

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 317**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/659** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011** **E 11804039 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2591011**

54 Título: **Sistemas catalíticos multicomponente y procedimientos de polimerización para formar polímeros de distribución amplia de composición**

30 Prioridad:

**08.07.2010 US 832237**

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

**09.08.2016**

73 Titular/es:

**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)**  
**P.O. Box 674412**  
**Houston, TX 77267-4412, US**

72 Inventor/es:

**COFFY, TIM;**  
**BLACKMON, KENNETH;**  
**THORMAN, JOSEPH, L.;**  
**RAUSCHER, DAVID;**  
**TIAN, JUN;**  
**GAUTHIER, WILLIAM, J. y**  
**WILLIAMS, NATHAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

### Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 579 317 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

Sistemas catalíticos multicomponente y procedimientos de polimerización para formar polímeros de distribución amplia de composición

### Campo de la invención

- 5 Las formas de realización de la presente invención en general se refieren a procedimientos y sistemas catalíticos para la formación de poliolefinas. En particular, las formas de realización se refieren a sistemas catalíticos multicomponente para formar poliolefinas que presentan distribuciones de composición amplias.

### Antecedentes

- 10 Como se refleja en la bibliografía de patentes, las aplicaciones de películas requieren resinas de polímero que tengan un balance de propiedades físicas y procesabilidad mecánica que es difícil de conseguir en la práctica. En general, una resina que tiene un punto de fusión deseablemente alto no presentará una temperatura de iniciación del sellado deseablemente baja.

- 15 El documento WO-A-2009/052146 desvela la preparación de copolímeros de polipropileno usando un sistema catalítico de metaloceno dual soportado conjuntamente. Se desvelan procedimientos para el control de los solubles en xileno de metaloceno en polipropileno isotáctico. Sin embargo, todavía existe la necesidad de disminuir más el contenido de solubles en xileno del polímero resultante.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar resinas de polímero que tengan un balance deseable de los requisitos físicos y de procesabilidad para aplicaciones de películas.

### Sumario

- 20 Las formas de realización de la presente invención incluyen procedimientos de polimerización de propileno. Los procedimientos de polimerización de propileno en general incluyen el contacto de propileno y una cantidad de etileno con un primer catalizador de metaloceno y un segundo catalizador de metaloceno dentro de un recipiente de reacción de polimerización para formar un polímero a base de propileno, en el que la cantidad es una cantidad eficaz para formar el polímero a base de propileno incluyendo de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso de etileno, el segundo catalizador de metaloceno es capaz de incorporar una mayor cantidad de etileno en el polímero a base de propileno que el primer catalizador de metaloceno y en el que el primer catalizador de metaloceno es capaz de formar un copolímero aleatorio de propileno/etileno que presenta una temperatura de fusión superior a la de un copolímero aleatorio de propileno/etileno formado a partir del segundo catalizador de metaloceno.

- 30 Una o más formas de realización incluyen un polímero a base de propileno formado por el procedimiento del párrafo anterior.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento del párrafo 0004, en el que el polímero a base de propileno presenta un índice de fluidez de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 20 dg/min.

- 35 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el polímero a base de propileno es capaz de formar una película que presenta una temperatura de iniciación del sellado que es inferior a la temperatura de fusión del polímero a base de propileno.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento del párrafo 0007, en el que la temperatura de iniciación del sellado es inferior a aproximadamente 110 °C.

- 40 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno están soportados sobre el mismo material de soporte.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno está soportado sobre un primer material de soporte y el segundo catalizador de metaloceno está soportado sobre un segundo material de soporte.

- 45 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno antes de su introducción en el recipiente de reacción de polimerización.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno primero se ponen en contacto entre sí dentro del recipiente de reacción de polimerización.

- 50 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre Ind, Ind es un grupo indenilo,  $\text{R}^1$  es un sustituyente en la 2ª posición y es un alquilo,  $\text{R}^2$  es un sustituyente en la 4ª posición y es un fenilo, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno.

- 5 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el segundo catalizador de metaloceno está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre Ind, Ind es un grupo indenilo,  $\text{R}^1$  es un sustituyente en la 2ª posición y es un alquilo,  $\text{R}^2$  es un grupo benzo en la posición 4,5, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno.

- 10 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno comprende dicloruro de dimetilsililbis (2-metil-4-fenil-indenil) zirconio.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el segundo catalizador de metaloceno comprende dicloruro de dimetilsililbis (2-metil-4,5-benzo-indenil) zirconio.

- 15 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el segundo catalizador de metaloceno está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre F1 y Cp, F1 es un grupo fluorenilo, Cp es un grupo ciclopentadienilo, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno.

- 20 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el segundo catalizador de metaloceno comprende dicloruro de difenilmetilen (2,7-di-terc-butil-fluorenil) (2-metil-4-terc-butil-ciclopentadienil) zirconio.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el segundo catalizador de metaloceno comprende dicloruro de dimetilmetilen (fluorenil) (2-metil-4-terc-butil-ciclopentadienil) zirconio.

- 25 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno en cantidades sustancialmente iguales.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno en una relación ponderal de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.

- 30 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno en una relación ponderal de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.

Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno en una relación ponderal de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5.

- 35 Una o más formas de realización incluyen películas formadas a partir del polímero del párrafo 0005.

Una o más formas de realización incluyen la película del párrafo 0023, en la que la película presenta una temperatura de iniciación del sellado inferior a aproximadamente 110 °C.

Una o más formas de realización incluyen la película de cualquier párrafo anterior, en la que la película está orientada.

- 40 Una o más formas de realización incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el procedimiento presenta una mayor actividad catalítica en comparación con un procedimiento idéntico en ausencia del primer catalizador de metaloceno.

### **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 ilustra un perfil de DSC de las muestras de polímero.

- 45 La Figura 2 ilustra la resistencia del sellado de las muestras de polímero.

La Figura 3 ilustra un perfil de DSC de las muestras de polímero.

La Figura 4 ilustra las curvas de iniciación del sellado de las muestras de polímero.

La Figura 5 ilustra curvas de adherencia en caliente de las muestras de polímeros.

La Figura 6 ilustra la actividad de diversas composiciones de catalizador y flujos de fusión de los polímeros resultantes.

- 50

La Figura 7 ilustra perfiles de fusión de DSC de polímeros formados a partir de diversas composiciones de catalizador.

La Figura 8 ilustra el encadenamiento de etileno para polímeros preparados a partir de diversas composiciones de catalizador.

## 5 Descripción detallada

### Introducción y definiciones

A continuación se proporciona una descripción detallada. Cada una de las reivindicaciones adjuntas define una invención separada, que para los propósitos de infracción se reconoce que incluye equivalentes a los diversos elementos o limitaciones especificadas en las reivindicaciones. Dependiendo del contexto, todas las referencias siguientes a la "invención" en algunos casos pueden referirse solamente a ciertas formas de realización específicas. En otros casos, se reconocerá que las referencias a la "invención" se refieren a la materia objeto reivindicada en una o más, pero no necesariamente en todas, las reivindicaciones. Cada una de las invenciones se describirá ahora a continuación con mayor detalle, incluyendo formas de realización, versiones y ejemplos específicos, pero las invenciones no se limitan a estas formas de realización, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona experta en la materia realice y use las invenciones, cuando la información en esta patente se combina con la información y tecnología disponibles.

A continuación se muestran varios términos como se usan en este documento. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se defina a continuación, se le debe dar la definición más amplia en la técnica pertinente que las personas expertas han dado a ese término tal como se refleja en las publicaciones impresas y patentes concedidas en el momento de la presentación. Además, a menos se especifique lo contrario, todos los compuestos descritos en este documento pueden estar sustituidos o no sustituidos y la lista de compuestos incluye sus derivados.

Además, a continuación se pueden indicar expresamente varios intervalos y/o limitaciones numéricas. Se debe reconocer que, a menos que se indique lo contrario, se pretende que los puntos finales puedan ser intercambiables. Además, los posibles intervalos incluyen intervalos iterativos de magnitud similar como los que caen dentro de los intervalos o limitaciones establecidos expresamente.

Ciertos procedimientos de polimerización descritos en este documento implican poner en contacto monómeros de olefina con una composición catalítica multi-componente, a veces también denominado simplemente en este documento como catalizador multi-componente. Tal como se usa en este documento, los términos "composición catalítica multi-componente" y "catalizador multi-componente" se refieren a cualquier composición, mezcla o sistema que incluya al menos dos compuestos catalíticos diferentes. Aunque se contempla que el catalizador multi-componente pueda incluir más de dos catalizadores diferentes, a fin de describir la invención en el presente documento, en el presente documento solo se describen en detalle dos de esos compuestos catalíticos (es decir, el "primer componente catalítico" y el "segundo componente catalítico").

Las composiciones de catalizador multi-componente descritas en el presente documento incluyen un "primer componente catalítico" y un "segundo componente catalítico". El primer componente catalítico y el segundo componente catalítico en general se seleccionan entre catalizadores de metaloceno. A continuación se incluye una breve descripción de dichos catalizadores, pero de ninguna manera se pretende limitar el alcance de la invención a dichos catalizadores.

Los catalizadores de metaloceno en general se pueden caracterizar como compuestos de coordinación que incorporan uno o más grupos ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos, cada sustitución que es igual o diferente), coordinado con un metal de transición a través de enlaces  $\pi$ .

Los grupos sustituyentes en Cp pueden ser radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos, por ejemplo. La inclusión de radicales hidrocarbilo cíclicos puede transformar el Cp en otras estructuras de anillo contiguas, tales como grupos indenilo, azuleno y fluorenilo, por ejemplo. Estas estructuras de anillo contiguas también pueden estar sustituidas o no sustituidas por radicales hidrocarbilo, tales como radicales hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , por ejemplo.

Un ejemplo específico no limitante de un catalizador de metaloceno es un compuesto de metaloceno con un ligando voluminoso representado en general por la fórmula:



en la que L es un ligando voluminoso, A es un grupo saliente, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición. Por ejemplo m puede ser de 1 a 4 y n puede ser de 1 a 3.

El átomo metálico "M" del compuesto catalítico de metaloceno, como se describe en toda la memoria y las reivindicaciones, se puede seleccionar entre átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del grupo de los lantánidos, o entre átomos de los Grupos 3 a 10 o entre Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni. El estado de

oxidación del átomo metálico "M" puede oscilar de 0 a +7 o es +1, +2, +3, +4 o +5, por ejemplo.

El ligando voluminoso en general incluye un grupo ciclopentadienilo (Cp) o uno de sus derivados. El ligando(s) Cp forma al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "catalizador de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico en que no son muy susceptibles a las reacciones de sustitución/abstracción.

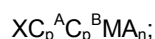
Los ligandos Cp pueden incluir anillo(s) o sistema(s) de anillo que incluyen átomos seleccionados entre átomos del Grupo 13 a 16, tales como carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y sus combinaciones, en los que el carbono supone al menos el 50 % de los miembros del anillo. Los ejemplos no limitantes de anillos o sistemas de anillo incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[*a*]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-*g*]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, sus versiones hidrogenadas (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H<sub>4</sub>Ind"), sus versiones sustituidas y sus versiones heterocíclicas, por ejemplo.

Los grupos sustituyentes Cp pueden incluir radicales hidrógeno, alquilos (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, terc-butilfenilo, clorobencilo, dimetilfosfina y metilfenilfosfina), alquenos (por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo y 5-hexenilo), alquinos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopentilo y ciclohexilo), arilos (por ejemplo, trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo, acilos, aroilos, tris (trifluorometil)sililo, metilbis (difluorometil)sililo y bromometildimetilgermilo), grupos alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi y fenoxi), ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas (por ejemplo, dimetilamina y difenilamina), alquilamidos, alcocarbonilos, ariloxycarbonilos, carbomoiolos, alquil- y dialquil-carbomoiolos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, radicales organometaloides (por ejemplo, dimetilboro), radicales del Grupo 15 y Grupo 16 (por ejemplo, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo) y sus combinaciones, por ejemplo. En una forma de realización, al menos dos grupos sustituyentes, dos grupos sustituyentes adyacentes en una forma de realización, se unen para formar una estructura de anillo.

Cada grupo saliente "A" se selecciona independientemente y puede incluir cualquier grupo saliente iónico, tales como halógenos (por ejemplo, cloruro y fluoruro), hidruros, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, fenilo, isobutilo, ciclohexilo, heptilo, toliilo, octilo, trifluorometilo, metilfenilo, dimetilfenilo y trimetilfenilo), alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> (por ejemplo, fluoroalquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>), arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> (por ejemplo, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>), alcóxidos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> (por ejemplo, fenoxi, metoxi, etoxi, propoxi y benzoxi), ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> e hidrocarburos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos y sus derivados sustituidos, por ejemplo.

Otros ejemplos no limitantes de grupos salientes incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos (por ejemplo, alquilcarboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, arilcarboxilatos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> y alquilarilcarboxilatos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>), dienos, alquenos (por ejemplo, tetrametileno, pentametileno, metilideno), radicales de hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, pentafluorofenilo) y sus combinaciones, por ejemplo. En una forma de realización, dos o más grupos salientes forman una parte de un anillo o sistema de anillo condensado.

En una forma de realización específica, L y A pueden formar un puente entre sí para formar un catalizador de metaloceno con puente. Un catalizador de metaloceno con puente, por ejemplo, se puede describir por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural, C<sub>p</sub><sup>A</sup> y C<sub>p</sub><sup>B</sup> representan cada uno un grupo ciclopentadienilo o sus derivados, cada uno que es igual o diferente y que puede estar sustituido o no sustituido, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o un grupo halógeno y n es un número entero entre 0 y 4, y, o bien 1 o 2 en una forma de realización particular.

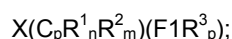
Ejemplos no limitantes de grupos puente "X" incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tales como, pero no limitado a, al menos uno de un carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y sus combinaciones; en el que el heteroátomo también puede ser un grupo alquilo o arilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituido para satisfacer una valencia neutra. El grupo puente también puede contener grupos sustituyentes como se ha definido anteriormente, incluyendo radicales de halógeno e hierro. Más particular, ejemplos no limitantes de grupos puente están representados por alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituidos, oxígeno, azufre, R<sup>2</sup>C=, R<sup>2</sup>Si=, -Si(R)<sub>2</sub>Si(R<sup>2</sup>)-, R<sup>2</sup>Ge= o =RP (en las que "=" representa dos enlaces químicos), donde R se selecciona independientemente entre hidruros, hidrocarbilos, halocarbilos, organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, organometaloides sustituidos con halocarbilo, átomos de boro disustituidos, átomos disustituidos del Grupo 15, átomos sustituidos del Grupo 16 y radicales halógeno, por ejemplo. En una forma de realización, el componente catalítico de metaloceno con puente tiene dos o más grupos puente.

Otros ejemplos no limitantes de grupos puente incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletetilendiamina, dimetilsililo, dietilsililo, metildietilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis (trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitlohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos

correspondientes, en los que el átomo de Si es reemplazado por un átomo de Ge o de C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y/o dietilgermilo.

En otra realización, el grupo puente también puede ser cíclico e incluye de 4 a 10 miembros en el anillo o de 5 a 7 miembros en el anillo, por ejemplo. Los miembros del anillo se pueden seleccionar entre los elementos mencionados anteriormente y/o entre uno o más de boro, carbono, silicio, germanio, nitrógeno y oxígeno, por ejemplo. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno, por ejemplo. Los grupos puente cíclicos pueden estar saturados o insaturados y/o portar uno o más sustituyentes y/o estar condensados a una o más estructuras de anillo adicionales. El uno o más grupos Cp al cual pueden estar opcionalmente condensados los restos de puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados. Además, estas estructuras de anillo a su vez pueden estar condensadas, tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo.

En una forma de realización, el catalizador de metalloceno incluye catalizadores del tipo CpFlu (por ejemplo, un catalizador de metalloceno en el que el ligando incluye una estructura de ligando de Cp fluorenilo) representada por la siguiente fórmula:



en la que Cp es un grupo ciclopentadienilo o sus derivados, F1 es un grupo fluorenilo, X es un puente estructural entre Cp y F1, R<sup>1</sup> es un sustituyente opcional sobre el Cp, n es 1 o 2, R<sup>2</sup> es un sustituyente opcional sobre el Cp unido a un carbono inmediatamente adyacente al carbono ipso, m es 1 o 2 y cada R<sup>3</sup> es opcional, pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre hidrocarbilos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>. En una forma de realización, al menos un R<sup>3</sup> está sustituido en la posición para sobre el grupo fluorenilo y al menos otro R<sup>3</sup> está sustituido en una posición para opuesta sobre el grupo fluorenilo y p es 2 o 4.

En otro aspecto más, el catalizador de metalloceno incluye compuestos de metalloceno con puente de mono-ligando (por ejemplo, componentes catalíticos de mono ciclopentadienilo). En esta forma de realización, el catalizador de metalloceno es un catalizador de metalloceno con puente "medio-sándwich". En otro aspecto más de la invención, el al menos un componente catalítico de metalloceno es un metalloceno sin puente "medio-sándwich". (Véase, patente de Estados Unidos n.º 6.069.213, patente de Estados Unidos n.º 5.026.798, patente de Estados Unidos n.º 5.703.187, patente de Estados Unidos n.º 5.747.406, patente de Estados Unidos n.º 5.026.798 y patente de Estados Unidos n.º 6.069.213, que se incorporan en el presente documento por referencia).

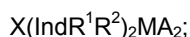
Ejemplos no limitantes de componentes catalíticos de metalloceno consistentes con la descripción en el presente documento incluyen, por ejemplo ciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; indenil zirconio A<sub>n</sub>; (1-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; (1-propilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; (2-propilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; (1-butilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; (2-butilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; metilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; tetrahidroindenil zirconio A<sub>n</sub>; pentametilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; ciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; pentametilciclopentadienil titanio A<sub>n</sub>; tetrametilciclopentadienil titanio A<sub>n</sub>; (1,2,4-trimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametil) (ciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametil) (1,2,3-trimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil) (1,2-dimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametil) (2-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililciclopentadienilindenil zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (2-metilindenil) (fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilsilil (1,2,3,4-tetrametil) (3-propilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametil) (3-t-butilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilgermil (1,2-dimetilciclopentadienil) (3-isopropilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil) (3-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetiliden (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilidenciclopentadienilindenil zirconio A<sub>n</sub>; isopropilindenbisciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (3-metilciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (9-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (2-metil-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (2-propil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (2-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (2-butil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (2-isobutil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenil (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; etilenbis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (ciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (9-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (1-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-propilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-butilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilsililbis (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilsililbis (2-propilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilsililbis (2-butilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilgermilbis (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbistetrahidroindenil zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbistetrametilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilsilil (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilsililbisindenil zirconio A<sub>n</sub>; ciclotrimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; ciclotrimetilsililo (tetrametil) (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclotrimetilsililo (tetrametil) (3-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclotrimetilsililbis (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclotrimetilsilil (tetrametilciclopentadienil) (2,3,5-trimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclotrimetilsililbis (tetrametil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (tetrametilciclopentadienil) (N-terc-butilamido) titanio A<sub>n</sub>; bisciclopentadienil cromo A<sub>n</sub>; bisciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bis (n-butilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (n-dodecilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bisetilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bisisobutilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bisisopropilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bismetilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bisoctilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bis (n-

pentilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (n-propilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bistrimetilsililciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bis (1,3-bis (trimetilsilil) ciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (1-etil-2-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (1-etil-3-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bispentametilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bispentametilciclopentadienil zirconio A<sub>n</sub>; bis (1-propil-3-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (1-n-butil-3-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (1-isobutil-3-metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (1-propil-3-butilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (1,3-n-butilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; bis (4,7-dimetilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; bisindenil zirconio A<sub>n</sub>; bis (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclopentadienilindenil zirconio A<sub>n</sub>; bis (n-propilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; bis (n-butilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; bis (n-pentilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; (n-propilciclopentadienil) (n-butilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; bis [(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil] hafnio A<sub>n</sub>; bis (trimetilsililciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; bis (2-n-propilindenil) hafnio A<sub>n</sub>; bis (2-n-butilindenil) hafnio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (n-propilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (n-butilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; bis (9-n-propilfluorenil) hafnio A<sub>n</sub>; bis (9-n-butilfluorenil) hafnio A<sub>n</sub>; (9-n-propilfluorenil) (2-n-propilindenil) hafnio A<sub>n</sub>; bis (1-n-propil-2-metilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; (n-propilciclopentadienil) (1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil) hafnio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclodecilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamido titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililtetrametilciclopentadienilo (sec-butilamido) titanio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octilamido) titanio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-decilamido) titanio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octadecilamido) titanio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (ciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (tetrametil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (dimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (2,4-dimetilciclopentadienil) (3',5'-dimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (2,3,5-trimetilciclopentadienil) (2',4',5'-dimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (t-butilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (trimetilsililciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-trimetilsilil-4-t-butilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (4,5,6,7-tetrahidro-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-metilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2,4-dimetilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2,4,7-trimetilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-metil-4-fenilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-etil-4-fenilindenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (benzo[e]indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-metilbenz[e]indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (benzo[f]indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (2-metilbenz[f]indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (3-metilbenz[f]indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (ciclopenta[cd]indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (ciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (tetrametil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsililbis (dimetilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil-3-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil-4-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (fluorenil metilciclopentadienil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (dimetilciclopentadienilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (tetrametilciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (ciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (ciclopentadienil-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (ciclopentadienil-3-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (ciclopentadienil-4-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (ciclopentadienil octahidrofluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (metilciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (dimetilciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; difenilmetilen (tetrametilciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (ciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (ciclopentadienil-3-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (ciclopentadienil-4-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (ciclopentadienil octahidrofluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (metilciclopentadienilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (dimetilciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (tetrametilciclopentadienilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienil-indenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienil-3-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienil-4-metilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienil-octahidrofluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (metilciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (dimetilciclopentadienilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (tetrametilciclopentadienilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil-fluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; isopropiliden (ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (ciclopentadienilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; ciclohexiliden (ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; dimetilsilil (ciclopentadienilfluorenil) zirconio A<sub>n</sub>; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamido titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamido titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamido titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamido titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamido titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclodecilamido titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamido titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (sec-butilamido) titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octilamido) titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-decilamido) titanio A<sub>n</sub>; metilfenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octadecilamido) titanio A<sub>n</sub>; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamido titanio A<sub>n</sub>; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamido titanio A<sub>n</sub>; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamido titanio A<sub>n</sub>; difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamido titanio A<sub>n</sub>; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamido titanio A<sub>n</sub>; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclodecilamido titanio A<sub>n</sub>; difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamido titanio A<sub>n</sub>; difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (sec-butilamido) titanio A<sub>n</sub>; difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octilamido) titanio A<sub>n</sub>; difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-decilamido) titanio A<sub>n</sub>; difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octadecilamido) titanio A<sub>n</sub>

$A_n$ ; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamido titanio  $A_n$ ; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamido titanio  $A_n$ ; difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamido titanio  $A_n$ ; difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloudodecilamido titanio  $A_n$ ; difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (sec-butilamido) titanio  $A_n$ ; difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octilamido) titanio  $A_n$ ; difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-decilamido) titanio  $A_n$ ; y difenilsilil (tetrametilciclopentadienil) (n-octadecilamido) titanio  $A_n$ .

En una forma de realización, el primer componente catalítico incluye un catalizador de metalloceno capaz de producir un homopolímero de propileno que tiene un punto de fusión alto (por ejemplo, una  $T_m$  de al menos aproximadamente 120 °C, o al menos aproximadamente 130 °C, o de aproximadamente 135 °C a aproximadamente 167 °C o de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 160 °C).

En una o más formas de realización, el primer componente catalítico está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre Ind, Ind es un grupo indenilo,  $\text{R}^1$  es un sustituyente en la 2ª posición y es un alquilo,  $\text{R}^2$  es un sustituyente en la 4ª posición y es un fenilo, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno.

En una o más formas de realización, el primer componente catalítico es dicloruro de dimetilsililbis (2-metil-4-fenil-indenil) zirconio.

En una forma de realización, el segundo componente catalítico incluye un catalizador de metalloceno capaz de producir un homopolímero de propileno que tiene un punto de fusión dentro del intervalo identificado para el primer componente catalítico. Sin embargo, en contraste con el primer componente catalítico, el segundo componente catalítico presenta la capacidad de incorporar etileno a un nivel más alto que el primer componente catalítico (en lo sucesivo denominada respuesta al etileno), lo que resulta en puntos de fusión más bajos del polímero formado. En una o más formas de realización, el copolímero de etileno se incorpora en una cantidad suficiente para bajar la temperatura de fusión del polímero a un nivel deseado. Por ejemplo, el segundo componente catalítico puede ser capaz de incorporar al menos aproximadamente el 60 %, o al menos aproximadamente el 65 %, o al menos aproximadamente el 70 % o al menos aproximadamente el 75 % de etileno (incorpora al menos el porcentaje especificado de etileno en el alimentación de monómeros en el producto de polímero).

En una forma de realización, el segundo componente catalítico incluye un catalizador de metalloceno capaz de producir un copolímero aleatorio de propileno/etileno que tiene un punto de fusión más bajo que un copolímero aleatorio de propileno/etileno formado por el primer componente catalítico. En una forma de realización, el segundo componente catalítico incluye un catalizador de metalloceno capaz de producir un copolímero aleatorio de propileno/etileno que tiene un punto de fusión bajo (por ejemplo, una  $T_m$  inferior a aproximadamente 125 °C). En una o más formas de realización, el segundo componente catalítico es capaz de producir un copolímero aleatorio de propileno/etileno que tiene un punto de fusión de al menos aproximadamente 10 °C, o al menos aproximadamente 15 °C o al menos aproximadamente 23 °C más bajo que el punto de fusión de un copolímero aleatorio de propileno/etileno formado por el primer catalizador, por ejemplo.

Se ha observado que la utilización del segundo componente catalítico proporciona un polímero formado que tiene una temperatura de iniciación del sellado (TIS) más baja que la de un polímero formado por el primer componente catalítico solo, mientras que el polímero formado a partir del sistema catalítico multicomponente conserva una temperatura de fusión que se incrementa sobre un polímero formado a partir del segundo componente catalítico solo.

En una o más formas de realización, el segundo componente catalítico está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre Ind, Ind es un grupo indenilo,  $\text{R}^1$  es un sustituyente en la 2ª posición y es un alquilo,  $\text{R}^2$  es un grupo benzo en la posición 4,5, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno.

En una o más formas de realización, el segundo componente catalítico es dicloruro de dimetilsililbis (2-metil-4,5-benzo-indenil) zirconio.

En una o más formas de realización específicas, el segundo componente catalítico está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre F1 y Cp, F1 es un grupo fluorenilo, Cp es un grupo ciclopentadienilo, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno.



En una o más formas de realización, el segundo componente catalítico es dicloruro de difenilmetilen (2,7-di-terc-butil-fluorenil) (2-metil-4-terc-butil-ciclopentadienil) zirconio.

En una o más formas de realización, el segundo componente catalítico es dicloruro de dimetilmetilen (fluorenil) (2-metil-4-terc-butil-ciclopentadienil) zirconio.

- 5 El primer componente catalítico se puede poner en contacto con el segundo componente catalítico en una relación ponderal de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, o de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:8 o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, por ejemplo.

10 En ciertas formas de realización, los procedimientos descritos en este documento además incluyen la puesta en contacto de uno o más de los componentes catalíticos con un activador catalítico, denominado en el presente documento simplemente como "activador". En una o más formas de realización, el activador incluye un "primer activador", un "segundo activador" o una de sus combinaciones. Como alternativa, el activador puede incluir una única composición capaz de activar tanto el primer componente catalítico como el segundo componente catalítico.

15 Por ejemplo, los catalizadores de metalloceno se pueden activar con un activador de metalloceno para la subsiguiente polimerización. Tal como se usa en este documento, el término "activador de metalloceno" se define como cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportado o no soportado, que puede activar un compuesto catalítico de sitio único (por ejemplo, metallocenos, catalizadores que contienen átomos del Grupo 15, etc.). Esto puede suponer la extracción de al menos un grupo saliente (el grupo A en las fórmulas/estructuras anteriores, por ejemplo) del centro metálico del componente catalítico. Los catalizadores de metalloceno se activan de esta forma hacia la polimerización de olefinas usando dichos activadores.

20 Las formas de realización de dichos activadores incluyen ácidos de Lewis, tales como óxidos de polihidrocarbilo aluminio cíclicos u oligoméricos, activadores iónicos no coordinantes (ANC), activadores ionizantes, activadores estequiométricos, sus combinaciones o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente catalítico neutro de metalloceno en un catión de metalloceno que es activo con respecto a la polimerización de olefinas.

25 Los ácidos de Lewis pueden incluir alumoxano (por ejemplo, "MAO"), alumoxano modificado (por ejemplo, "TIBAO") y compuestos de alquil-aluminio, por ejemplo. Los ejemplos no limitantes de compuestos de alquil aluminio pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio, por ejemplo.

Los activadores ionizantes son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, por Eugene Usted-Xian Chen y Tobin J. Marks, *Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships* 100(4) CHEMICAL PREVIEWS 1391-1434 (2000). Ejemplos de activadores ionizantes neutros incluyen compuestos tri-sustituídos del Grupo 13, en particular, los compuestos tri-sustituídos de boro, telurio, aluminio, galio e indio y sus mezclas (por ejemplo, tetraquis (pentafluorofenil) borato de tri(n-butil) amonio y/o precursores metaloides de trisperfluorofenil boro), por ejemplo. Los grupos sustituyentes se pueden seleccionar independientemente entre alquilos, alquenos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros, por ejemplo. En una forma de realización, los tres grupos se seleccionan independientemente entre halógenos, arilos mono o multicíclicos (incluyendo halosustituídos), alquenos, compuestos de alqueno y sus mezclas, por ejemplo. En otra realización, los tres grupos se seleccionan entre alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilos C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> y sus combinaciones, por ejemplo. En otra realización más, los tres grupos se seleccionan entre el grupo de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> altamente halogenados, fenilos altamente halogenados y naftilos altamente halogenados y sus mezclas, por ejemplo. Por "altamente halogenado", se quiere decir que al menos el 50 % de los hidrógenos se sustituyen con un grupo halógeno seleccionado entre flúor, cloro y bromo.

30 Ejemplos ilustrativos no limitantes de activadores ionizantes iónicos incluyen sales de amonio sustituidas con trialquilo (por ejemplo, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil) amonio, tetra(p-tolil) borato de trimetilamonio, tetra(o-tolil) borato de trimetilamonio, tetra(pentafluorofenil) borato de tributilamonio, tetra(o,p-dimetilfenil) borato de tripropilamonio, tetra(m,m-dimetilfenil) borato de tributilamonio, tetra(p-tri-fluorometilfenil) borato de tributilamonio, tetra(pentafluorofenil) borato de tributilamonio y tetra(o-tolil) borato de tri(n-butil) amonio), sales de N,N-dialquilanilinio (por ejemplo, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio y tetrafenilborato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio), sales de dialquil amonio (por ejemplo, tetrapentafluorofenilborato de diisopropilamonio y tetrafenilborato de diciclohexilamonio), sales de triaril fosfonio (por ejemplo, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trimetilfenilfosfonio y tetrafenilborato de tridimetilfenilfosfonio) y sus equivalentes de aluminio, por ejemplo.

35 En otra forma de realización adicional, se puede usar un compuesto de alquilaluminio junto con un compuesto heterocíclico. El anillo del compuesto heterocíclico puede incluir al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, e incluye al menos un átomo de nitrógeno en una forma de realización. El compuesto heterocíclico incluye 4 o más miembros de anillo en una forma de realización, y 5 o más miembros de anillo en otra forma de realización, por ejemplo.

El compuesto heterocíclico para su uso como activador con un compuesto de alquilaluminio puede estar no sustituido o sustituido con un grupo sustituyente o una combinación de grupos sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes adecuados incluyen halógenos, radicales alquilos, alquenos o alquino, radicales cicloalquilo,

radicales arilo, radicales alquilo sustituidos con arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbomoilo, radicales alquil- o dialquil-carbomoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o cualquiera de sus combinaciones, por ejemplo.

- 5 Los ejemplos no limitantes de sustituyentes hidrocarbonados incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo o clorobencilo, por ejemplo.

- Ejemplos no limitantes de los compuestos heterocíclicos usados incluyen pirroles, imidazoles, pirazoles, pirrolinas, pirrolidinas, purinas, carbazoles, indoles, fenil indoles, 2,5-dimetilpirroles, 3-pentafluorofenilpirrol, 4,5,6,7-tetrafluorindol o 3,4-difluoropirroles, sustituidos y no sustituidos, por ejemplo.

- La invención también contempla combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones. Otros activadores incluyen complejos de aluminio/boro, percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos, (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato)-4T-HF de litio y sales de sililio en combinación con un anión soportado no coordinante, por ejemplo. Además de los compuestos enumerados anteriormente, también se contemplan procedimientos de activación, tales como el uso de radiación y oxidación electroquímica como procedimientos de activación con el fin de mejorar la actividad y/o la productividad de un compuesto catalítico de sitio único, por ejemplo. (Véase, patente de Estados Unidos n.º 5.849.852, patente de Estados Unidos n.º 5.859.653, patente de Estados Unidos n.º 5.869.723 y documento WO 98/32775.)

- 20 El catalizador se puede activar de cualquier manera conocida para un experto en la materia. Por ejemplo, el catalizador y el activador se pueden combinar en relaciones molares de activador a catalizador de entre 1000:1 y 0,1:1, o de entre 500:1 y 1:1, o de entre aproximadamente 100:1 y aproximadamente 250:1, o de entre 150:1 y 1:1, o de entre 50:1 y 1:1, o de entre 10:1 y 0,5:1 o de entre 3:1 y 0,3:1, por ejemplo.

- Los activadores pueden o pueden no estar asociados o unidos a un soporte, ya sea en asociación con uno o más componentes catalíticos o separados del componente(s) catalítico(s), tal como lo descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) CHEMICAL PREVIEWS 1347-1374 (2000).

- Por ejemplo, cada componente catalítico diferente puede residir en una sola partícula de soporte, de modo que el catalizador multi-componente es un catalizador multi-componente soportado. Sin embargo, tal como se usa en este documento, el término catalizador multi-componente en líneas generales también incluye un sistema o mezcla en la que uno de los catalizadores (por ejemplo, el primer componente catalítico) reside sobre un conjunto de partículas de soporte y otro catalizador (por ejemplo, el segundo componente catalítico) reside en otro conjunto de partículas de soporte. En este último caso, los dos catalizadores soportados se introducen en un solo reactor, simultánea o secuencialmente, y la polimerización se realiza en presencia del catalizador multi-componente. En ciertas formas de realización, se puede usar una versión no soportada del catalizador multi-componente descrito en este documento en un procedimiento de polimerización, es decir, en el que los monómeros se ponen en contacto con un catalizador multi-componente que no está soportado.

Los materiales de soporte pueden incluir talco, óxidos inorgánicos, arcillas y minerales de arcilla, compuestos estratificados de intercambio de iones, compuestos de tierras de diatomeas, zeolitas o un material de soporte resinoso, tal como una poliolefina, por ejemplo.

- 40 Los óxidos inorgánicos específicos incluyen sílice, alúmina, magnesia, titania y zirconia, que pueden estar física o químicamente mezclados, por ejemplo. Los óxidos inorgánicos usados como materiales de soporte pueden tener un tamaño medio de partículas de 5 µm a 600 µm o de 10 µm a 100 µm, un área específica de 50 m<sup>2</sup>/g a 1000 m<sup>2</sup>/g o de 100 m<sup>2</sup>/g a 400 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,5 cc/g a 3,5 cc/g o de 0,5 cc/g a 2 cc/g, por ejemplo.

- Los procedimientos para soportar catalizadores de metaloceno en general son conocidos en la técnica. (Véase, patente de Estados Unidos n.º 5.643.847, patente de Estados Unidos n.º 09184358 y 09184389, que se incorporan en el presente documento por referencia).

- Se pueden utilizar varios procedimientos para fijar dos catalizadores diferentes a un soporte para formar un catalizador multi-componente (también referido como "catalizador mixto"). Por ejemplo, un procedimiento para preparar un catalizador multi-componente soportado puede incluir proporcionar un primer componente catalítico soportado, en contacto con una suspensión que incluye el primer componente catalítico y un hidrocarburo no polar con una mezcla (solución o suspensión) que incluye el segundo componente catalítico, que también puede incluir un activador. El procedimiento además puede incluir secar el producto resultante que incluye el primer y segundo componentes catalíticos y la recuperación de una composición catalítica multi-componente. Como alternativa, se contempla que el primer y segundo componentes catalíticos se puedan introducir de forma independiente a una o más zonas de reacción, siempre que cada zona de reacción incluya un sistema multi-componente como se describe en este documento.

Opcionalmente, el material de soporte, uno o más de los componentes catalíticos, el sistema catalítico o sus combinaciones, se pueden poner en contacto con uno o más compuestos depuradores antes o durante la

polimerización. El término "compuestos depuradores" está previsto que incluya aquellos compuestos eficaces para eliminar impurezas (por ejemplo, impurezas polares) del entorno de la subsiguiente reacción de polimerización. Las impurezas se pueden introducir involuntariamente con cualquiera de los componentes de la reacción de polimerización, en particular con el disolvente, el monómero y la alimentación de catalizador, y afectan negativamente a la actividad y estabilidad del catalizador. Dichas impurezas pueden resultar en la disminución, o incluso la eliminación, de la actividad catalítica, por ejemplo. Las impurezas polares o venenos del catalizador pueden incluir agua, oxígeno e impurezas metálicas, por ejemplo.

El compuesto depurador puede incluir un exceso de los compuestos que contienen aluminio descritos anteriormente, o pueden ser compuestos organometálicos conocidos adicionales, tales como compuestos organometálicos del Grupo 13. Por ejemplo, los compuestos depuradores pueden incluir trietil aluminio (TEA1), triisobutil aluminio (TIBA1), metilalumoxano (MAO), aluminóxano de isobutilo, compuestos de dialquil cinc y tri-n-octil aluminio. En una forma de realización específica, el compuesto depurador es TEA1.

En una forma de realización, la cantidad de compuesto depurador se minimiza durante la polimerización hasta una cantidad eficaz para mejorar la actividad y se evita por completo en caso de que las alimentaciones y el medio de polimerización puedan estar suficientemente libres de impurezas.

Inesperadamente, se ha observado que las formas de realización de la invención presentan una mayor actividad del catalizador en comparación con los procedimientos idénticos en ausencia del primer componente catalítico.

Como se ha indicado en este documento en otra parte, los sistemas catalíticos se usan para formar composiciones de poliolefina. Una vez que se prepara el sistema catalítico, como se ha descrito anteriormente y/o como conocen los expertos en la materia, se pueden realizar una variedad de procedimientos usando esa composición. El equipo, las condiciones del procedimiento, los reactivos, los aditivos y otros materiales usados en los procedimientos de polimerización variarán en un procedimiento dado, dependiendo de la composición y las propiedades del polímero deseado a formar. Dichos procedimientos pueden incluir procedimientos en fase de solución, fase gaseosa, fase en suspensión, fase en masa, procedimientos a alta presión o sus combinaciones, por ejemplo. (Véase, patente de Estados Unidos n.º 5.525.678; patente de Estados Unidos n.º 6.420.580; patente de Estados Unidos n.º 6.380.328; patente de Estados Unidos n.º 6.359.072; patente de Estados Unidos n.º 6.346.586; patente de Estados Unidos n.º 6.340.730; patente de Estados Unidos n.º 6.339.134; patente de Estados Unidos n.º 6.300.436; patente de Estados Unidos n.º 6.274.684; patente de Estados Unidos n.º 6.271.323; patente de Estados Unidos n.º 6.248.845; patente de Estados Unidos n.º 6.245.868; patente de Estados Unidos n.º 6.245.705; patente de Estados Unidos n.º 6.242.545; patente de Estados Unidos n.º 6.211.105; patente de Estados Unidos n.º 6.207.606; patente de Estados Unidos n.º 6.180.735 y patente de Estados Unidos n.º 6.147.173, que se incorporan en el presente documento por referencia).

En ciertas formas de realización, los procedimientos descritos anteriormente en general incluyen la polimerización de uno o más monómeros de olefinas para formar polímeros. Los monómeros de olefinas pueden incluir monómeros de olefinas  $C_2$  a  $C_{30}$ , o monómeros de olefinas  $C_2$  a  $C_{12}$  (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, 4-metil-1-penteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Los monómeros pueden incluir monómeros olefínicos insaturados, diolefinas  $C_4$  a  $C_{18}$ , dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas, por ejemplo. Ejemplos de otros monómeros no limitantes pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbencilciclobutano, estireno, estireno sustituido con alquilo, etilideno norborneno, dicitopentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o terpolímeros, por ejemplo.

Ejemplos de procedimientos en solución se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.271.060, patente de Estados Unidos n.º 5.001.205, patente de Estados Unidos n.º 5.236.998 y patente de Estados Unidos n.º 5.589.555, que se incorporan en el presente documento por referencia.

Un ejemplo de un procedimiento de polimerización en fase gaseosa incluye un sistema de ciclo continuo, en el que una corriente de gas de ciclo (de otro modo conocido como corriente de reciclaje o medio de fluidización) se calienta en un reactor por el calor de polimerización. El calor se elimina de la corriente de gas de ciclo en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. La corriente de gas de ciclo que contiene uno o más monómeros se puede poner en funcionamiento de forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas de ciclo en general se extrae del lecho fluidizado y se recicla de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto del polímero se puede extraer del reactor y se puede añadir monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede oscilar de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 500 psig (3450 kPa), o de aproximadamente 200 psig (1380 kPa) a aproximadamente 400 psig (2760 kPa) o de aproximadamente 250 psig (1725 kPa) a aproximadamente 350 psig (2415 kPa), por ejemplo. La temperatura del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede oscilar de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 120 °C, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 115 °C, o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C, por ejemplo. (Véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos n.º 4.543.399; patente de Estados Unidos n.º 4.588.790; patente de Estados Unidos n.º 5.028.670; patente de Estados Unidos n.º 5.317.036; patente de Estados Unidos n.º 5.352.749; patente de Estados Unidos n.º 5.405.922; patente de Estados Unidos n.º

5.436.304; patente de Estados Unidos n.º 5.456.471; patente de Estados Unidos n.º 5.462.999; patente de Estados Unidos n.º 5.616.661; patente de Estados Unidos n.º 5.627.242; patente de Estados Unidos n.º 5.665.818; patente de Estados Unidos n.º 5.677.375 y patente de Estados Unidos n.º 5.668.228, que se incorporan en el presente documento por referencia.)

- 5 Los procedimientos en fase de suspensión en general incluyen la formación de una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio de polimerización líquido, al que se le añaden monómeros y opcionalmente hidrógeno, junto con el catalizador. La suspensión (que pueden incluir diluyentes) se puede extraer de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se pueden separar del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente licuado empleado en el medio de polimerización puede incluir un
- 10 alcano C<sub>3</sub> a C<sub>7</sub> (por ejemplo, hexano o isobutano), por ejemplo. El medio empleado en general es líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Un procedimiento de fase en masa es similar al procedimiento en suspensión con la excepción de que el medio líquido es también el reactivo (por ejemplo, monómero) en un procedimiento de fase en masa. Sin embargo, un procedimiento puede ser un procedimiento en masa, un procedimiento en suspensión o un procedimiento de suspensión en masa, por ejemplo.
- 15 En una forma de realización específica, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en masa se pueden realizar de manera continua en uno o más reactores de bucle. El catalizador, como suspensión o como polvo seco que fluye libremente, se puede inyectar regularmente al bucle del reactor, que también se podrá llenar con suspensión en circulación de partículas de polímero en crecimiento en un diluyente, por ejemplo. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno (u otros agentes terminadores de cadena, por ejemplo) al procedimiento, para así controlar
- 20 el peso molecular del polímero resultante. El reactor de bucle se puede mantener a una presión de aproximadamente 27 bar (2,7 MPa) a aproximadamente 50 bar (5 MPa) o de aproximadamente 35 bar (3,5 MPa) a aproximadamente 45 bar (4,5 MPa) y una temperatura de aproximadamente 38 °C a aproximadamente 121 °C, por ejemplo. El calor de reacción se puede eliminar a través de la pared del bucle mediante cualquier procedimiento adecuado, tal como mediante una tubería de doble camisa o un intercambiador de calor, por ejemplo.
- 25 Como alternativa, se pueden usar otros tipos de procedimientos de polimerización, tales como reactores agitados en serie, en paralelo o sus combinaciones, por ejemplo. Tras la extracción del reactor, el polímero se puede hacer pasar a un sistema de recuperación de polímero para su posterior procesamiento, tal como la adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.
- 30 Los polímeros (y sus mezclas) formados mediante los procedimientos descritos en el presente documento pueden incluir, pero no se limitan a, polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polietilenos de densidad media, copolímeros de polipropileno y polipropileno, por ejemplo.

Salvo que se indique lo contrario, todos los procedimientos de ensayo son los procedimientos actuales en el momento de la presentación.

- 35 Los polímeros pueden tener una variedad de composiciones, características y propiedades. Al menos una de las ventajas de los catalizadores multi-componente es que el procedimiento usado se puede adaptar para formar una composición de polímero que tiene una serie de propiedades deseadas. Además, los catalizadores multi-componente son capaces de formar un polímero que presenta una distribución de composición amplia (es decir, una ampliación de propiedades con respecto a un polímero formado a partir del primer componente catalítico o del
- 40 segundo componente catalítico solo). A continuación se proporciona una descripción no limitante de dichas propiedades.

- En una o más formas de realización, los polímeros incluyen polímeros a base de propileno. Tal como se usa en este documento, el término "a base de propileno" se usa de manera intercambiable con los términos "polímero de propileno" o "polipropileno" y se refiere a un polímero que tiene al menos aproximadamente el 50 % en peso, o al
- 45 menos aproximadamente el 70 % en peso, o al menos aproximadamente el 75 % en peso, o al menos aproximadamente el 80 % en peso, o al menos aproximadamente el 85 % en peso o al menos aproximadamente el 90 % en peso de propileno con respecto al peso total de polímero, por ejemplo.

- Los polímeros a base de propileno pueden incluir aproximadamente el 15 % en peso o inferior, o aproximadamente el 12 % en peso o inferior, o aproximadamente el 10 % en peso o inferior, o aproximadamente el 6 % en peso o inferior, o aproximadamente el 5 % en peso o inferior, o aproximadamente el 4 % en peso o inferior, o menos de
- 50 aproximadamente el 2 % en peso de material soluble en xileno (XS), por ejemplo (como se mide por la norma ASTM D5492-06).

- Los polímeros a base de propileno pueden tener un índice de fluidez (MFR) (medido por la norma ASTM D-1238) de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 1000 dg/min, o de aproximadamente 0,01 dg/min a
- 55 aproximadamente 100 dg/min o de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 20 dg/min, por ejemplo.

En una o más formas de realización, los polímeros incluyen homopolímeros de polipropileno. A menos que se especifique lo contrario, el término "homopolímero de polipropileno" se refiere a homopolímeros de propileno o polímeros compuestos principalmente de propileno y cantidades de otros comonómeros, en los que la cantidad de

comonómero es insuficiente para modificar de manera significativa la naturaleza cristalina del polímero de propileno.

En una o más formas de realización, los polímeros incluyen copolímeros aleatorios a base de propileno. A menos que se especifique lo contrario, el "copolímero aleatorio a base de propileno" se refiere a aquellos copolímeros compuestos principalmente de propileno y una cantidad de al menos un comonómero, en el que el polímero incluye al menos aproximadamente el 0,5 % en peso, o al menos aproximadamente el 0,8 % en peso, o al menos aproximadamente el 2 % en peso, o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, o de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso de comonómero con respecto al peso total de polímero, por ejemplo. Los comonómeros se pueden seleccionar entre alquenos  $C_2$  a  $C_{10}$ . Por ejemplo, los comonómeros se pueden seleccionar entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno y sus combinaciones. En una forma de realización específica, el comonómero incluye etileno. Además, el término "copolímero aleatorio" se refiere a un copolímero formado de macromoléculas en las que la probabilidad de encontrar una unidad monomérica dada en cualquier sitio dado en la cadena es independiente de la naturaleza de las unidades adyacentes.

Inesperadamente, los polímeros formados mediante las formas de realización descritas en el presente documento presentan un punto de fusión deseablemente alto, al tiempo que también presentan una temperatura de iniciación del sellado deseablemente baja para aplicaciones de películas. La distribución amplia de la composición resultante en los polímeros formados (y en particular la baja TIS en combinación con el punto de fusión más alto) proporcionan compatibilidad en películas multicapa. Por ejemplo, cuando la temperatura de fusión del polímero formado es similar a una segunda capa en una película multicapa, se mejora la compatibilidad, al tiempo que se reduce la temperatura de iniciación del sellado de dicha película multicapa. En una o más formas de realización, el polímero presenta una temperatura de iniciación del sellado inferior a aproximadamente 110 °C, o inferior a aproximadamente 105 °C, o inferior a aproximadamente 100 °C o inferior a aproximadamente 95 °C, por ejemplo.

Los polímeros y sus mezclas son útiles en aplicaciones conocidas para un experto en la materia, tales como operaciones de formación (por ejemplo, película, lámina, tubería y extrusión y co-extrusión de fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotativo). Las películas incluyen películas sopladas, orientadas o fundidas formadas por extrusión o coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, papel film, película de estiramiento, películas de sellado, películas orientadas, envases de aperitivos, bolsas de trabajo pesado, bolsas de comestibles, envases de alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, y membranas, por ejemplo, en aplicaciones en contacto alimentario y en contacto no alimentario. Las fibras incluyen películas de corte largo, monofilamentos, hilatura por fusión, hilado en solución y operaciones de fibra por soplado en estado fundido para su uso en forma tejida o no tejida para fabricar sacos, bolsas, cuerdas, cordeles, refuerzos de alfombras, hilos de alfombra, filtros, telas para pañales, prendas médicas y geotextiles, por ejemplo. Los artículos de extrusión incluyen revestimientos de tubos, cables y alambres médicos, láminas, tales como láminas termoformadas (incluidos perfiles y cartón de plástico corrugado), geomembranas y lonas para estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o de varias capas en forma de botellas, tanques, grandes artículos huecos, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, por ejemplo.

Una o más formas de realización de la invención incluyen la utilización de los polímeros en aplicaciones de películas, tales como una película orientada biaxialmente, por ejemplo. Otras formas de realización de la invención incluyen la utilización de los polímeros en películas formadas por fusión, tales como películas sopladas y películas fundidas. Las películas sopladas se pueden formar forzando polímero fundido a través de una matriz circular, que a continuación se somete a soplado. La burbuja resultante se aplanan y se corta en tiras, que cuando se enrolla, produce rollos de película plana. En contraste, las películas fundidas se pueden formar mediante el paso de polímero fundido a través de una extrusora, forzando la capa fina resultante sobre un rodillo de enfriamiento para formar un rollo enfriado. El rollo enfriado resultante se corta y se enrolla en la película fundida.

Se contempla que los polímeros descritos en el presente documento se puedan usar como una o más capas, tales como una capa de sellado térmico, en las películas descritas anteriormente.

### Ejemplos

**Ejemplo 1:** Una mezcla de dos catalizadores de metalloceno se soportan conjuntamente sobre el mismo material de soporte de sílice. El primer metalloceno (n.º 1) era  $Me_2Si(2\text{-metil-4-fenil-1-indenil})_2ZrCl_2$ , que produce polipropileno isotáctico. El segundo metalloceno (n.º 2) era  $Me_2Si(2\text{-metil-4,5-benzo-1-indenil})_2ZrCl_2$ , que también produce polipropileno isotáctico. Un recipiente catalítico se cargó con suspensiones de aceite mineral ( $\approx 1$  kg de catalizador, 10-20 % en peso de catalizador) y después se diluyó al  $\approx 0,7$  % en peso con hexano antes de la introducción en un reactor. La Tabla 1 ilustra la preparación del catalizador y las especificaciones de polimerización.

TABLA 1

Sistema catalítico	n.º 1:n.º 2 (relación ponderal)	Soporte de sílice, MAO/SiO <sub>2</sub> (relación ponderal)	IF objetivo (dg/min)	Objetivo de etileno (% en peso de resina)
n.º 1+n.º 2	1:1	G952, 0,75/1,0	10	4,0

El catalizador (20 % en peso en aceite mineral) se cargó y en última instancia se diluyó al 0,73 % en peso con hexano. Los objetivos de producción iniciales se muestran en la

TABLA 2

Variable	Salida
Propileno para bombear limpia de sellado (kg/h)	9
Alimentación de propileno refrigerada (kg/h)	45
Alimentación del reactor (kg/h)	9
Caudal de hidrógeno (g/h)	0,4
H <sub>2</sub> calculado en la alimentación (ppm en peso)	6,3
H <sub>2</sub> calculado en la alimentación (% en moles)	0,013
Solución de TEA1 al 15 % en peso (g/h)	47,7
COFAC calculada	0,8
TEA1 calculado en la alimentación (ppm peso)	113
Solución de Stadis al 0,6 % en peso (ml/h)	39,4
Stadis calculado en la alimentación (ppm en peso)	2,5
Caudal de IPA (ml/h)	12
KillFac calculada	3,2
Solución de Irganox 1076 al 15 % en peso (ml/h)	25
Calculado en la Etapa 1 en lanilla (ppm en peso)	370
Limpia del catalizador de hexano (kg/h)	2,2
Adición de catalizador (adiciones/h)	8
Temperatura del secador de lanilla (°C)	43
Temperatura de propileno refrigerado (°C)	-9
Temperatura del reactor (°C)	60
Presión del reactor (MPa)	4,13
Caudal de producción (kg/h)	6,8
Temperatura de la línea de evaporación rápida (°C)	48
Presión del tanque de evaporación rápida (kPa)	55,1

- 5 La polimerización se realizó con los objetivos ilustrados en las Tablas 1 y 2 y se tomaron muestras de polímero. La Tabla 3 ilustra las propiedades de las muestras de polímero analizadas adicionalmente.

TABLA 3

Cantidad (lb)	Catalizador	Punto de IF (dg/min)	Alimentación de etileno (kg/h)	Punto de etileno (% en peso)
35	1/2	9,0	0,0	0,0
75	1/2	10,0	0,5	0,7
60	1/2	14,2	1,3	-
50	1/2	15,0	1,6	4,0
40	1/2	12,0	1,9	5,4

- 10 La Figura 1 ilustra la DSC de la muestra de polímero que tiene 1,8 kg/h (4,4 % molar) de alimentación de etileno, que ilustra la distribución amplia de la composición descrita con respecto a la temperatura de fusión del polímero formado.

La Figura 2 ilustra adicionalmente las propiedades de resistencia de sellado (y la temperatura de iniciación del sellado en la línea de puntos) de las muestras de polímero analizadas. Como se ilustra por las Figuras 1 y 2, las muestras de copolímero aleatorio mostraban una disminución de la temperatura de iniciación del sellado al tiempo que conservan una temperatura de fusión significativamente alta.

- 5 Ejemplo 2: Se realizaron operaciones de polimerización adicionales mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 para analizar el efecto de la variación de la relación de primer catalizador a segundo de catalizador y el tipo de preparación del catalizador. Se preparó una mezcla (en lugar de un soporte conjunto) del primer catalizador y del segundo catalizador y a continuación se soportó sobre un material de soporte de sílice en una relación ponderal de 1:2, en lugar de 1:1 como en el Ejemplo 1 y se sometió a polimerización. A continuación las muestras se  
10 analizaron y los resultados se muestran en las Figuras 3 (que ilustra resultados de la DSC/distribución amplia de la temperatura de fusión), 4 (que ilustra la fuerza de sellado y la TIS) y 5 (que ilustra la fuerza máxima de sellado). Se observó que aproximadamente al mismo nivel de etileno, una relación 1:2 de catalizador 1 a catalizador 2 producía una temperatura de iniciación del sellado más baja que una relación de 1:1. No parece que la mezcla, en lugar del soporte conjunto, afecte a esos resultados.
- 15 Ejemplo 3: Un primer catalizador de metalloceno (dicloruro de *rac*-dimetil sililandiilbis (2-metil-4-fenil-1-indenil) zirconio) y un segundo catalizador de metalloceno (dicloruro de dimetilmetilen (2-metil-4-*terc*-butil-ciclopentadienil-1-fluorenil) zirconio) se soportaron conjuntamente sobre un soporte de sílice modificado con MAO y dicho sistema catalítico mixto se usó para formar copolímeros aleatorios de propileno/etileno. Se observó que el sistema catalítico mixto ampliaba la distribución de la composición (véase, Tabla 4) sobre los polímeros formados con el segundo  
20 catalizador solo. Además se observó que la actividad permanecía esencialmente sin cambios a pesar de un cambio en la relación de catalizador 1 a catalizador 2, mientras que el índice de fluidez disminuyó con el aumento adicional de catalizador 2 (véase, Figura 6). Se analizaron propiedades físicas adicionales y se ilustran en las Figuras 7 (temperatura de fusión en DSC) y 8 (conversión de etileno y contenido en polímero formado). El equilibrio entre los dos factores importantes para mejorar las propiedades físicas y la mejora de la operatividad de la planta para  
25 producir mRCP de baja TIS da lugar a la formulación de catalizador mixto con una relación ponderal 1:1 con el 2,0 % en peso de metalloceno total cargado sobre el soporte (0,70 MAO/1,0 SiO<sub>2</sub> en peso).

TABLA 4

n.º	Relación Cat 1: Cat 2 (en peso)	Rendimiento de polímero (g)	Conv. C <sub>3</sub> (%)	Actividad (kg/g/h)	BD (g/cc)	IF (g/10 min)	Punto de fusión (°C)		PDI (Mn/Pm)	C <sub>2</sub> (% en peso)	Xsol (% en peso)
							1º	2º			
1	1:0	214	29	7,09	c)	38	106,0	-	66,1	2,2	6,0
2	4:1	161	22	8,05	c)	31	140,0	-	50,3	2,7	6,2
3	3:1	164	23	8,20	c)	35	140,4	-	63,4	2,3	6,4
4	2:1	141	20	7,05	c)	22	142,0	147,0	62,5	2,6	6,5
5	1:1	140	19	6,96	0,320 <sup>d)</sup>	23	144,4	-	61,1	3,0	6,1
6	1:2	172	24	8,56	0,395 <sup>d)</sup>	9,7	146,4	139,2	73,8	3,2	4,3
7	1:3	165	23	8,21	0,412 <sup>d)</sup>	17	142,0	-	71,7	3,5	3,8
8	0:1	329	46	16,53	0,449 <sup>d)</sup>	6,3	143,4	-	115,4	2,7	0,6

<sup>a</sup> Tolueno usado para la deposición/cationización con la formulación soporte modificada por MAO; condiciones de polimerización: 20 mg de catalizador soportado, ca. 720 g de propileno, 60 mg de TEAL como depurador en un reactor Autoclave Zipper de 2 l a 55 °C durante 1 h. La concentración de hidrógeno inicial (antes de cargar el catalizador en el reactor) es de 10 ppm.

<sup>b</sup> Se usa flujo de masa calibrado para el suministro de etileno durante una hora. La presión de salida es de 500 psig (3450 kPa), y la diferencia de presión de entrada y de salida está por debajo de 150 psig (1035 kPa). La velocidad de suministro de etileno es 333 mg/min.

<sup>c</sup> Apariencia robusta debido a los procedimientos de inactivación de la polimerización y la adhesividad de lanillas. Todas las demás operaciones se completaron con procedimientos mejorados de ventilación de propileno.

<sup>d)</sup> La densidad aparente de la lanilla no es representativa para la incipiente durante la copolimerización debido principalmente a la aglomeración de lanilla durante el tratamiento.



La disminución de la concentración inicial de hidrógeno en el sistema de copolimerización da resina con un flujo de fusión bajo (véase, Tabla 5).

TABLA 5

n.º	Relación Cat 1: Cat 2 (en peso)	Tiempo de polimerización (min)	Actividad (kg/g/h)	Punto de fusión (°C)	Mn (10 <sup>3</sup> )	PDI (Mn/Pm)	C <sub>2</sub> (% en peso)		Xsol (% en peso)	Cont C <sub>2</sub> (g)	Conv C <sub>2</sub> (%)	ΔHm (J/g)	-ΔHc (J/g)
							1º	2º					
1	1:1	30	50,3	143,4	-	83,8	4,0	4,4	4,4	1,12	2,2	57,5	32,3
2	1:1	45	50,3	142,0	-	70,8	3,7	5,8	5,8	23,5	3,7	47,4	29,1
3	1:1	60	3,21	141,7	-	68,8	3,7	6,1	6,1	34,5	4,0	43,4	23,6
4	1:1 <sup>e)</sup>	60	6,30	137,7	-	101,3	3,4	5,2	5,2	15,0	6,6	59,2	45,9
5	1:1 <sup>d)</sup>	60	6,96	144,4	-	61,1	3,0	6,1	6,1	21,1	8,5	49,4	25,9
6	2:1	60	50,3	140,4	-	61,6	2,8	7,0	7,0	47,8	6,7	27,7	8,7
7	2:1 <sup>d)</sup>	60	7,05	142,0	147,0	62,5	2,6	6,5	6,5	18,8	9,2	45,8	64,2

<sup>a</sup> Tolueno usado para la deposición/cationización con la formulación soporte modificada por MAO; condiciones de polimerización: 20 mg de catalizador soportado, ca. 720 g de propileno, 60 mg de TEAL como depurador en un reactor Autoclave Zipper de 2 l a 55 °C durante 1 h. No se usó hidrógeno para las polimerizaciones.

<sup>b</sup> Se usa flujo de masa calibrado para el suministro de etileno durante una hora. La presión de salida es de 500 psig (3450 kPa), y la diferencia de presión de entrada y de salida está por debajo de 150 psig (1035 kPa). La velocidad de suministro de etileno es 334 mg/min.

<sup>c</sup> La mezcla de catalizadores ARR35 y 'm' en relación ponderal 1:1.

<sup>d)</sup> Polimerizaciones con una concentración de hidrógeno inicial de 10 ppm

Aunque lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, otras realizaciones adicionales de la invención pueden elaborarse sin alejarse del alcance básico de las mismas, y el alcance de las mismas está determinado por las reivindicaciones siguientes.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización de propileno que comprende:

poner en contacto propileno y una cantidad de etileno con un primer catalizador de metaloceno y un segundo catalizador de metaloceno dentro de un recipiente de reacción de polimerización para formar un polímero a base de propileno, en el que la cantidad es una cantidad eficaz para formar el polímero a base de propileno que comprende del 2 % en peso al 6 % en peso de etileno, el segundo catalizador de metaloceno es capaz de incorporar una mayor cantidad de etileno en el polímero a base de propileno que el primer catalizador de metaloceno y

en el que el primer catalizador de metaloceno es capaz de formar un copolímero aleatorio de propileno/etileno que presenta una temperatura de fusión que es mayor que la de un copolímero aleatorio de propileno/etileno formado a partir del segundo catalizador de metaloceno; en el que el segundo catalizador de metaloceno está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre Ind, Ind es un grupo indenilo,  $\text{R}^1$  es un sustituyente en la 2ª posición y es un alquilo,  $\text{R}^2$  es un grupo benzo en la posición 4,5, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno, o en el que el segundo catalizador de metaloceno comprende dicloruro de dimetilsililbis (2-metil-4,5-benzo-indenil) zirconio, o en el que el segundo catalizador de metaloceno comprende dicloruro de difenilmetilen (2,7-di-terc-butil-fluorenil) (2-metil-4-terc-butilciclopentadienil) zirconio, o en el que el segundo catalizador de metaloceno comprende dicloruro de dimetilmetilen (fluorenil) (2-metil-4-terc-butilciclopentadienil) zirconio.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el segundo catalizador de metaloceno es capaz de producir un copolímero aleatorio de propileno/etileno que tiene un punto de fusión inferior a 125 °C.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero a base de propileno presenta un índice de fluidez de 0,1 dg/min a 20 dg/min.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero a base de propileno es capaz de formar una película que presenta una temperatura de iniciación del sellado que es inferior a la temperatura de fusión del polímero a base de propileno.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la temperatura de iniciación del sellado es inferior a 110 °C.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno están soportados sobre el mismo material de soporte, o en el que el primer catalizador de metaloceno está soportado sobre un primer material de soporte y el segundo catalizador de metaloceno está soportado sobre un segundo material de soporte.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno antes de su introducción en el recipiente de reacción de polimerización, o en el que el primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno primero se ponen en contacto entre sí dentro del recipiente de reacción de polimerización.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador de metaloceno está representado por la fórmula general:



en la que X es un puente estructural entre Ind, Ind es un grupo indenilo,  $\text{R}^1$  es un sustituyente en la 2ª posición y es un alquilo,  $\text{R}^2$  es un sustituyente en la 4ª posición y es un fenilo, M es un metal de transición y A es un grupo alquilo, hidrocarbilo o halógeno, o en el que el primer catalizador de metaloceno comprende dicloruro de dimetilsililbis (2-metil-4-fenil-indenil) zirconio.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno en cantidades sustancialmente iguales o en el que el primer catalizador de metaloceno se pone en contacto con el segundo catalizador de metaloceno en una relación ponderal de 10:1 a 1:10 con preferencia por una relación ponderal de 5:1 a 1:5.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento presenta una mayor actividad catalítica en comparación con un procedimiento idéntico en ausencia del primer catalizador de metaloceno.

FIG. 1

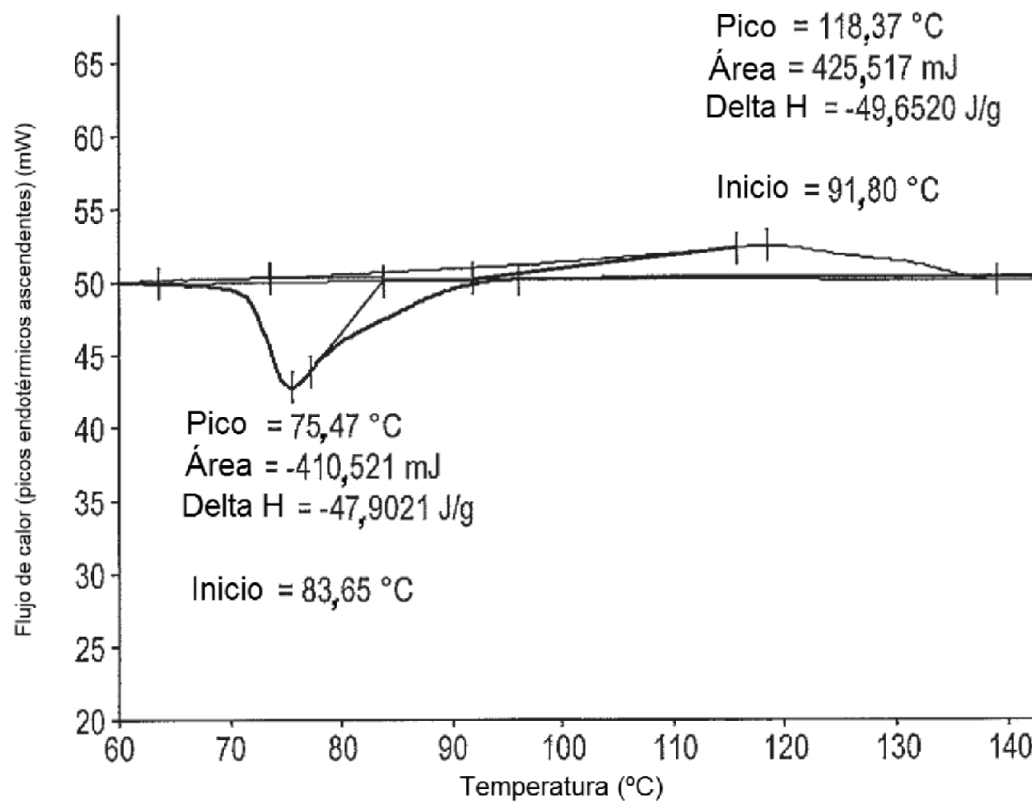


FIG. 2

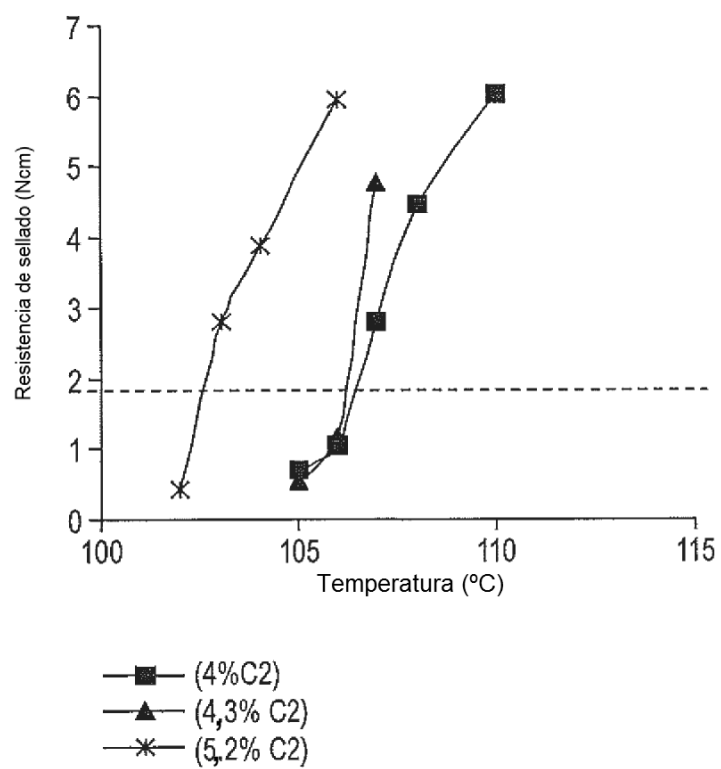
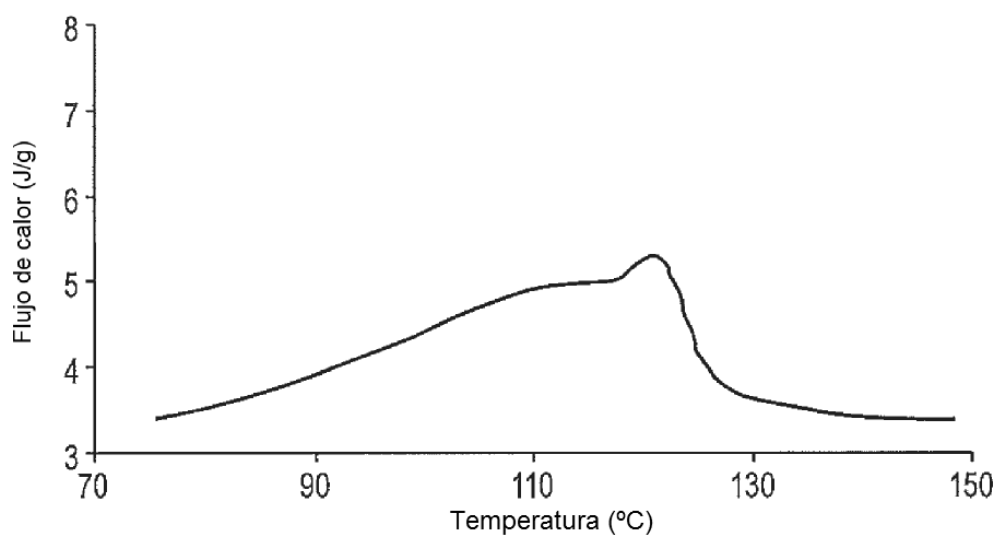
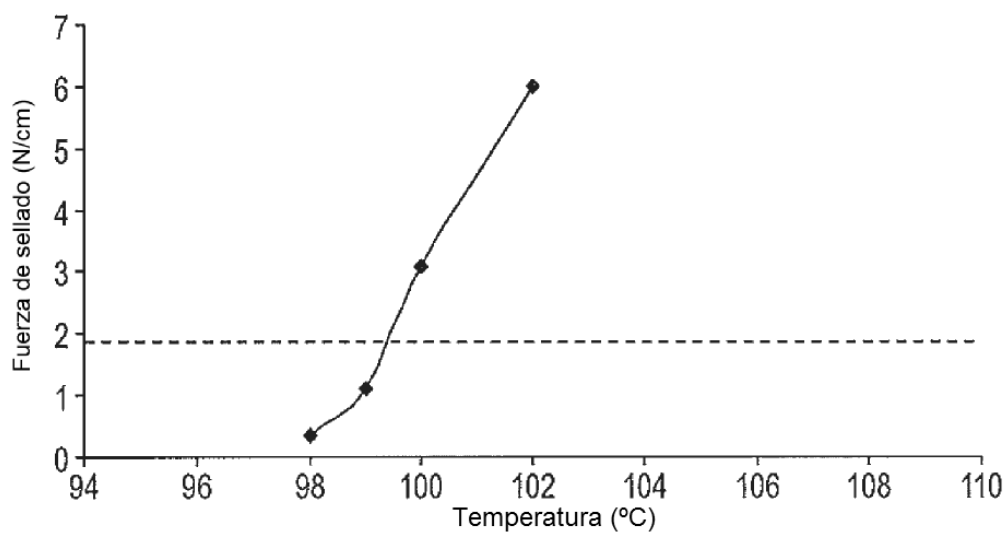


FIG. 3



— C2=5,2 % en peso

FIG. 4



◆ C2=5,2 % en peso

FIG. 5

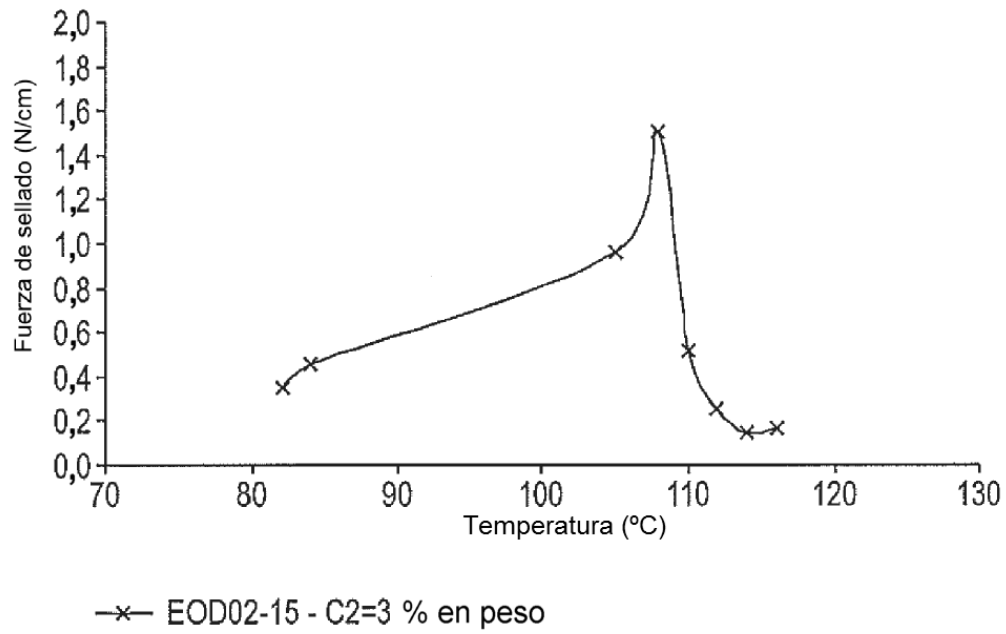


FIG. 6

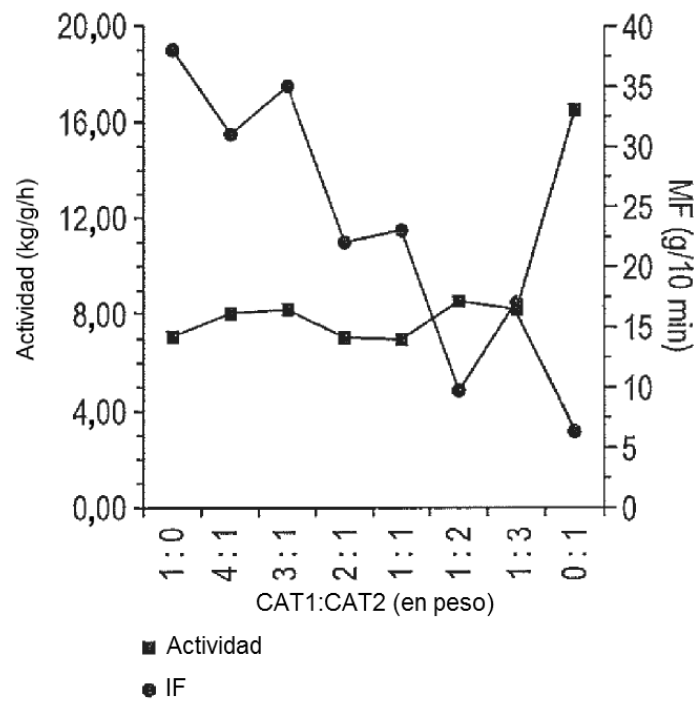




FIG. 7

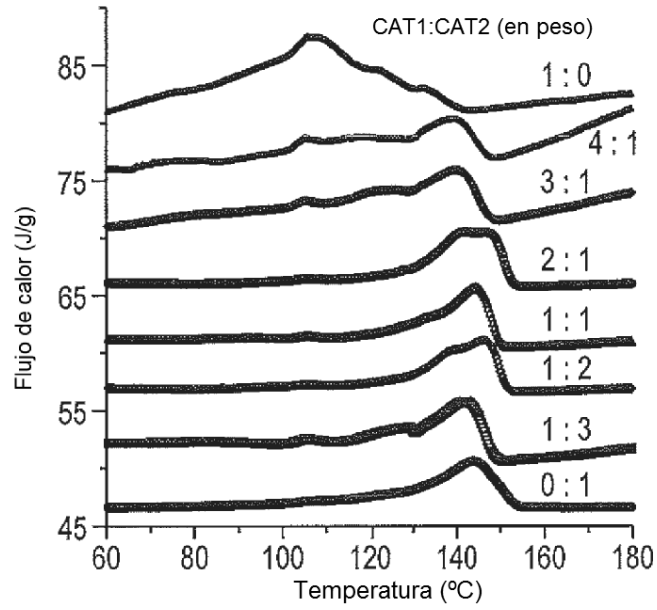


FIG. 8

