretación del modelo de CY y parámetros derivados 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*, Volumen 1, *Fluid Mechanics*, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987); cada uno de los cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. El parámetro "a" de CY se da en las tablas para las resinas descritas en la presente memoria.

Se usó un "instrumento de distribución de tamaño de poros Autosorb-6 Nitrogen de Quantachrome" para determinar la superficie específica ("superficie específica") y el volumen de poros específico ("volumen de poros"). Este instrumento se adquirió en Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

Ejemplo 2

5 Preparación de un activador-soporte de sílice-alúmina fluorada

La sílice-alúmina usada para preparar el activador-soporte ácido de sílice-alúmina fluorada en este ejemplo se obtuvo de W.R. Grace como Grade MS13-110, que contenía 13% de alúmina, con un volumen de poros de 1,2 cc/g y una superficie específica de 400 m²/g. Este material se fluoró por impregnación hasta humectación incipiente con una solución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar 10% en peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado después se secó en un horno con vacío durante 8 horas a 100°C. Las muestras de sílice-alúmina fluorada obtenidas de esta forma después se calcinaron como sigue. Se pusieron 10 g de la alúmina en un tubo de cuarzo de 4,44 cm (1,75 pulgadas) provisto de un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras la sílice era soportada sobre el disco, se sopló aire seco a través del disco a una velocidad lineal de 45,31 a 50,98 l/h (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se usó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a la velocidad de 400°C por hora a una temperatura final de 450°C. A esta temperatura, se dejó fluidizar la sílice-alúmina durante 3 horas en el aire seco. Después, se recogió la sílice-alúmina y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Ejemplo 3

Preparaciones generales y específicas de los metalocenos

20 Métodos generales

Los métodos de preparación generales para formar los primeros compuestos metalocenos y los segundos compuestos metalocenos se pueden encontrar en diferentes referencias, incluyendo: las patentes de EE.UU. n° 4.939.217; 5.191.132; 5.210.352; 5.347.026; 5.399.636; 5.401.817; 5.420.320; 5.436.305; 5.451.649; 5.496.781; 5.498.581; 5.541.272; 5.554.795; 5.563.284; 5.565.592; 5.571.880; 5.594.078; 5.631.203; 5.631.335; 5.654.454; 5.668.230; 5.705.579; 6.509.427; 5.705.579; y 6.509.427; y en Köppl, A. Alt, H. G. *J Mol. Catal A*. 2001, 165, 23-32; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S., *The Chemical Society of Japan*, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G., *J. Organomet. Chem.* 1998, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M., *J. Organomet. Chem.* 1998, 568, 87-112; *Journal of Organometallic Chemistry*, 1996, 522, 39-54; y Wailles, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; New York, 1974; y Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; New York, 1986.

Preparaciones específicas

Todas las manipulaciones que implican reactivos y materiales sensibles al aire se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno usando técnicas de línea de Schlenk o caja seca. El THF se destiló sobre potasio. El éter dietílico anhidro, cloruro de metileno, pentano y tolueno se obtuvieron de Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes se desgasificaron y almacenaron en atmósfera de nitrógeno. El cloruro de circonio(IV) (99,5%) y n-butil-litio se adquirieron en Aldrich y se usaron como se recibieron. Los productos se analizaron por RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, con referencia respecto al pico residual de CHCl₃ a 7,24 ppm) o RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, con referencia respecto al pico residual de CDCl₃ a 77,00 ppm).

Preparación de *rac*-C₃H₆(Ind)₂ZrCl₂ (E)

40 a. Síntesis de 1,3-bis(3-indenil)propano. Se mezcló indeno de calidad técnica (pureza de 92% por GC) (200 ml) con 1 litro de THF seco en atmósfera de nitrógeno. La solución se enfrió con hielo seco y se añadió n-BuLi (640 ml, 2,5 M en hexanos, 1,6 moles) a lo largo de un periodo de 45 minutos. Se retiró el baño de hielo seco permitiendo que la mezcla se calentara con agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. La solución roja resultante se añadió gradualmente a 1,3-dibromopropano (75 ml, 0,74 moles) en 100 ml de THF seco a 0°C a lo largo de un periodo de 45 minutos, y la mezcla resultante se agitó durante 14 horas a temperatura ambiente. La solución final resultante se enfrió por debajo de 5°C y se mantuvo por debajo de 6°C añadiendo 600 ml de solución acuosa de HCl 3 M. Después de retirar el baño de hielo, la mezcla amarilla se agitó durante 1 hora. Esta mezcla se extrajo con 200 ml de éter dietílico, y la capa orgánica resultante se lavó con 3 x 300 ml de agua y 100 ml de salmuera y después se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró. Al separar el disolvente a vacío empezó a formarse un sólido blanco. La mezcla se enfrió a -15°C en un congelador durante la noche. Se rompió el sólido, se separó por filtración y se lavó con metanol frío. Después de secar al aire y romper de nuevo y secado adicional, se obtuvo un sólido ligeramente amarillo (167,3 g, 83% de rendimiento). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,53 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 7,43 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 7,36 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 7,26 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 6,31 (s ancho, 2H), 3,39 (d, J = 1,8 Hz, 4H), 2,65-2,80 (dt, J = 7,2 Hz, 1,2 Hz, 4H), 2,17 (quin, J = 7,2 Hz, 2H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 145,5, 144,5, 144,2, 127,9, 126,0, 124,5, 123,7, 118,9, 37,7, 27,6, 26,2.

b. Síntesis de *rac*-C₃H₆(Ind)₂ZrCl₂. El ligando 1,3-bis(indenil)propano (10,88 g, 40 mmol) se disolvió en 400 ml de

THF seco y se enfrió a -78°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió gota a gota una parte de $n\text{-BuLi}$ (33,6 ml, 2,5 M en hexanos, 84 mmol) a lo largo de 30 min a la solución. La mezcla resultante se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas adicionales, dando una solución rojo-marrón. En un matraz separado enfriado a -78°C y que contenía ZrCl_4 (9,8 g, 42 mmol) se añadieron 20 ml de pentano seguido de la adición lenta de 410 ml de THF, dando lugar a una suspensión blanca. Después de calentar a temperatura ambiente y de agitación durante 2 horas adicionales, la suspensión se disolvió completamente para proporcionar una solución incolora, transparente. Ambas soluciones se añadieron simultáneamente mediante cánula, a lo largo de 4 horas a un tercer matraz que contenía 50 ml de THF rápidamente agitado a temperatura ambiente. Después de completarse la adición, la solución se agitó durante la noche a temperatura ambiente, dando lugar a una solución naranja. La separación del solvente dio un sólido naranja (un producto bruto). De acuerdo con el espectro de RMN ^1H del producto bruto, la relación de isómero racémico a isómero meso es 10 a 1. Se añadió tolueno (800 ml) al producto bruto para dar un sólido amarillo y una solución amarillo naranja. El sólido se separó por centrifugación. Después de reducir el volumen del filtrado a 250 ml, se añadió pentano lentamente hasta que la solución empezó a volverse turbia. La mezcla se almacenó a -15°C . El isómero racémico amarillo cristalizó en la mezcla a -15°C . Las dos primeras cosechas combinadas dieron 5,8 g (33,5% de rendimiento) del producto del título. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,64 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,58 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,29-7,34 (m, 2H), 7,14-7,20 (m, 2H), 6,20 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 6,08 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 3,06-3,16 (m, 2H), 2,86-2,97 (m, 2H), 2,36-2,45 (m, 2H); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 127,6, 126,8, 126,5, 126,2, 125,4, 122,9, 122,4, 114,8, 105,8, 30,3, 25,4.

Preparación de $\text{rac-C}_4\text{H}_8(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (G)

a. Síntesis de 1,4-bis(3-indenil)butano. Se mezcló indeno de calidad técnica (pureza de 92% por GC) (54,4 ml) con 720 ml de THF seco en atmósfera de nitrógeno. La solución se enfrió con hielo seco y se añadió gota a gota $n\text{-BuLi}$ (184 ml, 2,5 M en hexanos, 0,46 moles). Se retiró el baño de hielo seco permitiendo que la mezcla se calentara con agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. La solución roja resultante se añadió gota a gota a 1,3-dibromobutano (43,2 g, 0,2 moles) en 80 ml de THF seco a 0°C . La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La solución final resultante se inactivó con HCl al 5% en peso en baño de hielo. La mezcla anterior se extrajo con éter dietílico. La capa orgánica resultante se lavó agua y después se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró. La separación del disolvente dio un sólido amarillo pálido. El sólido se lavó con pentano caliente para dar el producto en forma de un sólido amarillo pálido. El sólido se lavó con pentano caliente para dar el producto en forma de un sólido amarillo pálido (45 g, 78,7% de rendimiento). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,49 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,36 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,29 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,19 (dt, $J = 7,3$ Hz, 1,4 Hz, 2H), 6,20 (quin, $J = 1,9$ Hz, 2H), 3,31 (q, $J = 1,9$ Hz, 4H), 2,66-2,56 (m, 4H), 1,85-1,78 (m, 4H); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 145,5, 144,5, 144,4, 127,7, 125,9, 124,4, 123,7, 118,9, 37,6, 27,9, 27,6 (Lista de picos interpolada).

b. Síntesis de $\text{rac-C}_4\text{H}_8(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. El ligando 1,4-bis(3-indenil)butano (6,66 g, 23,2 mmol) se disolvió en 250 ml de THF seco y se enfrió a -78°C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió gota a gota una parte de $n\text{-BuLi}$ (19,5 ml, 2,5 M en hexanos, 48,7 mmol) a la solución del ligando. La mezcla resultante se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 3,5 horas adicionales. En un matraz separado enfriado a -78°C y que contenía ZrCl_4 (5,7 g, 24,5 mmol) se añadieron 15 ml de pentano seguido de la adición lenta de 225 ml de THF, dando lugar a una suspensión blanca. Después de calentar a temperatura ambiente y de agitación durante 3 horas adicionales, la suspensión se disolvió completamente para proporcionar una solución incolora, transparente. Ambas soluciones se añadieron simultáneamente mediante cánula, a lo largo de 4 horas a un tercer matraz que contenía 40 ml de THF rápidamente agitado a temperatura ambiente. Después de completarse la adición, la solución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La separación del solvente dio un sólido naranja-amarillo (un producto bruto). Se añadió tolueno (700 ml) al producto bruto para dar un sólido amarillento y una solución amarilla. El sólido se separó por centrifugación. Después de reducir el volumen del filtrado a 250 ml, se añadió pentano lentamente hasta que la solución empezó a volverse turbia. La mezcla se almacenó de -10 a -15°C . El isómero racémico amarillo cristalizó a partir de la mezcla. Las dos primeras cosechas combinadas dieron 2,18 g (21% de rendimiento) del producto del título, RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,69 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,52 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,31 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,21 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 6,59 (d, $J = 3,3$ Hz, 2H), 5,55 (d, $J = 3,3$ Hz, 2H), 3,35-3,20 (dd, $J = 16,1$ Hz, 10,5 Hz, 2H), 3,17-3,05 (dd, $J = 16,4$ Hz, 5,6 Hz, 2H), 2,33-2,18 (m, 2H), 2,13-1,97 (m, 2H); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 128,4, 126,7, 125,8, 125,3, 122,7, 121,3, 118,0, 103,3, 27,6, 26,7.

$\text{Rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ (D), $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ (C),

$\text{meso-C}_3\text{H}_6(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (F), $(\eta^5\text{-3-Me,1-n-BuC}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$ (H),

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) y $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{n}}\text{Bu})_2\text{HfCl}_2$ (I) se adquirieron en Boulder Scientific y se usaron como se recibieron.

El dicloruro de metil-3-butenilmetiliden($\eta^5\text{-ciclopentadienil}$)($\eta^5\text{-9-fluorenil}$)circonio (B) se preparó como se describe en el documento US 5.498.581.

Ejemplo 4

Preparación de soluciones de metalocenos y alimentaciones del premezclador (*Precontactor*):

Las soluciones de metalocenos y alimentaciones del premezclador se prepararon como se describe a continuación

usando los métodos A, B, C, D o E como se detalla en la presente memoria. Las cantidades de los metalocenos, disolventes, compuestos de organoaluminio y 1-hexeno (cuando sea adecuado) se indican en la tabla 1, junto con el número de ejemplo asociado con cada uno de los experimentos mostrados.

5 Método A. Se disolvió la cantidad adecuada de metaloceno en disolvente desgasificado, seco, en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. La solución se transfirió a un recipiente de acero y se diluyó con isobutano para dar un total de 18,1 kg (40 libras). Esta solución se alimentó al premezclador.

10 Método B. Se disolvió la cantidad adecuada de metaloceno en disolvente desgasificado, seco, en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. En algunos casos también se añadió 1-hexeno como se indica en la tabla 1. Mientras se agitaba a temperatura ambiente, se añadió trietilaluminio al 93% en peso (solo) (cantidad indicada en la tabla 1). La solución se agitó durante 30 a 60 min y después se diluyó con disolvente adicional. La solución se transfirió a un recipiente de acero y se diluyó con isobutano para dar un total de 18,1 kg (40 libras). Esta solución se alimentó al premezclador.

15 Método C. Se disolvieron las cantidades adecuadas de metalocenos en disolvente desgasificado, seco, en atmósfera de nitrógeno. Esta solución se transfirió a un recipiente de acero y se diluyó con isobutano para dar un total de 18,1 kg (40 libras). Esta solución se alimentó al premezclador.

Método D. Se añadieron 150 ml de tolueno al matraz que contenía las cantidades adecuadas de metalocenos seguido de la adición de TEA (trietilaluminio) y 1-hexeno a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, después se cargó en un recipiente de acero. Después, se añadió el resto del tolueno y el contenido se diluyó con isobutano hasta un total de 18,1 kg (40 libras). Esta solución se alimentó al premezclador.

20 Método E. Solución A: Se suspendió *rac*-C₃H₆(Ind)₂ZrCl₂ (E) en 1-hexeno, se añadió TEA a la suspensión seguido de la adición de algo de heptano (250-500 g) a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a 50-55°C durante la noche, y después se enfrió a temperatura ambiente. Solución B: Se disolvió (n-BuCp)₂ZrCl₂ (A) en heptano (aproximadamente 500 g) seguido de adición de TEA, la mezcla se agitó durante varias horas. Las soluciones A y B se premezclaron, después se cargaron en un recipiente de acero seguido de la adición del resto de heptano.
25 Finalmente, el contenido se diluyó hasta un total de 18,1 kg (40 libras) con isobutano.

Alimentaciones del premezclador. Las relaciones de alimentación del catalizador y cocatalizador al premezclador se muestran en la tabla 2.

ES 2 563 165 T3

Tabla 1. Resumen de pretratamientos del catalizador

Tabla n°	Ejemplo n°	Método de Solución	Tipo de metaloceno	Cantidad de metaloceno (g)	TEA (93%) Cantidad (g)	1-Hexeno Cantidad (g)	Tipo de disolvente	Disolvente (g)
3	6.1	A	A	1,1	0	0	Tolueno	584,2
3	6.2	B	A	1,009	25,0	0	Heptano	1196,4
3	6.3 ^a	A	A	0,256	0		Tolueno	384,0
4	7.1	A	A	0,516	0	0	Heptano	561
		B	B	4,0	34,0	92,0	Heptano	2195
4	7.2	A	A	0,516	0	0	Heptano	561
		B	B	4	34,0	92,0	Heptano	2195
5	8.1	B	C	1,0	28,4	0	Tolueno	2790
		A	A	1,026	0	0	Tolueno	833,9
5	8.2	B	C	1,0	28,4	0	Tolueno	2790
		A	A	1,07	0	0	Tolueno	697,6
5	8.3	B	D	1,00		0	Tolueno	2792
		A	A	1,07	29,0	0	Tolueno	697,6
6	9.1	D	G	0,497	12,5	137	Tolueno	3049,6
		A	A	1,14	0	0	Tolueno	544,7
6	9.2	D	G	0,497	12,5	137	Tolueno	3049,6
		A	A	1,14	0	0	Tolueno	544,7
6	9.3	D	E	0,25	12,5	113	Tolueno	2999,2
		A	A	1,1	0	0	Tolueno	584,2
6	9.4	D	E	0,57	12,5	123	Tolueno	3092
		A	A	1,1	0	0	Tolueno	584,2
6	9.5	D	E	0,57	12,5	123	Tolueno	3092
		A	A	1,1	0	0	Tolueno	561,0
6	9.6	D	E	0,57	12,5	123	Tolueno	3092
		A	A	1,1	0	0	Tolueno	561,0
6	9.7	E	E/A	1,0/0,937	21,3	112	heptano	2222
6	9.8	E	E/A	1,0/0,936	21,3	193,5	heptano	2883,6
6	9.9	E	E/A	2,0/0,93	38,1	366	heptano	3001,9
6	9.10	A	A	1,00	0		Heptano	2278
		B	F	1,017	26,3	40,3	Heptano	2137
6	9.11	A	A	1,0	0	0	Heptano	635
		B	F	1,017	26,3	40,3	Heptano	2137
6	9.12	A	A	1,0	0	0	Heptano	635
		B	F	1,017	26,3	40,3	Heptano	2137
6	9.13	A	A	1,0	0	0	Heptano	635
		B	F	1,017	26,3	40,3	Heptano	2137
6	9.14	A	A	1,0	0	0	Heptano	635
		B	F	1,017	26,3	40,3	Heptano	2137
7	10.1	C	A/H	0,40, 1,20	0	0	Heptano	262
7	10.2	C	A/H	0,25, 0,50	0	0	Hexeno	1419
7	10.3	C	A/H	0,25, 0,50	0	0	Hexeno	1009
7	10.4	C	A/H	0,50, 1,0	0	0	Hexeno	1163
7	10.5	C	A/H	0,40,1,20	0	0	Heptano	262
8	11.1	A	A	0,50	0	0	Heptano	320
		A	I	0,505	0	0	Heptano	929
8	11.2	A	A	0,50	0	0	Heptano	320
		A	I	0,505	0	0	Heptano	929

^aEste recipiente se diluyó a 18,1 kg (40 libras) usando 1-hexeno en lugar de isobutano.

Tabla 2. Alimentaciones del premezclador

Número de resina	Solución 1 de metaloceno premezclador kg/h (lb/h)	Solución 2 de metaloceno premezclador kg/h (lb/h)	Alimentación de hexano premezclador kg/h (lb/h)	Alimentación de TEA al 0,1% premezclador kg/h (lb/h)	Alimentación de isobutano premezclador kg/h (lb/h)	Volumen del premezclador (litros)
Tabla 3						
6.1	0,1 (0,21)	Ninguna	0	0,32 (0,71)	1,16 (2,58)	0,5
6.2	0,12 (0,26)	Ninguna	0	0,32 (0,71)	1,04 (2,32)	0,5
6.3	0,25 (0,55)	Ninguna	0	0,27 (0,61)	1,23 (2,73)	0,5
Tabla 4						
7.1	0,14 (0,32)	0,11 (0,24)	0	0,34 (0,75)	0,84 (1,86)	0,5
7.2	0,139 (0,31)	0,19 (0,43)	0	0,38 (0,85)	0,78 (1,73)	0,5
Tabla 5						
8.1	0,09 (0,2)	0,24 (0,53)	0	0,36 (0,79)	1,67 (3,72)	0,5
8.2	0,1 (0,21)	0,185 (0,41)	0	0,27 (0,59)	1,71 (3,79)	0,5
8.3	0,15 (0,33)	0,185 (0,41)	0	0,275 (0,61)	1,17 (2,61)	0,5
Tabla 6						
9.1	0,099 (0,22)	0,19 (0,43)	0	0,32 (0,71)	1,165 (2,59)	0,5
9.2	0,099 (0,22)	0,16 (0,35)	0	0,31 (0,69)	1,17 (2,6)	0,5
9.3	0,34 (0,76)	0,08 (0,18)	0	0,28 (0,63)	1,2 (2,67)	0,5
9.4	0,37 (0,82)	0,08 (0,16)	0	0,27 (0,62)	1,22 (2,72)	0,5
9.5	0,18 (0,39)	0,02 (0,10)	0	0,27 (0,62)	1,21 (2,68)	0,5
9.6	0,18 (0,39)	0,02 (0,10)	0	0,27 (0,62)	1,21 (2,68)	0,5
9.7	0,185 (0,41)	^a	0	0,31 (0,68)	0,87 (1,94)	0,5
9.8	0,14 (0,32)	^a	0	0,27 (0,62)	0,9 (2)	0,5
9.9	0,21 (0,45)	^a	0	0,3 (0,67)	0,88 (1,96)	0,5
9.10	0,1 (0,21)	0,09 (0,19)	0	0,45 (1,01)	0,9 (2)	0,5
9.11	0,08 (0,17)	0,18 (0,39)	0	0,45 (1)	0,91 (2,02)	0,5
9.12	0,15 (0,33)	0,02 (0,10)	0	0,44 (0,99)	0,89 (1,99)	0,5
9.13	0,17 (0,37)	0,05 (0,11)	0	0,45 (1,01)	0,9 (2)	0,5
9.14	0,13 (0,29)	0,02 (0,10)	0	0,45 (1)	0,9 (2)	0,5
Tabla 7						
10.1	0,22 (0,48)	^a	0	0,43 (0,95)	0,72 (1,59)	0,5
10.2	0,22 (0,48)	^a	0	0,22 (0,49)	2,22 (4,94)	2
10.3	0,39 (0,86)	^a	0	0,22 (0,48)	2,08 (4,63)	2
10.4	0,14 (0,32)	^a	0	0,23 (0,51)	2,23 (4,95)	2
10.5	0,17 (0,27)	^a	0	0,44 (0,98)	0,72 (1,59)	0,5
Tabla 8						
11.1	0,09 (0,2)	0,22 (0,48)	0	0,31 (0,69)	0,64 (1,43)	0,5
11.2	0,1 (0,21)	0,31 (0,68)	0	0,34 (0,75)	0,62 (1,37)	0,5

^aEn los ejemplos donde solo se cita una alimentación de metaloceno, los metalocenos se alimentaron en una solución premezclada.

Ejemplo 5

5 Descripción de un experimento de polimerización típico

Se prepararon copolímeros de etileno en un procedimiento de formación de partículas continuo (también conocido como procedimiento en suspensión), poniendo en contacto el catalizador de la presente invención con etileno y comonomero 1- hexeno. El medio de polimerización y la temperatura de polimerización se seleccionan de modo que el copolímero se produce en forma de partículas sólidas y se recupera en esta forma. Los detalles de la reacción de polimerización general, son como siguen.

10

Se usó como el monómero etileno que se secó sobre alúmina activada. El isobutano que se había desgasificado por fraccionamiento y secado sobre alúmina activada, se usó como el diluyente.

15

El reactor de polimerización era un bucle de tubería de 15,2 cm de diámetro lleno de líquido, que tiene un volumen de 87 litros (23 galones) o 102 litros (27 galones). La sílice-alúmina fluorada, la solución de trietilaluminio al 0,1% en peso en isobutano, la solución de metaloceno o las soluciones preparadas como antes, y una porción del diluyente total de isobutano, se alimentaron todos al reactor a través de un recipiente de precontacto (0,5 o 2,0 litros), donde los tres ingredientes se ponen en contacto entre sí a temperatura ambiente durante 10 a 30 minutos, antes de entrar a la zona de reacción. El premezclador consiste en un reactor agitado de Autoclave Engineers Magnadrive, con un volumen de 0,5 o 2,0 litros, como se indica en las tablas a continuación, el cual alimentaba directamente al reactor de bucle. El óxido sólido químicamente tratado (CTSO), se añadió al premezclador a través de un alimentador con

20

válvula de retención circulante de 0,35 cc, usando un flujo pequeño de isobutano, como se indicó anteriormente. Se añadió ocasionalmente algo de hidrógeno al reactor para regular el peso molecular del producto polímero. La presión del reactor era 4 Mpa (580 psi). La temperatura del reactor se varió en un intervalo desde 65°C a 110°C, como se indica. El reactor de polimerización se operó para tener un tiempo de permanencia de 1,25 horas. En condiciones de estado de equilibrio la velocidad de alimentación total de isobutano era 46 litros por hora, la velocidad de alimentación de etileno era 13,61 kg/h (30 libras/h), y la velocidad de alimentación de 1-hexeno se varió para controlar la densidad del producto polímero. La concentración de etileno en el diluyente era de 14 a 20% en moles. Las concentraciones de catalizadores en el reactor son tales, que el contenido del sistema CTSO, típicamente varía de 0,001 a 1 por ciento en peso, basado en el peso del contenido del reactor. Se retiró el polímero del reactor a la velocidad de 11,34 kg/h (25 libras por hora) y se recuperó en una cámara de evaporación. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero en atmósfera de nitrógeno de 60°C a 80°C.

Para prevenir la acumulación estática en el reactor, se añadió típicamente, una pequeña cantidad (<5 ppm respecto al diluyente), de un agente antiestático comercial vendido como Stadis 450.

Ejemplo 6

15 Polimerización de etileno usando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$

Se llevaron a cabo experimentos de polimerización usando el metalloceno solo, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A), sílice-alúmina fluorada, y trietilaluminio, usando los métodos descritos en la presente memoria y en las tablas 3A y 3B. En estos ejemplos solo se usaron CTSO fluorado y TEA. Véase la tabla 1 para la preparación de la solución de metalloceno, tabla 2 para las alimentaciones de catalizadores al premezclador, y tabla 3A para las condiciones del reactor.

La tabla 3B proporciona las propiedades de resina y película para el polietileno preparado usando el catalizador de un solo metalloceno que comprende $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) como se muestra. Debido a que el compuesto de metalloceno $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) se usa como un primer metalloceno en muchos de los ejemplos proporcionados en la presente memoria, estos datos proporcionan un valor base o control con el cual comprar las composiciones de catalizadores de metallocenos dobles.

Ejemplo 7

Polimerización de etileno usando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ y un metalloceno con puente estrecho

Se llevaron a cabo experimentos de polimerización usando el primer metalloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A), y el segundo metalloceno de puente estrecho, dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)circonio (B), mostrados en las tablas 4A y 4B, sílice-alúmina fluorada y trietilaluminio, usando los métodos descritos en la presente memoria. Véase la tabla 1, para la preparación de solución de metalloceno y la tabla 2 para alimentaciones de catalizadores al premezclador.

La tabla 4A ilustra condiciones de polimerización y del reactor típicas para el polietileno preparado usando un catalizador de metalloceno doble que comprende los compuestos A + B como se muestra, mientras que la tabla 4B proporciona las propiedades de resina y película para el polietileno preparado usando el catalizador de metalloceno doble que comprende los compuestos A + B. Por lo tanto, cuando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ se combina con un metalloceno que tiene un puente estrecho de un solo átomo de carbono, la resina resultante se caracteriza por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, pero disminuye también sustancialmente el desgarre MD.

Ejemplo 8

40 Polimerización de etileno usando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ y un metalloceno con puente estrecho con un grupo SiMe_2

Se llevaron a cabo experimentos de polimerización usando el primer metalloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A), el segundo metalloceno, el compuesto C o D como se muestra en las tablas 5A y 5B, sílice-alúmina fluorada, y trietilaluminio usando los métodos descritos en la presente memoria. Véase la tabla 1, para la preparación de solución de metalloceno y la tabla 2 para alimentaciones de catalizadores al premezclador.

45 La tabla 5A ilustra condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metalloceno doble que comprende los compuestos A + C o A + D, como se muestra, mientras que la tabla 5B proporciona las propiedades de resina y película para el polietileno preparado usando el catalizador de metalloceno doble que comprende los compuestos A + C o A + D. Por lo tanto, cuando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) se combina con un metalloceno con puente estrecho, específicamente un metalloceno con puente de un solo átomo de silicio, la resina resultante se caracteriza por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, pero disminuye también sustancialmente el desgarre MD.

Ejemplo 9

Polimerización de etileno usando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ y un metalloceno con puente holgado

Se llevaron a cabo experimentos de polimerización usando el primer metaloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A), el segundo metaloceno con puente holgado, el compuesto E, F o G como se muestra en las tablas 6A y 6B, sílice-alúmina fluorada, y trietilaluminio, usando los métodos descritos en la presente memoria. Véase la tabla 1, para la preparación de solución de metaloceno y la tabla 2 para alimentaciones de catalizadores al premezclador.

- 5 La tabla 6A ilustra condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + E, A + F, o A + G, como se muestra, mientras que la tabla 6B proporciona las propiedades de resina y película para el polietileno preparado usando el catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + E, A + F, o A + G. Por lo tanto, cuando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) se combina con un metaloceno con puente holgado, específicamente un metaloceno con puente de 3 o 4 átomos de carbono, la resina resultante se caracteriza por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, sin disminuir el desgarre MD, y con disminución general de la turbidez.

- 15 Este ejemplo ayuda a demostrar, entre otras cosas, que en las condiciones prácticas de un reactor de bucle, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) por sí mismo proporciona polímero que tiene un MI demasiado alto para dar resistencia en estado fundido adecuada para el soplado de película. Además, dado el alto MI y la estrecha distribución de pesos moleculares, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) proporciona un polímero con demasiada turbidez para muchas aplicaciones de película de LLDPE. La adición del segundo metaloceno que produce polímero de peso molecular mayor, proporciona un polímero con menor MI, y por lo tanto mayor resistencia en estado fundido para el soplado de película, sin sacrificar propiedades de película del polímero útiles tales como el desgarre MD.

Ejemplo 10

- 20 Polimerización de etileno usando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ y un metaloceno de circonio con mayor sustitución $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{BuMe})_2\text{ZrCl}_2$ (H)

Se llevaron a cabo experimentos de polimerización usando el primer metaloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A), el segundo metaloceno con mayor sustitución, el compuesto $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^n\text{BuMe})_2\text{ZrCl}_2$ (H), como se muestra en las tablas 7A y 7B, sílice-alúmina fluorada, y trietilaluminio, usando los métodos descritos en la presente memoria. Véase la tabla 1, para la preparación de solución de metaloceno y la tabla 2 para alimentaciones de catalizadores al premezclador.

- 25 La tabla 7A ilustra condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + H, mientras que la tabla 7B proporciona las propiedades de resina y película para el polietileno preparado usando el catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + H. Por lo tanto, cuando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) se combina con un metaloceno con mayor sustitución, el compuesto $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^n\text{BuMe})_2\text{ZrCl}_2$ (H), específicamente un metaloceno en donde el ligando de tipo ciclopentadienilo tiene mayor sustitución, la resina resultante se caracteriza por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, sin disminuir sustancialmente el desgarre MD.

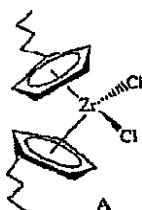
Ejemplo 11

Polimerización de etileno usando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ y su análogo de hafnio $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{HfCl}_2$ (I)

- 35 Se llevaron a cabo experimentos de polimerización usando el primer metaloceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A), el segundo metaloceno de hafnio $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{HfCl}_2$ (I) que comprende ligandos de ciclopentadienilo sustituidos como se muestra en las tablas 8A y 8B, sílice-alúmina fluorada, y trietilaluminio, usando los métodos descritos en la presente memoria. Véase la tabla 1, para la preparación de solución de metaloceno y la tabla 2 para alimentaciones de catalizadores al premezclador.

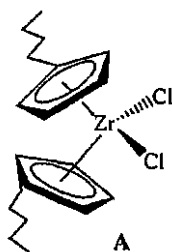
- 40 La tabla 8A ilustra condiciones de polimerización y del reactor típicas para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + I, mientras que la tabla 8B proporciona las propiedades de resina y película para el polietileno preparado usando el catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + I. Por lo tanto, cuando $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (A) se combina con un metaloceno de hafnio $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{HfCl}_2$ (I), la resina resultante se caracteriza por un MI menor comparado con el uso de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^n\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ solo, sin disminuir sustancialmente el desgarre MD.

Tabla 3A. Condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de un solo metaloceno que comprende el compuesto A mostrado



Ejemplo nº	6.1	6.2	6.3
Óxido sólido químicamente tratado	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al
Metaloceno	A	A	A en 1- hexeno
Metaloceno al reactor (ppm)	0,23	0,26	0,13
Tiempo de permanencia en autoclave (min)	10,19	10,89	9,17
Tipo de cocatalizador	TEA	TEA	TEA
Cocatalizador (ppm)	13,5	13,2	10
Temp. reflujo (°C (°F))	83,17 (181,7)	81,17 (178,1)	78,22 (172,8)
Etileno (C2) (% en moles)	14,38	14,02	14,05
1-hexeno (C6) (% en moles)	5,04	9,80	8,36
1-hexeno/etileno (relación en moles)	0,35	0,70	0,6
H ₂	0	0	0
Velocidad de alimentación de etileno (kg/h (lb/h))	12,87 (26,61)	8,6 (19,07)	11,03 (24,5)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (C6) (kg/h (lb/h))	4,04 (8,89)	5,68 (12,62)	5,19 (11,44)
Caudal de isobutano total (kg/h (lb/h))	22,9 (51,05)	24,2 (53,84)	27,49 (60,6)
Concentración de sólidos, % en peso	28,80	28,4	26,69
Producción de polímero (kg/h (lb/h))	11,7 (26,00)	11,1 (24,75)	9,36 (20,8)
Densidad (pelets) (g/cc)	0,9196	0,9166	0,9173
CTSO (RPH)	10	16	22
Productividad equilibrio de masas (kg/kg)	2774	2286	2240
Productividad cenizas (kg/kg)	2381	2725	1538
Cenizas (% en peso)	0,042	0,0367	0,065
Mw	70.910	87.630	86.180
Mn	35.900	38.100	34.400
Mw/Mn	2,2	2,3	2,51
Alimentación de premezclador Concentración de metaloceno (% en p)	0,005	0,0056	0,0014

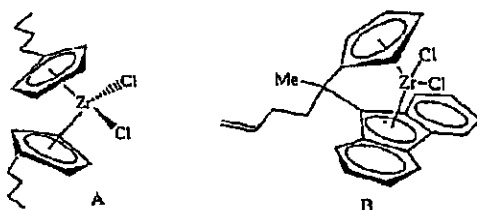
Tabla 3B. Propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando un catalizador de un solo metaloceno que comprende el compuesto A mostrado



Ej. nº	Metaloceno	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/MI	Densidad g/cc	Impacto con dardo g	Impacto de Spencer J	Desgarre MD g	Desgarre TD g	Turbidez %	CY-a
6.1	A	2,48	37,1	14,9	0,918	762	0,63	252	396	17,2	0,763
6.2	A	1,93	30,8	16,0	0,916	1316	0,87	317	412	27,3	0,776
6.3	A	1,45	26,4	18,2	0,9173	>1400	1,29	269	353	19,3	0,727

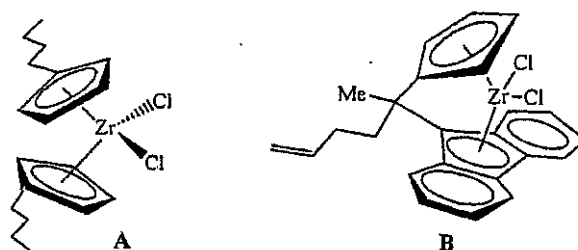
5

Tabla 4A. Condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + B mostrados



Ejemplo nº	7.1	7.2
Óxido sólido químicamente tratado	F-Si/Al	F-Si/Al
Metaloceno	A + B	A + B
Metaloceno al reactor (ppm)	1,24+ 0,11	1,2 + 0,21
Tiempo de permanencia en autoclave (min)	11,5	10,96
Tipo de cocatalizador	TEA	TEA
Cocatalizador (ppm)	13,16	14,73
Temp. reflujo (°C (°F))	79,5 (175,1)	79,7 (175,4)
Etileno (% en moles)	14,61	15,34
1-hexeno (% en moles)	2,27	2,92
1-hexeno/etileno (relación en moles)	0,16	0,19
H ₂		
Velocidad de alimentación de etileno (kg/h (lb/h))	12,9 (28,57)	13,15 (29,22)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/h (lb/h))	1,87 (4,16)	2,08 (4,62)
Caudal de iC4 total (kg/h (lb/h))	25,7 (57,1)	25,74 (57,2)
Concentración de sólidos, % en peso	27,2	27,3
Producción de polímero (kg/h (lb/h))	11,2 (24,92)	11,4 (25,33)
Densidad (pelets) (g/cc)	0,9193	0,9240
CTSO (RPH)	34	24
Productividad de equilibrio de masas (kg/kg)	2373	2373
Productividad de cenizas (kg/kg)	2381	2703
Cenizas (% en peso)	0,042	0,037
Mw		
Mn		
Mw/Mn		
Alimentación de premezclador Concentración de metaloceno B/A (% en p)	0,022/0,0028	0,022/0,0028

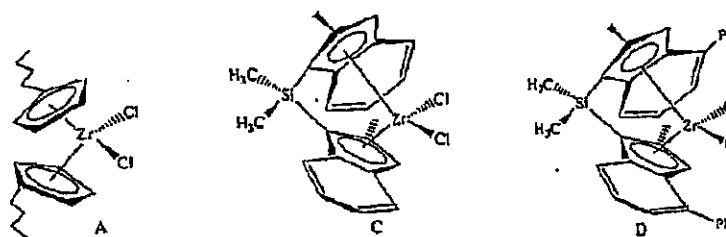
Tabla 4B. Propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + B mostrados



Ej. nº	Metaloceno	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/MI	Densidad g/cc	Impacto con dardo g	Impacto de Spencer J	Desgarre MD g	Desgarre TD g	Turbidez %	CY-a
7.1	A + B	0,46	11,5	25,1	0,919	754	0,56	78	419	10,3	0,189
7.2	A + B	0,96	29,4	30,6	0,924	278	0,34	112	540	8,0	0,312

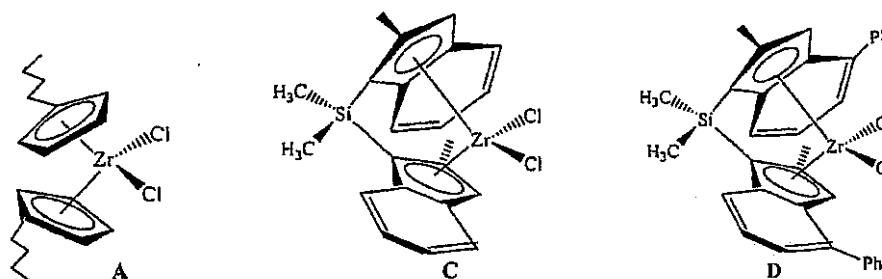
5

Tabla 5A. Condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + C o A + D mostrados



Ejemplo nº	8.1	8.2	8.3
Óxido sólido químicamente tratado	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al
Metaloceno	A + C	A + C	A + D
Metaloceno al reactor A+C o A+D (ppm)	0,21 + 0,55	0,22 + 0,43	0,39 + 0,48
Tiempo de permanencia en autoclave (min)	7,57	7,77	10,05
Tipo de cocatalizador	TEA	TEA	TEA
Cocatalizador (ppm)	15,21	11,02	12,95
Temp. reflujo (°C (°F))	82,28 (180,1)	82,22 (180)	82,33 (180,2)
Etileno (% en moles)	13,2	13,62	14,61
1-hexeno (% en moles)	5,71	7,48	7,03
1-hexeno/etileno (relación en moles)	0,43	0,55	0,48
H ₂			
Velocidad de alimentación de etileno (kg/h (lb/h))	11,25 (25)	11,25 (25)	11,25 (25)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/h (lb/h))	3,4 (7,52)	4,57 (10,17)	4,3 (9,56)
Caudal de isobutano total (kg/h (lb/h))	23,4 (52,07)	23,9 (53,11)	21,2 (47,14)
Concentración de sólidos, % en peso	25,32	26,15	26,20
Producción de polímero (kg/h (lb/h))	9,81 (21,8)	10,5 (23,4)	9,81 (21,8)
Densidad (pelets) (g/cc)	0,9238	0,9167	0,9185
CTSO (RPH)	14	13	20
Productividad equilibrio de masas (kg/kg)	3827	3827	2422
Productividad cenizas (kg/kg)	2174	1515	2128
Cenizas (% en peso)	0,046	0,066	0,047
Mw		112.900	138.380
Mn		37.200	37.200
Mw/Mn		3,03	3,72
Alimentación de premezclador Concentración de metaloceno A/C o A/D (% en p)	0,0055/0,0055	0,0055/0,0055	0,0055/0,0055

Tabla 5B. Propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + C o A + D mostrados

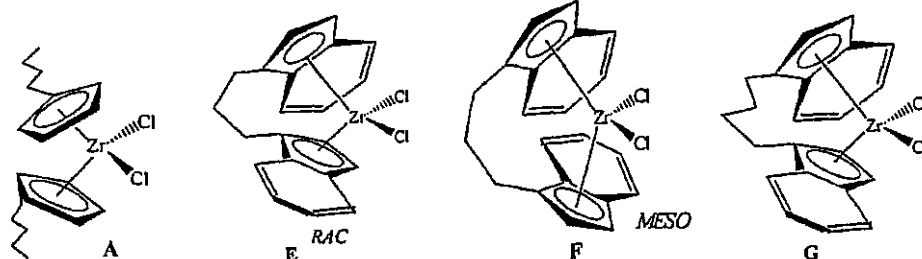


Ej. nº	Metaloceno	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/MI	Densidad g/cc	Impacto con dardo g	Impacto de Spencer J	Desgarre MD g	Desgarre TD g	Turbidez %	CY-a
8.1	A + C	1,04	24,3	23,4	0,923	154	0,36	68	347	21,1	0,079
8.2	A + C	1,10	25,3	23,0	0,916	456	0,44	104	372	9,4	0,098
8.3	A + D	1,10	22,6	20,5	0,918	168	0,36	80	409	25,1	0,06

5

ES 2 563 165 T3

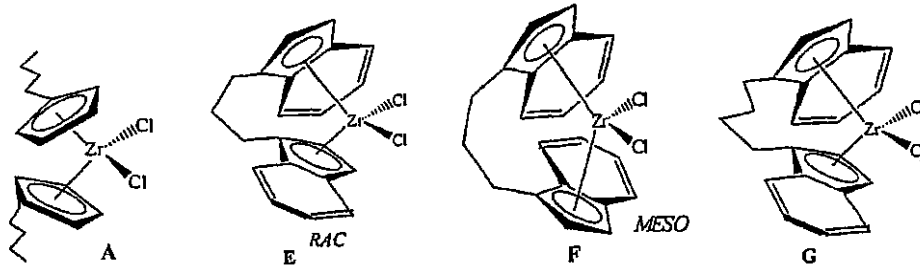
Tabla 6A. Condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metalloceno doble que comprende los compuestos A + E, A + F o A + G mostrados



Ejemplo nº	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	9.10	9.11	9.12	9.13	9.14
Óxido sólido químicamente tratado	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al
Metalloceno	G + A	G + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	A + F	A + F	A + F	A + F
Metalloceno al reactor G+A, E+A o A+F (ppm)	0,18 + 0,23	0,2 + 0,24	0,45 + 0,16	0,2 + 0,18	0,38 + 0,11	0,38 + 0,11	0,86	0,67	1,43	0,24 + 0,24	0,19 + 0,45	0,39 + 0,11	0,43 + 0,13	0,33 + 0,12
Tiempo de permanencia en autoclave (min)	9,24	9,03	8,26	8,41	9,41	9,41	11,32	12,24	11,41	10,86	9,87	10,66	10,39	10,67
Tipo de cocatalizador	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
Cocatalizador (ppm)	13,08	13,25	11,17	11,88	11,42	11,42	13,58	13,06	12,84	20,92	20,24	20,39	21,26	20,69
Temp. reflujo (°C (°F))	83,1 (181,6)	83,1 (181,6)	83,8 (182,8)	82,2 (180)	83,8 (182,8)	83,8 (182,8)	82,2 (180)	82,1 (179,8)	82,2 (180)	80,8 (177,5)	80,9 (177,6)	80,94 (177,7)	81,05 (177,9)	81,1 (178)
Etileno (% en moles)	13,31	14,35	12,79	12,28	13,9	13,9	14,54	9,95	10,16	12,95	12,86	12,64	13,06	12,11
1-hexeno (% en moles)	5,73	5,44	4,82	7,13	7,55	7,55	7,63	6,17	7,53	20,44	16,82	13,58	14,12	14,24
1-hexeno/etileno (relación en moles)	0,43	0,38	0,38	0,58	0,54	0,54	0,52	0,62	0,74	1,58	1,31	1,07	1,08	1,18
H ₂														
Velocidad de alimentación de etileno (kg/h (lb/h))	13,05 (29)	13,05 (29,01)	10,13 (22,55)	10,9 (24,12)	10,9 (24,31)	10,9 (24,31)	12,13 (26,97)	12,44 (27,65)	13,2 (29,35)	13,4 (29,71)	13,4 (29,79)	13,36 (29,7)	13,4 (29,72)	13,36 (29,69)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/h (lb/h))	4,8 (10,65)	4,7 (10,47)	4,9 (10,92)	4,9 (10,84)	5 (11,13)	5 (11,13)	5,1 (11,42)	3,7 (8,29)	4,7 (10,35)	6,12 (13,61)	5,7 (12,75)	4,7 (10,48)	5,1 (11,31)	5,03 (11,19)
Caudal de isobutano total (kg/h (lb/h))	23,8 (53,03)	23,9 (53,25)	25,1 (55,7)	23,9 (53,09)	24,7 (54,84)	24,7 (54,84)	22,9 (50,87)	23,7 (52,7)	23,5 (52,14)	21,9 (48,57)	21,9 (48,71)	21,8 (48,44)	21,6 (47,63)	21,6 (48,52)
Concentración de sólidos, % en peso	28,3	28,4	28,7	30	30	30	26,5	30,4	28,7	29,3	29	30,7	30,3	31,1
Producción de polímero (kg/h (lb/h))	12 (26,67)	12,1 (26,83)	11,8 (26)	12,1 (26,83)	12,4 (27,5)	12,4 (27,5)	10,9 (24,13)	12,3 (27,42)	12,1 (26,89)	12,4 (27,5)	12,2 (27)	12,5 (27,83)	12,4 (27,5)	12,8 (28,5)
Densidad (pelets) (g/cc)	0,9182	0,9198	0,918	0,9176	0,9183	0,9183	0,9228	0,9197	0,9175	0,9154	0,9215	0,9155	0,9165	0,9166
CTSO (RPH)	21	22	22	42	23	23	17	35	25	28	30	22	21	22
Productividad equilibrio de masas (kg/kg)	2774	2774	3224	3224	3224	3224	2373	2373		3307	3307	3307	3307	3307
Productividad cenizas (kg/kg)	1923	1887	1957	1250	1946	1946	3704	3333	3125	3401	2203	2387	2160	2342
Cenizas (% en peso)	0,052	0,053	0,0511	0,08	0,0514	0,0514	0,027	0,03	0,032	0,0294	0,0454	0,0419	0,0463	0,0427
Mw	105.230	105.560		108.190	107.120	107.120			107.040			99.200		106.170
Mn	47.000	44.000		35.000	42.300	42.300			32.700			30.900		29.700
Mw/Mn	2,4	2,42		3,09	2,53	2,53			3,27			3,21		3,57
Alimentación de premezclador	0,0055	0,0055	0,0031	0,0014	0,0031	0,0031	0,0107 ^a	0,0107 ^a	0,0162 ^a	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055
Concentración de metalloceno G/A, E/A o A/F (% en p)	0,0028	0,0028	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055				0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055

*Para estos ejemplos los metallocenos se premezclaron durante la preparación de las soluciones

Tabla 6B. Propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + E, A + F o A + G mostrados



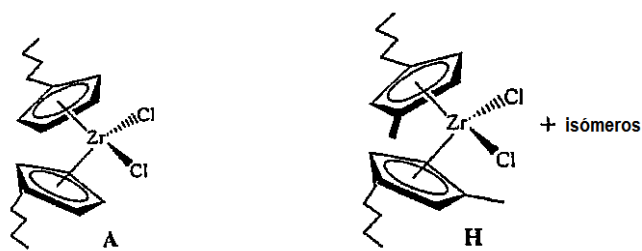
Ej. nº	Metaloceno	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/MI	Densidad g/cc	Impacto con dardo g	Impacto de Spencer J	Desgarre MD g	Desgarre TD g	Turbidez %	CY-a
9.1	A+G	0,85	14,9	17,5	0,918	>1400	1,34	209	398	7,6	0,672
9.2	A+G	0,83	14,5	17,4	0,920	823	1,11	275	470	8,4	0,66
9.3	A+E	0,81	18,4	22,7	0,918	>1400	1,07	241	451	6,9	0,576
9.4	A+E	0,84	16,8	20,0	0,918	>1400	0,91	229	477	7,9	0,509
9.5	A+E	0,77	15,7	20,4	0,918	>1400	1,00	309	471	6,4	0,566
9.6	A+E	0,77	15,7	20,4	0,918	1039	1,21	273	436	7,0	0,566
9.7	A+E	0,76	15	20,1	0,923	191	0,42	264	454	6,4	0,549
9.8	A+E	1,01	22	20,3	0,920	391	0,62	274	428	7,4	0,618
9.9	A+E	1,00	25	21,3	0,918	1400	1,02	246	383	8,3	
9.10	A+F	0,58	13,5	23,3	0,917	>1400	1,72	194	467	10,1	0,345
9.11	A+F	0,6	15,1	25,2	0,922	437	0,36	274	747	7,4	0,569
9.12	A+F	1,03	18,6	18,1	0,916	>1400	1,11	215,5	414	17,3	0,646
9.13	A+F	1,11	19,1	17,2	0,916	>1400	1,23	271	441	9,7	0,648
9.14	A+F	0,95	16,9	17,8	0,917	>1400	1,68	209	339	14,4	0,652

5 Tabla 7A. Condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + H mostrados



Ejemplo n°	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5
Óxido sólido químicamente tratado	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al
Metaloceno	A + H	A + H	A + H	A + H	A + H
Metaloceno al reactor (ppm)	0,84	0,41	0,6	0,5	0,46
Tiempo de permanencia en autoclave (min)	12,43	24,96	24,09	24,97	13,3
Tipo de cocatalizador	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
Cocatalizador (ppm)	19,07	10,03	9,7	9,69	19,68
Temp. reflujo (°C (°F))	81,83 (179,3)	79,3 (174,8)	79,3 (174,8)	79,3 (174,8)	81,78 (179,2)
Etileno (% en moles)	14,23	13,35	12,79	13,41	15,66
1-hexeno (% en moles)	12,55	2,44	2,55	2,59	15,52
1-hexeno/etileno (relación en moles)	0,88	0,18	0,2	0,19	0,99
H ₂ (% en moles)					0,003
Velocidad de alimentación de etileno (kg/h (lb/h))	8,91 (19,8)	11,64 (25,87)	11,64 (25,88)	11,7 (25,9)	13,41 (29,8)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/h (lb/h))	5,04 (11,2)	4,3 (9,55)	5,05 (11,22)	5,6 (12,49)	5,3 (11,84)
Caudal de isobutano total (kg/h (lb/h))	24,4 (54,2)	22 (48,89)	21,8 (48,34)	23,6 (52,38)	24,3 (54)
Concentración de sólidos, % en peso	28,1	25,3	24,6	21,7	29,5
Producción de polímero (kg/h (lb/h))	11,8 (26,17)	9,8 (21,67)	9,6 (21,44)	9 (20)	12,45 (27,67)
Densidad (pelets) (g/cc)	0,9189	0,9183	0,9179	0,9177	0,916
CTSO (RPH)	28	60	56	57	22
Productividad equilibrio de masas (kg/kg)	2825	1966	2405	2405	2854
Productividad cenizas (kg/kg)	2703	3846	2222	2564	3030
Cenizas (% en peso)	0,037	0,026	0,045	0,039	0,033
Mw		134.760	124.640	124.060	101.110
Mn		55.950	49.760	51.130	35.600
Mw/Mn		2,41	2,5	2,43	2,84
Alimentación de premezclador Concentración de metaloceno (% en p)	0,0088	0,0042	0,0034	0,0083	0,0088
Alimentación mezclada de metaloceno A/H Relación en peso	3:1	2:1	2:1	2:1	3:1
Alimentación de premezclador de metaloceno (kg/h (lb/h))	0,22 (0,48)	0,22 (0,48)	0,39 (0,86)	0,14 (0,32)	0,12 (0,27)

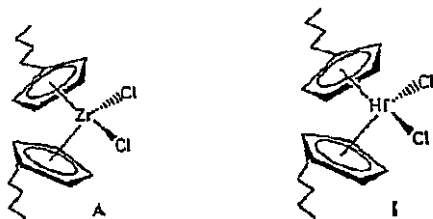
Tabla 7B. Propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + H mostrados



Ej. n°	Metaloceno	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/MI	Densidad g/cc	Impacto con dardo g	Impacto de Spencer J	Desgarre MD g	Desgarre TD g	Turbidez %	CY-a
10.1	A + H	0,89	15	16,9	0,918	>1400	0,72	216	367	11,4	0,585
10.2	A + H	1,03	17,46	17,0	0,9183	1292	1	243	413	16,4	0,629
10.3	A + H	1,31	23,16	17,7	0,9179	1268	0,99	279	446	22,6	0,614
10.4	A + H	1,33	23,39	17,6	0,9177	1007	0,7	297	472	29,9	0,623
10.5	A + H	0,98	16,53	16,9	0,9160	1400	1,66	217	402	13,3	0,655

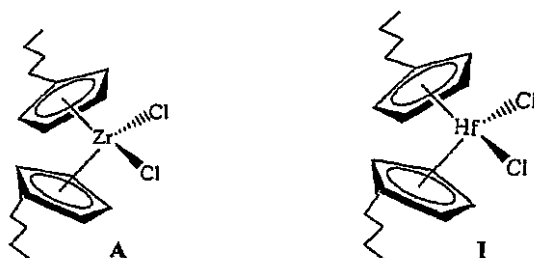
5

Tabla 8A. Condiciones de polimerización y del reactor para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + I mostrados



Ejemplo n°	10.1	10.2
Óxido sólido químicamente tratado	F-Si/Al	F-Si/Al
Metaloceno	A + I	A + I
Metaloceno al reactor (ppm)	0,11 + 0,26	0,11 + 0,38
Tiempo de permanencia en autoclave (min)	13,57	12,76
Tipo de cocatalizador	TEA	TEA
Cocatalizador (ppm)	13,73	14,11
Temp. reflujo (°C (°F))	80,17 (176,3)	80,11 (176,2)
Etileno (% en moles)	15,14	14,82
1-hexeno (% en moles)	11,79	11,3
1-hexeno/etileno (relación en moles)	0,78	0,76
H ₂		
Velocidad de alimentación de etileno (kg/h (lb/h))	13,2 (29,3)	13,2 (29,3)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/h (lb/h))	4,32 (9,61)	4,4 (9,75)
Caudal de isobutano total (kg/h (lb/h))	22,6 (50,27)	22,7 (50,52)
Concentración de sólidos, % en peso	28,1	27,7
Producción de polímero (kg/h (lb/h))	11,5 (25,5)	11,4 (25,27)
Densidad (pelets) (g/cc)	0,9185	0,9181
CTSO (RPH)	29	35
Productividad equilibrio de masas (kg/kg)	2222	2222
Productividad cenizas (kg/kg)	2941	2941
Cenizas (% en peso)	0,034	0,049
Mw	102.610	118.520
Mn	36.800	39.200
Mw/Mn	2,79	3,02
Alimentación de premezclador Concentración de metaloceno A/I (% en p)	0,0028/0,0028	0,0028/0,0028
Alimentación mezclada de metalocenos Relación en peso	0,423	0,289
Alimentación de premezclador de metalocenos A/I (kg/h (lb/h))	0,091 (0,2)	0,095 (0,21)
Alimentación de metalocenos (kg/h (lb/h))	0,22 (0,48)	0,31 (0,68)

Tabla 8B. Propiedades de resina y de película para el polietileno preparado usando un catalizador de metaloceno doble que comprende los compuestos A + I mostrados



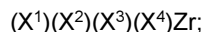
5

Ej. n°	Metaloceno	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/MI	Densidad g/cc	Impacto con dardo g	Impacto de Spencer J	Desgarre MD g	Desgarre TD g	Turbidez %	CY-a
11.1	A +1	1,09	20,8	19,1	0,917	688	0,65	242	413	20,6	0,534
11.2	A +1	0,84	16,2	19,3	0,917	727	0,85	196	447	11,6	0,499

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende un primer compuesto metalloceno, un segundo compuesto metalloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

5 a) el primer compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:

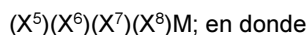


en donde (X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;

10 en donde cada sustituyente en (X^1) y (X^2) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

15 en donde (X^3) , (X^4) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^1) y (X^2) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) en donde el segundo compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:



1) M es Zr;

20 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido; y

cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

25 2) M es Zr;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; y (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6) ; o

30 3) M es Hf;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido; y

cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

35 en donde (X^7) , (X^8) , cualquier sustituyente en (X^5) , cualquier sustituyente en (X^6) , cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) , y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

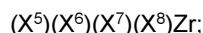
40 c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones; y

d) el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



en donde (X^9) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{10}) es un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

2. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el segundo compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:



5 en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido;

en donde cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

10 en donde (X^7) , (X^8) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

15 3. La composición de catalizador de la reivindicación 2, en donde tanto (X^5) como (X^6) están al menos disustituidos.

4. La composición de catalizador de la reivindicación 2, en donde:

a) el primer compuesto metalloceno tiene la fórmula $(\eta^5-C_5H_4R^1)_2ZrX^{11}_2$, en donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en donde X^{11} en cada caso es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂;

20 b) el segundo compuesto metalloceno tiene la fórmula $(\eta^5-C_5H_3R^1_2)_2ZrX^{11}_2$, en donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y X^{11} en cada caso es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂;

25 c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos; y

d) el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruro de disobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

30 5. La composición de catalizador de la reivindicación 2, en donde:

a) el primer compuesto metalloceno tiene la fórmula $(\eta^5-C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$;

b) el segundo compuesto metalloceno tiene la fórmula $(\eta^5-C_5H_3^nBuR^2)_2ZrCl_2$, en donde R^2 es Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, s-Bu, i-Bu, o t-Bu;

35 c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de los mismos; y

d) 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.

6. La composición de catalizador de la reivindicación 2, en donde:

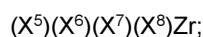
40 a) el primer compuesto metalloceno tiene la fórmula $(\eta^5-C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$;

b) el segundo compuesto metalloceno tiene la fórmula $(\eta^5-C_5H_3^nBuMe)_2ZrCl_2$;

c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de los mismos; y

d) el compuesto de organoaluminio es trietilaluminio o triisobutilaluminio.

45 7. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el segundo compuesto metalloceno es un *ansa*-metalloceno que tiene la siguiente fórmula:



en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; en donde (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6);

- 5 en donde (X^7), (X^8), cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6), cualquier sustituyente en (X^5), y cualquier sustituyente en (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

8. La composición de catalizador de la reivindicación 7, en donde

a) el primer compuesto metalloceno tiene la fórmula $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1)_2\text{ZrCl}_2$, en donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

- 15 b) el segundo compuesto metalloceno es $[\mu\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrX}^{12}_2$, $[\mu\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_{16})_2\text{ZrX}^{12}_2$, $[\mu\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5\text{-1-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrX}^{12}_2$, $[\mu\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5\text{-1-C}_9\text{H}_{10})_2\text{ZrX}^{12}_2$, o cualquier combinación de los mismos,

en donde n es de 1 a 3, y

- 20 en donde X^{12} , en cada caso, es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo alcóxido, un grupo arilóxido, un grupo alquilamida, un grupo arilamida, un grupo dialquilamida, un grupo diarilamida, un grupo alquil-arilamida, un grupo alquiltiolato, un grupo ariltiolato, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

- 25 c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos; y

d) 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.

- 30 9. La composición de catalizador de la reivindicación 8, en donde X^{12} es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂.

10. La composición de catalizador de la reivindicación 7, en donde:

a) el primer compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1)_2\text{ZrCl}_2$, en donde R^1 en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

- 35 b) el segundo compuesto metalloceno es:

dicloruro de 1,3-propanodiilbis($\eta^5\text{-9-fluorenil}$)circonio;

dicloruro de 1,4-butanodiilbis($\eta^5\text{-9-fluorenil}$)circonio;

dicloruro de 1,5-pentanodiilbis($\eta^5\text{-9-fluorenil}$)circonio;

dicloruro de 1,3-propanodiilbis($\eta^5\text{-1-indenil}$)circonio;

- 40 dicloruro de 1,4-butanodiilbis($\eta^5\text{-1-indenil}$)circonio;

dicloruro de 1,5-pentanodiilbis($\eta^5\text{-1-indenil}$)circonio;

1,3-propanodiilbis($\eta^5\text{-9-fluorenil}$)di-n-butoxicirconio;

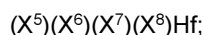
1,4-butanodiilbis($\eta^5\text{-9-fluorenil}$)di-n-butoxicirconio;

1,5-pentanodiilbis($\eta^5\text{-9-fluorenil}$)di-n-butoxicirconio;

- 45 1,3-propanodiilbis($\eta^5\text{-1-indenil}$)di-n-butoxicirconio;

1,4-butanodiilbis($\eta^5\text{-1-indenil}$)di-n-butoxicirconio;

- 1,5-pentanodiilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxicirconio;
 1,3-propanodiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio-dimetilo;
 1,4-butanodiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio-dimetilo;
 1,5-pentanodiilbis(η^5 -9-fluorenil)circonio-dimetilo;
- 5 1,3-propanodiilbis(η^5 -1-indenil)circonio-dimetilo;
 1,4-butanodiilbis(η^5 -1-indenil)circonio-dimetilo;
 1,5-pentanodiilbis(η^5 -1-indenil)circonio-dimetilo;
- o cualquier combinación de los mismos;
- c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de los mismos; y
- 10 d) el compuesto de organoaluminio es trietilaluminio o triisobutilaluminio.
11. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el segundo compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:



- 15 en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;
- en donde cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;
- 20 en donde (X^7), (X^8), y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.
- 25 12. La composición de catalizador de la reivindicación 11, en donde:
- a) el primer compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula (η^5 -C₅H₃R¹)₂ZrX¹¹₂, en donde R¹ en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y X¹¹ es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂;
- 30 b) el segundo compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula (η^5 -C₅H₄R¹)₂HfX¹¹₂, en donde R¹ en cada caso es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y X¹¹ es independientemente F, Cl, Br, I, OMe, OEt, O-n-Pr, O-i-Pr, O-n-Bu, O-t-Bu, NMe₂, o NEt₂;
- c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina sulfatada, o cualquier combinación de los mismos; y
- 35 d) 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.
13. La composición de catalizador de la reivindicación 11, en donde:
- a) el primer compuesto metalloceno tiene la fórmula (η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂;
- b) el segundo compuesto metalloceno tiene la fórmula (η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂HfCl₂;
- 40 c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o cualquier combinación de los mismos; y
- d) 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.
- 45 14. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el óxido sólido químicamente tratado calcinado

comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, en donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, óxido de boro, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o mezclas de los mismos; y

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

15. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el óxido sólido químicamente tratado calcinado es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

10 16. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende además un metal o ion metálico que comprende cinc, níquel, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

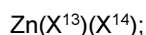
15 17. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende además un metal o ion metálico y es alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, o cualquier combinación de los mismos.

18. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde la relación en peso del compuesto de organoaluminio al óxido sólido químicamente tratado calcinado es de 10:1 a 1:1.000.

20 19. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, o cloruro de dietilaluminio.

20. La composición de catalizador de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto de organocinc, al menos un compuesto iónico ionizante, o una combinación de los mismos.

25 21. La composición de catalizador de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto de organocinc, en donde el compuesto de organocinc tiene la siguiente fórmula:



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

30 22. La composición de catalizador de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto de organocinc, en donde el compuesto de organocinc es dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsililmetil)cinc, o cualquier combinación de los mismos.

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

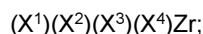
24. La composición de catalizador de la reivindicación 23, en donde la relación molar del compuesto de organoboro al primer compuesto metaloceno y segundo compuesto metaloceno combinados en la composición de catalizador es de 0,1:1 a 10:1.

40 25. La composición de catalizador de la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador opcional que comprende al menos un compuesto iónico ionizante, en donde el compuesto iónico ionizante es tetrakis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)-aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrakis(fenil)aluminato de

potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, o cualquier combinación de los mismos.

- 5 26. Un procedimiento para producir una composición de catalizador que comprende poner en contacto un primer compuesto metalloceno, un segundo compuesto metalloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

a) el primer compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:



- 10 en donde (X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;

en donde cada sustituyente en (X^1) y (X^2) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

- 15 en donde (X^3) , (X^4) , y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^1) y (X^2) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) en donde el segundo compuesto metalloceno tiene la siguiente fórmula:

- 20 $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M$; en donde

1) M es Zr;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido; y

- 25 cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

2) M es Zr;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; y

- 30 (X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6) ; o

3) M es Hf;

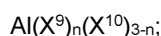
- 35 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido; y

cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

- 40 en donde (X^7) , (X^8) , cualquier sustituyente en (X^5) , cualquier sustituyente en (X^6) , cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6) , y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

- 45 c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones; y

d) el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:

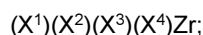


en donde (X^9) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{10}) es alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

- 5 27. Un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador, que comprende poner en contacto la composición de catalizador con al menos un tipo de monómero olefínico, en donde la composición de catalizador comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, al menos un óxido sólido químicamente tratado calcinado, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

a) el primer compuesto metaloceno tiene la siguiente fórmula:

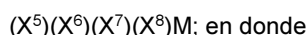


- 10 en donde (X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido;

en donde cada sustituyente en (X^1) y (X^2) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

- 15 en donde (X^3), (X^4), y cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^1) y (X^2) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

- 20 b) en donde el segundo compuesto metaloceno tiene la siguiente fórmula:



1) M es Zr;

- 25 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, sustituido, en donde al menos uno de (X^5) y (X^6) está al menos disustituido; y

cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

2) M es Zr;

- 30 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un análogo de los mismos parcialmente saturado, o un análogo de los mismos sustituido; y

(X^5) y (X^6) están conectados por un grupo puente sustituido o no sustituido que comprende de 3 a 5 átomos de carbono *ansa* contiguos en una cadena, un extremo del cual está unido a (X^5) y el otro extremo del cual está unido a (X^6); o

3) M es Hf;

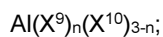
- 35 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo monosustituido, un indenilo monosustituido, un fluorenilo monosustituido, o un análogo de los mismos parcialmente saturado, monosustituido; y

cada sustituyente en (X^5) y (X^6) es independientemente un grupo alifático lineal o ramificado, en donde el grupo alifático no está sustituido o está sustituido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

- 40 en donde (X^7), (X^8), cualquier sustituyente en (X^5), cualquier sustituyente en (X^6), cualquier sustituyente en el grupo alifático sustituido en (X^5) y (X^6), y cualquier sustituyente en el grupo puente sustituido que conecta (X^5) y (X^6) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo con oxígeno, un grupo con azufre, un grupo con nitrógeno, un grupo con fósforo, un grupo con arsénico, un grupo con carbono, un grupo con silicio, un grupo con germanio, un grupo con estaño, un grupo con plomo, un grupo con boro, un grupo con aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido de los mismos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

c) el óxido sólido químicamente tratado calcinado comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones; y

d) el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



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

en donde hay una ausencia sustancial de aluminoxanos y organoboratos.

- 5 28. El procedimiento de la reivindicación 27, en donde la composición de catalizador se pone en contacto con etileno y al menos otra olefina que comprende 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, o 3-hepteno.
- 10 29. El procedimiento de la reivindicación 27, en donde la composición de catalizador se pone en contacto con etileno y 1-hexeno.
30. El procedimiento de la reivindicación 27, en donde la composición de catalizador se pone en contacto con etileno.