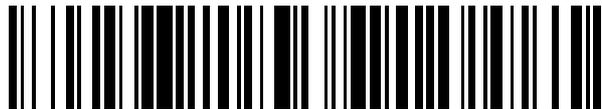


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 781**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2008 E 08834832 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2201047**

54 Título: **Catalizadores de polimerización para producir polímeros con elasticidad en fusión baja**

30 Prioridad:

28.09.2007 US 904735

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

16.08.2016

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TX 73080, US**

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
MCDANIEL, MAX P.;
MARTIN, JOEL L.;
YU, YOULU;
ROHLFING, DAVID C. y
JENSEN, MICHAEL, D.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

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

ES 2 579 781 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

Catalizadores de polimerización para producir polímeros con elasticidad en fusión baja

Antecedentes de la invención

5 Las presentes técnicas se refieren al campo de composiciones organometálicas, composiciones catalíticas para polimerización de olefinas, y métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas usando una composición catalítica.

Esta sección pretende introducir al lector en aspectos de la técnica que pueden estar relacionados con aspectos de las presentes técnicas, que se describen y/o se reivindican más adelante. Por consiguiente, debe entenderse que estas afirmaciones son para ser leídas a la luz de esto, y no como admisiones de la técnica anterior.

10 Se pueden preparar poliolefinas usando catalizadores y diversos tipos de reactores de polimerización que causan la combinación de diversos monómeros, tales como alfa-olefinas, en cadenas de polímero. Estas alfa-olefinas se obtienen a partir del procesamiento de hidrocarburos, tales como petróleo, a diversos compuestos petroquímicos. Se pueden obtener diferentes propiedades si se polimerizan dos o más monómeros de alfa-olefina diferentes para formar un copolímero. Si se usa la misma alfa-olefina para la polimerización, el polímero se puede denominar homopolímero. Según se desarrollan estas cadenas de polímero durante la polimerización, pueden formar partículas sólidas, tales como pelusa o gránulos, que poseen ciertas propiedades y comunican diversas propiedades mecánicas y físicas a los productos finales que comprenden estos polímeros.

15 Los productos preparados a partir de poliolefinas se han hecho cada vez más predominantes en la sociedad como productos plásticos. Un beneficio de estas poliolefinas es que generalmente no son reactivas cuando se ponen en contacto con diversos bienes o productos. En particular, se usan productos plásticos de polímeros de poliolefinas (tales como polietileno, polipropileno y sus copolímeros) para el envasado minorista y farmacéutico (tales como bolsas de presentación, botellas y recipientes para medicación), envasado de alimentos y bebidas (tal como botellas de zumos y refrescos), recipientes caseros e industriales (tales como cubos, barriles y cajas), artículos caseros (tales como electrodomésticos, muebles, alfombras y juguetes), componentes de automóviles, productos para la conducción de fluidos, gases y electricidad (tales como cubiertas de cables, tuberías y conductos), y diversos otros productos industriales y para el consumidor.

20 Se usan muchos métodos para la fabricación de productos a partir de poliolefinas, que incluyen, pero no se limitan a, moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo rotacional, diversos métodos de extrusión, termoformación, moldeo en láminas y colado. Los requisitos mecánicos de la aplicación del producto final, tales como la resistencia a la tracción y la densidad, y/o los requisitos químicos, tales como estabilidad térmica, peso molecular y reactividad química, determinan típicamente qué tipo de poliolefina es adecuada y proporciona las mejores capacidades de procesamiento durante la fabricación.

25 El documento US 2007/197374 describe una composición que comprende un compuesto de metalloceno con un puente fuerte que tiene un sustituyente fluorenilo y un sustituyente ciclopentadienilo sustituido con un grupo alquenilo.

Breve descripción de las figuras

Las ventajas de las técnicas pueden hacerse evidentes tras la lectura de la siguiente descripción detallada y con referencia a los dibujos, en los que:

30 La FIG. 1 representa las estructuras químicas de metallocenos de referencia e ilustrativos de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas;

La FIG. 2 representa las estructuras químicas de metallocenos de referencia; y

La FIG. 3 representa un gráfico log-log de $\tan \delta$ frente a peso molecular, obtenido a partir de medidas reológicas hechas sobre los homopolímeros de etileno ilustrativos descritos en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos 3-24.

Descripción detallada

35 La presente invención es como se describe en la reivindicación 1.

Los catalizadores que se pueden usar en la polimerización de monómero de olefina a poliolefina, p.ej., etileno a polietileno, incluyen complejos organometálicos, tales como compuestos orgánicos que contienen átomos de metal, tales como titanio, circonio, vanadio, cromo, etcétera. Durante la polimerización, estos catalizadores se unen temporalmente al monómero para formar un centro activo que facilita la adición secuencial de unidades de monómero para formar las cadenas de polímero más grandes. Los catalizadores pueden ser combinados con un soporte o activador-soporte (p.ej., un óxido sólido). Además, el catalizador de metal y el óxido sólido pueden ser mezclados con un cocatalizador para activar adicionalmente el catalizador para la polimerización. Las composiciones catalíticas de complejos organometálicos pueden ser útiles tanto para homopolimerización de etileno como para

copolimerización de etileno con comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, u otras α -olefinas superiores.

El polietileno (PE) producido por cualquier número de estas composiciones catalíticas organometálicas tiene generalmente una elasticidad en fusión baja. La elasticidad en fusión puede ser considerada como la tendencia de un polímero fundido a flexionarse o distorsionarse. Aunque en algunas circunstancias, la elasticidad en fusión puede ser útil, tal como para mejorar la estabilidad de burbuja durante la formación de película soplada, en algunos casos la elasticidad en fusión causa capacidades de procesamiento menores que las ideales. Por ejemplo, la elasticidad en fusión puede estar asociada con orientación de película, fractura en fusión y turbidez. Un polímero que tiene alta elasticidad en fusión puede desarrollar orientación significativa durante el procesamiento de película soplada, conduciendo a propiedades anisotrópicas. En tal película, la resistencia al desgarro puede ser demasiado baja en una dirección. En otros casos, un polímero con alta elasticidad en fusión puede exhibir fractura en fusión severa, en la que el polímero tiene un flujo muy irregular o distorsionado durante la extrusión desde la cara de una boquilla, conduciendo a formas no uniformes o irregularidades superficiales. En ciertos casos, el flujo de polímero puede incluso ser interrumpido, ya que el extrudado de polímero se rompe cuando es estirado desde la cara de la boquilla. Incluso en casos menos severos, la elasticidad en fusión puede contribuir a un flujo irregular durante el procesamiento, dando una alta turbidez superficial al artículo acabado.

Uno de los sistemas catalíticos de complejo organometálico a ser desarrollado en los últimos años tiene un centro metálico unido a un anillo de carbono de 5 miembros. Estos sistemas se llaman metalocenos. Un tipo común de sistema de metaloceno tiene un grupo formador de puente que conecta dos anillos de cinco miembros, que están unidos a cada lado de un átomo metálico para formar una estructura de tipo "sandwich". Estos se denominan metalocenos de puente o *ansa*-metalocenos. Aunque los sistemas de metaloceno pueden ser más activos que otros tipos de catalizadores, y los *ansa*-metalocenos pueden formar catalizadores deseables para algunos fines, pueden tender a producir un polímero con alta elasticidad en fusión, que, como se discutió anteriormente, puede no proporcionar el mejor rendimiento de película.

Un desafío adicional en el desarrollo de sistemas de metaloceno para la polimerización de etileno es la producción de resinas de alto peso molecular. Algunos sistemas de metaloceno pueden producir resinas con pesos moleculares más bajos que las producidas usando otros tipos de catalizadores de polimerización de poliolefinas. Sin embargo, las resinas de alto peso molecular producidas con algunos de estos otros tipos de catalizadores de polimerización pueden presentar una alta elasticidad en fusión, lo que puede conducir a propiedades de película indeseables en ciertas aplicaciones de producto. Además, algunos de estos otros catalizadores pueden ser menos eficaces en incorporar comonómeros. En contraste, los metalocenos de puente fuerte ofrecen una excelente incorporación de comonómero, pero pueden generar aún resinas que tienen una elasticidad en fusión demasiado alta para la aplicación de producto deseada. Lo que es deseable para ciertas aplicaciones de producto es un sistema catalítico que dé resinas de alto peso molecular que tengan baja elasticidad en fusión.

Los sistemas catalíticos de metaloceno ofrecen una capacidad significativa para adaptar resinas combinando catalizadores de metaloceno múltiples en un sistema mezclado. Esta capacidad de adaptar resinas puede ser útil en la producción de resinas multimodales. Por ejemplo, las propiedades físicas de tales mezclas de resina pueden ser mejoradas mediante una incorporación de comonómero más alta en las cadenas de alto peso molecular frente a las cadenas de peso molecular más bajo. Cuando se usan en un sistema catalítico de metaloceno mixto, los catalizadores de metaloceno con puente de átomo único de las presentes técnicas pueden dar resinas de alto peso molecular que tienen baja elasticidad en fusión.

Se describirán a continuación una o más realizaciones específicas de las presentes técnicas. En un esfuerzo para proporcionar una descripción concisa de estas realizaciones, no se describen todos los rasgos de una implementación real en la memoria descriptiva. Debe apreciarse que en el desarrollo de cualquier implementación real tal, como en cualquier proyecto de ingeniería o diseño, se deben tomar numerosas decisiones específicas a implementaciones para alcanzar los objetivos específicos de los desarrolladores, tales como el cumplimiento con restricciones relacionadas con el sistema y relacionadas con el negocio, que pueden variar de una implementación a otra. Además, debe apreciarse que tal esfuerzo de desarrollo podría ser complejo y requerir tiempo, pero sería no obstante una tarea rutinaria de diseño, fabricación y elaboración para los expertos habituales que tengan el beneficio de esta descripción.

Las presentes técnicas incluyen nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas y métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas. En algunas realizaciones, las técnicas abarcan una composición catalítica preparada poniendo en contacto un compuesto de *ansa*-metaloceno de puente fuerte que incluye un grupo alquilo sustituyente en uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo, un soporte y/o un activador-soporte, y opcionalmente un compuesto de organoaluminio. La composición catalítica formada como producto de contacto puede incluir los compuestos contactados, productos de reacción formados a partir de los compuestos contactados, o ambos. En otras realizaciones, las presentes técnicas incluyen métodos para preparar la composición catalítica presentada en la presente memoria, y en aún otras realizaciones, las presentes técnicas incluyen métodos para polimerizar olefinas empleando la composición catalítica presentada en la presente memoria. Como se describió anteriormente, la designación del compuesto de organoaluminio como componente opcional en el producto de contacto pretende reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional si no se necesita

para comunicar actividad catalítica a la composición catalítica, por ejemplo, cuando el centro de metal ya tiene un grupo carbonado unido por enlace simple como ligando. Para facilitar la discusión de las técnicas actuales, la discusión contenida en la presente memoria se presenta en secciones.

5 La Sección I presenta composiciones catalíticas y componentes de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas. Las composiciones catalíticas y componentes incluyen compuestos de metalloceno ilustrativos, compuestos de organoaluminio opcionales, activadores/cocatalizadores, ejemplos no limitantes de composiciones catalíticas, y monómeros de olefina que se pueden emplear en las presentes técnicas.

10 La Sección II presenta técnicas para la preparación de composiciones catalíticas que usan los componentes discutidos en la Sección I. Estas preparaciones incluyen el precontacto de las composiciones catalíticas con olefinas, el uso de múltiples etapas de precontacto, las relaciones de composición que se pueden usar en composiciones catalíticas de las presentes técnicas, procedimientos de preparación de catalizadores ilustrativos, y las actividades de catalizadores (en términos de polímero producido por peso de catalizador por hora) que se pueden obtener a partir de las composiciones catalíticas de las presentes técnicas.

15 La Sección III discute diversos procedimientos en los que se pueden usar las composiciones catalíticas de las presentes técnicas para polimerización. Procedimientos particulares discutidos incluyen polimerizaciones en suspensión en bucle, polimerizaciones en fase gaseosa, y polimerizaciones en fase de disolución. También se presenta otra información relevante para la implementación de las composiciones catalíticas de las técnicas actuales en esta sección, incluyendo sistemas de planta para alimentación y retirada de polímero de los reactores, condiciones de polimerización particulares, y productos ilustrativos que se pueden preparar a partir de los polímeros formados usando las composiciones catalíticas de las presentes técnicas.

20

La Sección IV describe ejemplos de polímeros preparados usando composiciones catalíticas de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas. Los ejemplos incluyen datos que indican las mejoras en la elasticidad en fusión que se pueden obtener para polímeros preparados usando composiciones catalíticas ilustrativas de las presentes técnicas. Los resultados que se pueden obtener para pesos moleculares y actividades catalíticas usando las composiciones catalíticas ilustrativas se discuten también.

25

La Sección V presenta procedimientos experimentales que se pueden usar para preparar y ensayar composiciones catalíticas ilustrativas de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas. Las técnicas incluyen un método que se puede usar para la determinación del peso molecular relativo usando un estándar generado a partir de una determinación absoluta de peso molecular y una técnica para la determinación absoluta del peso molecular usando SEC-MALS. Se discute un método para la determinación del tamaño de poro. Además, la sección incluye una discusión de una técnica que se puede usar para la medida de $\tan \delta$, que se usó para determinar la elasticidad en fusión. La Sección V también discute técnicas ilustrativas para la síntesis de los diversos componentes del polímero. Estos procedimientos incluyen técnicas para preparar los activadores-soportes de sílice-alúmina fluorada y alúmina sulfatada. Los procedimientos también incluyen técnicas para preparar metallocenos y polímeros ilustrativos, de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

30

35

I. Composición catalítica y componentes

A. Los compuestos de metalloceno

1. Visión de conjunto

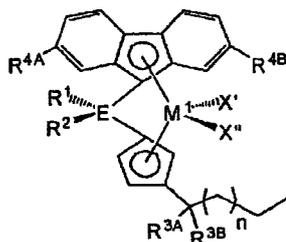
40 Las composiciones catalíticas de la presente invención son como se describen en la reivindicación 1, e incluyen un compuesto de *ansa*-metalloceno de puente fuerte. Las composiciones catalíticas también incluyen un activador, y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio como se describe más adelante adicionalmente. Se presenta una descripción general del complejo de *ansa*-metalloceno en la siguiente subsección 2.

45 El término “de puente” o “*ansa*-metalloceno” se refiere a un compuesto de metalloceno en el que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula están enlazados por un resto formador de puente. Los *ansa*-metallocenos útiles pueden ser “de puente fuerte”, lo que significa que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo están conectados por un grupo formador de puente en donde el enlace del resto formador de puente entre los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es un único átomo. Los metallocenos descritos en la presente memoria son por lo tanto compuestos de tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo) unidos por puente. El grupo formador de puente puede tener la fórmula $>ER^1R^2$, en donde E puede ser un átomo de carbono o un átomo de silicio y en donde E está unido a ambos

50 ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo. En esta realización, R^1 y R^2 son grupos fenilo.

2. Fórmula general del metalloceno

En la presente invención, el *ansa*-metalloceno de la presente invención se expresa por la fórmula general:



En esta fórmula, M¹ puede ser circonio o hafnio, y X' y X'' pueden ser independientemente F, Cl, Br o I. E puede ser C o Si y R¹ y R² son fenilo. R^{3A} y R^{3B} pueden ser independientemente H o metilo, y n puede ser 1 o 2. R^{4A} y R^{4B} pueden ser independientemente H o t-butilo.

5 Como se emplea en la presente memoria, grupos carbonados son grupos que contienen carbono, que pueden incluir, por ejemplo, grupos haluro de alquilo. Tales grupos haluro de alquilo pueden incluir grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquenoilo o haluro de alquenoilo con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo o haluro de aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, incluyendo derivados sustituidos de los mismos.

10 3. Ejemplos no limitantes de estructuras de metaloceno

En realizaciones ilustrativas, el *ansa*-metaloceno puede incluir cualquiera de los compuestos (I-1), (I-2) o (I-4), mostrados en la FIG. 1, o cualquier combinación de los mismos. Se han reportado numerosos procedimientos para preparar compuestos de metaloceno que se pueden emplear en las presentes técnicas. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 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, 15 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, 5.705.578, 5.705.579, 6.187.880 y 6.509.427 describen tales métodos.

B. Compuestos de organoaluminio opcionales

En una realización, las presentes técnicas pueden incluir una composición catalítica que incluye un compuesto de *ansa*-metaloceno de puente fuerte que tiene un resto alquilo unido a un ligando de tipo η⁵-ciclopentadienilo, un 20 activador-soporte de óxido sólido, y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio. La designación del compuesto de organoaluminio como "opcional" pretende reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando puede que no se necesite para comunicar actividad catalítica a la composición catalítica.

Compuestos de organoaluminio que se pueden usar en las presente técnicas incluyen, por ejemplo, compuestos con la fórmula:



en donde X⁵ puede ser un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; X⁶ puede ser alcóxido o arilóxido, teniendo cualquiera de los cuales de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n puede ser un número de 1 a 3, inclusive. En diversas realizaciones, X⁵ puede ser un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los restos usados para X⁵ pueden incluir, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, isohexilo, heptilo u octilo. En otras realizaciones, X⁶ puede ser independientemente fluoruro, cloruro, bromuro, 30 metóxido, etóxido o hidruro. En aún otra realización, X⁶ puede ser cloruro.

En la fórmula Al(X⁵)_n(X⁶)_{3-n}, n puede ser un número de 1 a 3 inclusive, y en una realización ilustrativa, n es 3. El valor de n no está restringido a un número entero, por lo tanto esta fórmula puede incluir compuestos de sesquihaluro, y otros compuestos racimo de organoaluminio.

35 De manera general, compuestos de organoaluminio que se pueden usar en las presentes técnicas pueden incluir compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluros de dialquilaluminio, compuestos de alcóxidos de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de tales compuestos de organoaluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, tributilaluminio, tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, o cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. Si el isómero de alquilo particular no está especificado, el compuesto puede abarcar todos los isómeros que puedan surgir de un grupo alquilo especificado particular.

En algunas realizaciones, las presentes técnicas pueden incluir precontactar el *ansa*-metaloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto 45 esta mezcla precontactada con el activador-soporte de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, se puede añadir una porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla precontactada preparada cuando la mezcla precontactada es puesta en contacto con el activador de óxido

sólido. Sin embargo, se puede emplear todo el compuesto de organoaluminio para preparar el catalizador en la etapa de precontacto o bien de postcontacto. Alternativamente, el óxido sólido también se puede tratar con alquilo de aluminio antes de ser tratada con metaloceno u otras mezclas. Estas etapas de precontacto no se requieren, y todo de los componentes catalíticos pueden ser puestos en contacto en una única etapa.

5 Además, se puede usar más que un compuesto de organoaluminio, en la etapa de precontacto o bien de postcontacto, o en cualquier procedimiento en el que se pongan en contacto los componentes catalíticos. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en etapas múltiples, las cantidades de compuesto de organoaluminio presentadas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada en las mezclas tanto precontactadas como postcontactadas, y cualquier compuesto de organoaluminio añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se presentan las cantidades totales de compuestos de organoaluminio, independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio, o más que un compuesto de organoaluminio. De nuevo, compuestos de organoaluminio ilustrativos usados en realizaciones de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo, trietilaluminio (TEA), tri-n-butilaluminio (TNBA), trisobutilaluminio (TIBA), o cualquier combinación de los mismos.

15 C. El activador/cocatalizador

1. Visión de conjunto

Realizaciones de las presentes técnicas abarcan una composición catalítica que incluye: un compuesto de *ansa*-metaloceno de puente fuerte presentado en la presente memoria, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio, y un activador. El activador puede ser requerido para debilitar los enlaces entre el centro de metal y ligandos X' o X'', discutidos anteriormente, permitiendo la complejación del centro de metal con una olefina. Además, un activador o co-catalizador puede reemplazar a X' o X'' con un grupo carbonado que tiene un enlace simple al metal. El activador puede ser un activador-soporte que incluye: un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, como se discute en la siguiente subsección 2; un activador-soporte mineral intercambiable en iones o de capas, como se discute en la siguiente subsección 3; un compuesto de organoaluminóxano, como se discute en la siguiente subsección 4; un compuesto de organoboro u organoborato, como se discute en la siguiente subsección 5; o un compuesto ionizante, como se discute en la siguiente subsección 6; o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores.

En algunas realizaciones, puede que no se requiera aluminóxano para formar la composición catalítica presentada en la presente memoria, un rasgo que permite menores costes de producción de polímeros. Por consiguiente, se pueden usar compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y uno o más activadores-soportes en ausencia de aluminóxanos. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que los compuestos de organoaluminio pueden no activar los catalizadores de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.

Adicionalmente, puede que no se requieran compuestos de borato o $MgCl_2$ para formar la composición catalítica de las presentes técnicas, aunque se pueden usar opcionalmente aluminóxano, compuestos de borato, $MgCl_2$, o cualquier combinación de los mismos en la composición catalítica de las presentes técnicas. Además, en compuestos tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos, se pueden usar como cocatalizadores con el *ansa*-metaloceno, en presencia o bien en ausencia del soporte activador. Tales cocatalizadores se pueden usar con el *ansa*-metaloceno, en presencia o bien en ausencia de un compuesto de organoaluminio, como se especifica en la presente memoria. Por tanto, el compuesto de organoaluminio es opcional: cuando un ligando en el metaloceno es un grupo hidrocarbilo, H o BH_4 ; cuando el activador incluye un compuesto de organoaluminóxano; o cuando ambas de estas condiciones están presentes.

Sin embargo, las composiciones catalíticas de las presentes técnicas pueden ser activas en ausencia sustancial de cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos.

2. Activadores-soportes de óxido sólido tratado químicamente

a. Visión de conjunto

Las presentes técnicas abarcan composiciones catalíticas que incluyen un activador-soporte ácido, tal como, por ejemplo, un óxido sólido tratado químicamente (CTSO, por sus siglas en inglés). Se puede usar un CTSO en combinación con un compuesto de organoaluminio. El activador-soporte puede incluir un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones. El activador-soporte puede incluir compuestos tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de cinc, heteropolitungstato, titanía, circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, y similares, o cualquier mezcla o combinación de los mismos. El anión atractor de electrones puede incluir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, sulfito, fluoroborato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o sin sustituir, arenosulfonato sustituido o sin sustituir, alquilsulfato sustituido o sin sustituir, o cualquier combinación de los mismos.

El activador-soporte puede incluir el producto de contacto de un compuesto de óxido sólido y una fuente de aniones atractores de electrones, presentado en la siguiente subsección b. El compuesto de óxido sólido puede incluir un óxido inorgánico y puede ser calcinado opcionalmente antes de contactar con la fuente de aniones atractores de electrones. El producto de contacto también puede ser calcinado durante o bien después de que el compuesto de óxido sólido sea puesto en contacto con la fuente de aniones atractores de electrones. En esta realización, el compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. En otra realización, el activador-soporte puede incluir el producto de contacto de un compuesto de óxido sólido calcinado y una fuente de aniones atractores de electrones.

El activador-soporte tratado puede exhibir actividad mejorada en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el activador-soporte puede funcionar como compuesto de soporte de óxido sólido con una función ionizante, polarizante o debilitante de enlaces adicional, denominada colectivamente función "activadora", debilitando el enlace metal-ligando entre un ligando aniónico y el metal en el metaloceno. Por tanto, se puede considerar que el activador-soporte exhibe una función "activadora", independientemente de si ioniza el metaloceno, abstrae un ligando aniónico para formar un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, se coordina simplemente a un ligando aniónico cuando éste contacta con el activador-soporte, o cualesquiera otros mecanismos por los que pudiera ocurrir ionización, polarización o debilitamiento de enlaces. Al preparar las composiciones catalíticas basadas en metaloceno de las presentes técnicas, el activador-soporte se usa típicamente junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, que incluye, pero no se limita a, un compuesto de organoaluminio, cuando el compuesto de metaloceno no incluye ya tal ligando. En una realización el óxido sólido tratado puede ser puesto en contacto con el alquilaluminio antes de ser expuesto al metaloceno.

El activador-soporte puede incluir un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxidos mixtos, o una combinación de materiales de óxidos inorgánicos que se trata químicamente con un componente atractor de electrones, y se trata opcionalmente con otro ión metálico. Por tanto, el óxido sólido de las presentes técnicas abarca materiales de óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" tales como sílice-alúmina o sílice-circonia o sílice-titania, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos metálicos mixtos tales como sílice-alúmina, con más que un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, se pueden preparar por co-gelificación, impregnación o deposición química, y están abarcados por las presentes técnicas.

Además, el activador-soporte puede incluir un metal o ión metálico adicional tal como cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de activadores-soportes que incluyen además un metal o ión metálico adicional incluyen, por ejemplo, alúmina impregnada con cinc clorado, alúmina impregnada con cinc fluorado, alúmina impregnada con vanadio clorado, sílice-alúmina impregnada con cinc fluorado, alúmina impregnada con níquel clorado, o cualquier combinación de los mismos.

El activador-soporte de las presentes técnicas puede incluir un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido puede ser tratado químicamente con un componente atractor de electrones, típicamente un anión atractor de electrones, para formar un activador-soporte. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente atractor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Por tanto, el activador-soporte exhibe una acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido sin tratar. La actividad de polimerización del óxido sólido tratado químicamente puede ser potenciada sobre la actividad mostrada por un óxido sólido sin tratar.

El óxido sólido tratado químicamente puede incluir un óxido inorgánico sólido, que incluye oxígeno y un elemento seleccionado del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que incluye oxígeno y un elemento seleccionado de los elementos lantánidos o actínidos. Por ejemplo, el óxido inorgánico puede incluir oxígeno y un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

Materiales o compuestos de óxido sólido adecuados que se pueden usar en el óxido sólido tratado químicamente de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo, 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. Óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo, óxidos mixtos de cualquier combinación de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Zn, Zr y similares. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de las presentes técnicas también pueden incluir sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, muchos minerales de arcilla, arcillas pilarizadas, alúmina-titania, alúmina-circonia, aluminofosfato y similares. Se presentan procedimientos para formar tales óxidos sólidos, y óxidos sólidos tratados químicamente ilustrativos, en las siguientes subsecciones c y d, respectivamente. Concentraciones de aniones atractores de electrones que pueden ser útiles en la formación de óxidos sólidos tratados químicamente se presentan en la siguiente subsección e.

b. Tratamiento químico del óxido sólido

Un material de óxido sólido que se puede usar en las presentes técnicas puede ser tratado químicamente poniéndolo en contacto con un componente atractor de electrones, típicamente una fuente de aniones atractores de electrones, para causar o potenciar la activación del complejo de metaloceno. Además, el material de óxido sólido puede ser tratado químicamente con otro ión metálico, que puede ser el mismo que o diferente de cualquier elemento metálico que constituye el material de óxido sólido, después ser calcinado para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Alternativamente, pueden ser puestos en contacto y calcinados simultáneamente un material de óxido sólido y una fuente de aniones atractores de electrones. El método por el que el óxido puede ser puesto en contacto con un componente atractor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión atractor de electrones, puede incluir, por ejemplo, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, o vaporización de un compuesto sobre el otro. En realizaciones de las presentes técnicas, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión atractor de electrones y opcionalmente el ión metálico puede ser calcinada.

El componente atractor de electrones usado para tratar el óxido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido tras el tratamiento. En una realización, el componente atractor de electrones es típicamente un anión atractor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil que pueda servir como fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de aniones atractores de electrones incluyen, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, trifluorometanosulfonato (triflato), bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o sin sustituir, arenosulfonato sustituido o sin sustituir, alquilsulfato sustituido o sin sustituir y similares, incluyendo cualesquiera mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden usar para las presentes técnicas otros compuestos iónicos o no iónicos que sirvan como fuentes para estos aniones atractores de electrones. El óxido sólido tratado químicamente puede incluir un óxido sólido sulfatado o una alúmina sulfatada.

Los términos alcanosulfonato y alquilsulfato se refieren a aniones que tienen la fórmula general $[R^B SO_2 O]^-$ y $[(R^B O)SO_2 O]^-$, respectivamente, en donde R^B puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF₃, Ph, xililo, mesitilo o OPh. Así, el alcanosulfonato y alquilsulfonato pueden ser referidos como estando sustituidos o bien sin sustituir. En una realización, el grupo alquilo del alcanosulfonato o alquilsulfonato puede tener hasta 12 átomos de carbono. En otra realización, el grupo alquilo del alcanosulfonato o alquilsulfonato puede tener hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Tales alcanosulfonatos pueden incluir, por ejemplo, metanosulfonato, etanosulfonato, 1-propanosulfonato, 2-propanosulfonato, 3-metilbutanosulfonato, trifluorometanosulfonato, triclorometanosulfonato, clorometanosulfonato, 1-hidroxietanosulfonato, 2-hidroxi-2-propanosulfonato o 1-metoxi-2-propanosulfonato. En otras realizaciones, ejemplos de alquilsulfatos incluyen, por ejemplo, metilsulfato, etilsulfato, 1-propilsulfato, 2-propilsulfato, 3-metilbutil sulfato, trifluorometanosulfato, triclorometilsulfato, clorometilsulfato, 1-hidroxietilsulfato, 2-hidroxi-2-propilsulfato o 1-metoxi-2-propilsulfato.

El término arenosulfonato se refiere a aniones que tienen la fórmula general $[Ar^A SO_2 O]^-$, en donde Ar^A puede ser un grupo arilo que tiene hasta 14 átomos de carbono, y que puede estar sustituido opcionalmente con un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBU, OCF₃, Ph, OPh o R^C , en donde R^C puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono. Así, el arenosulfonato puede ser referido como arenosulfonato sustituido o sin sustituir. Como el grupo arilo Ar^A puede estar sustituido con una cadena lateral de alquilo, R^C , que puede incluir una cadena lateral de alquilo larga, el término arenosulfonato abarca detergentes. El grupo arilo del arenosulfonato puede tener hasta 10 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales arenosulfonatos incluyen, por ejemplo, bencenosulfonato, naftalenosulfonato, p-toluenosulfonato, m-toluenosulfonato, 3,5-xilenosulfonato, trifluorometoxibencenosulfonato, triclorometoxibencenosulfonato, trifluorometilbencenosulfonato, triclorometilbencenosulfonato, fluorobencenosulfonato, clorobencenosulfonato, 1-hidroxietanobencenosulfonato o 3-fluoro-4-metoxibencenosulfonato.

Cuando el componente atractor de electrones incluye una sal de un anión atractor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permita que la sal se revierta o descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como fuente para el anión atractor de electrones pueden incluir, por ejemplo, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento iónico entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas comunicadas a la sal por el catión y similares, y estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión atractor de electrones incluyen, por ejemplo, amonio, trialkilamonio, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, H^+ o $[H(OEt)_2]^+$.

c. Ejemplos de procedimientos para producir un óxido sólido tratado químicamente

Se pueden usar combinaciones de uno o más aniones atractores de electrones diferentes, en proporciones variantes, para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Tales combinaciones pueden ser puestas en contacto con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez del activador-soporte deseada. Por ejemplo, las presentes técnicas pueden emplear dos o más compuestos fuente de aniones atractores de electrones en dos o más etapas de contacto independientes. Así,

un ejemplo de tal procedimiento por el que se puede preparar un activador-soporte es como sigue. Un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de aniones atractores de electrones para formar una primera mezcla, y esta primera mezcla se calcina. La primera mezcla calcinada se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones atractores de electrones para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se calcina para formar un compuesto de óxido sólido tratado químicamente. En tal procedimiento, los primer y segundo compuestos fuente de aniones atractores de electrones pueden ser compuestos diferentes o pueden ser el mismo compuesto.

El activador-soporte de óxido sólido se puede producir por un procedimiento que incluye poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un compuesto fuente de aniones atractores de electrones para formar una primera mezcla. La primera mezcla se calcina después para formar el activador-soporte de óxido sólido.

En otras realizaciones, el activador-soporte de óxido sólido se puede producir por un procedimiento que incluye poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de aniones atractores de electrones para formar una primera mezcla. La primera mezcla se calcina, y después la primera mezcla calcinada se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones atractores de electrones para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se calcina para formar el activador-soporte de óxido sólido. El activador-soporte de óxido sólido se puede denominar compuesto de óxido sólido tratado químicamente (CTSO).

Alternativamente, el activador-soporte de óxido sólido se puede producir poniendo en contacto un óxido sólido con un compuesto fuente de aniones atractores de electrones. En este procedimiento el compuesto de óxido sólido puede ser calcinado antes, durante o después de contactar con la fuente de aniones atractores de electrones, y cuando haya aluminóxanos u organoboratos presentes.

La calcinación de los óxidos sólidos tratados se puede realizar en una atmósfera ambiente o inerte, 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 otras realizaciones, la calcinación se puede realizar a una temperatura de 300°C a 800°C, y en aún otras realizaciones, la calcinación se puede realizar a una temperatura de 400°C a 700°C. La calcinación se puede realizar de 1 hora a 50 horas, o de 3 a 20 horas. En realizaciones ilustrativas, la calcinación se puede llevar a cabo de 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C.

Además, la calcinación se puede realizar típicamente en una atmósfera ambiente, a temperatura elevada. De manera general, la calcinación se puede realizar en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, la calcinación se puede realizar en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o en una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

El componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor que 0,1 cc/g, un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g, o un volumen de poro mayor que 1,0 cc/g. El componente de óxido sólido puede tener un área de superficie de 100 a 1.000 m²/g, de 200 a 800 m²/g, o de 250 a 600 m²/g.

d. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente

El material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de ión haluro o ión sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente ser tratado con un ión metálico, calcinado después para proporcionar el activador-soporte en la forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato, denominada agente sulfatante, una fuente de ión cloruro, denominada agente clorurante, una fuente de ión fluoruro, denominada agente fluorurante, o una combinación de las mismas, y ser calcinado para proporcionar el activador de óxido sólido. Ejemplos de activadores-soportes ácidos útiles pueden incluir, por ejemplo: 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; cinc-alúmina clorada; sílice-alúmina tratada con triflato; sílice-titania fluorada, sílice tratada con fluoroborato, una arcilla pilarizada, tal como montmorillonita pilarizada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los activadores-soportes puede ser tratado opcionalmente con otro ión metálico, típicamente de una sal o compuesto metálico, en donde el ión metálico puede ser el mismo que o diferente de cualquier metal que constituya el material de óxido sólido.

El activador-soporte de óxido tratado puede incluir un óxido sólido fluorurado en la forma de un sólido en partículas, por tanto se puede añadir una fuente de ión fluoruro al óxido por tratamiento con un agente fluorurante. Por ejemplo, se puede añadir ión fluoruro al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo por ejemplo, alcoholes que tienen uno a tres átomos de carbono. Tales alcoholes se pueden seleccionar debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Alternativamente, la fuente fluorurante puede ser mezclada en seco con el óxido sólido antes de la calcinación. Ejemplos de agentes fluorurantes que se pueden usar en las presentes técnicas incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio ((NH₄)₂SiF₆), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro (hexafluorosilicato) de amonio ((NH₄)₂TiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), ácido tetrafluorobórico (HBF₄), hexafluorotitanato de amonio (NH₄)₂TiF₆,

hexafluorocirconato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Se usa a menudo un agente fluorurante específico, bifluoruro de amonio NH_4HF_2 , debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

5 El óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorurante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente fluorurante capaz de contactar profusamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorurantes descritos anteriormente, se pueden usar agentes fluorurantes orgánicos volátiles. Tales agentes fluorurantes orgánicos volátiles que se pueden usar en realizaciones incluyen, por ejemplo, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. También se puede usar fluoruro de hidrógeno gaseoso o el propio flúor con el óxido sólido que se fluorura durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorurante puede ser vaporizar un agente fluorurante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

10 De manera similar, el óxido sólido tratado químicamente puede incluir un óxido sólido clorurado en la forma de un sólido en partículas, así, se puede añadir una fuente de ión cloruro al óxido por tratamiento con un agente clorurante. El ión cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido también puede ser tratado con un agente clorurante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente clorurante que pueda ser capaz de servir como fuente de cloruro y de contactar profusamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes clorurantes orgánicos volátiles. Ejemplos de tales agentes clorurantes orgánicos volátiles incluyen, por ejemplo, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cloruros metálicos volátiles como SiCl_4 , AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , BCl_3 , SnCl_4 , etc. o cualquier combinación de los mismos. También se puede usar cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente clorurante puede ser vaporizar un agente clorurante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

e. Concentración de aniones atractores de electrones

25 Cuando el activador-soporte incluye un óxido sólido tratado químicamente que incluye un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, el anión atractor de electrones se puede añadir al óxido sólido en una cantidad mayor que 1% en peso del óxido sólido. El anión atractor de electrones se puede añadir al óxido sólido en una cantidad mayor que 2% en peso del óxido sólido, mayor que 3% en peso del óxido sólido, mayor que 5% en peso del óxido sólido, o mayor que 7% en peso del óxido sólido.

30 La cantidad de ión atractor de electrones, por ejemplo ión fluoruro o cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de 1 a 50% en peso, donde los porcentajes en peso están basados en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alúmina, antes de calcinar. La cantidad de ión atractor de electrones, por ejemplo ión fluoruro o cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de 3 a 25% en peso o de 4 a 20% en peso. Alternativamente, el ión haluro se puede usar en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, de 0,1% a 50%, de 0,5% a 40%, o de 1% a 30% en peso de ión haluro en relación al peso del óxido sólido. Si el ión fluoruro o cloruro se añade durante la calcinación, tal como cuando se calcina en presencia de CCl_4 , puede que no haya típicamente, o haya sólo niveles traza, de ión fluoruro o cloruro en el óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede ser secado por cualquier método. Tales métodos pueden incluir, por ejemplo, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío, o secado por rociado. También puede ser posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

35 La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g. Alternativamente, el volumen de poro puede ser mayor que 0,8 cc/g, o mayor que 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener un área de superficie mayor que 100 m^2/g , 250 m^2/g o 350 m^2/g . De manera general, la sílice-alúmina de las presentes técnicas puede tener un contenido de alúmina de 5 a 95%. Alternativamente, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 5 a 50%, o de aproximadamente 8 a 30% de alúmina en peso.

40 El óxido sólido sulfatado puede incluir sulfato y un componente de óxido sólido tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede ser tratado además con un ión metálico de tal modo que el óxido sulfatado calcinado puede incluir un metal. Por ejemplo, el óxido sólido sulfatado puede incluir sulfato y alúmina. La alúmina sulfatada se puede formar por un procedimiento en donde la alúmina es tratada con una fuente de sulfato, que incluye, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio, sulfato de cinc, sulfato de aluminio, sulfato de níquel o sulfato de cobre, entre otros. En realizaciones, este procedimiento se puede realizar formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Alternativamente la sal de sulfato, tal como bisulfato de amonio, puede ser mezclada en seco con la alúmina antes de calcinar.

45 La cantidad de ión sulfato presente antes de calcinar puede ser de 1% a 50% en peso, de 2% a 30% en peso, o de 5% a 25% en peso, donde los porcentajes en peso están basados en el peso del óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede ser secado por cualquier método, que incluye, pero no se

limita a, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío o secado por rociado, aunque también puede ser posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de ser tratado con un componente atractor de electrones tal como ión haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido de las presentes técnicas puede ser tratado con una fuente de metal, que incluye sales metálicas o compuestos que contienen metal. Estos compuestos pueden ser añadidos a o impregnados sobre el óxido sólido en forma de solución, y ser convertidos posteriormente en el metal soportado tras la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede incluir además cinc, níquel, vanadio, 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 puede ser tratado con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que el óxido sólido puede ser tratado con el anión atractor de electrones.

Además, se puede usar cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que el óxido es puesto en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, por ejemplo, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre el otro, y técnicas similares. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión atractor de electrones, y el ión metálico puede ser calcinada. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones atractores de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal pueden ser puestos en contacto y calcinados simultáneamente.

El compuesto de *ansa*-metaloceno puede ser puesto en contacto con un monómero de olefina y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con un activador-soporte ácido. Una vez que la mezcla precontactada de metaloceno, monómero, y un componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, p.ej., un cocatalizador de organoaluminio, es puesta en contacto con el activador-soporte ácido, la composición se puede denominar mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada puede ser dejada permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

Se han reportado diversos procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que se pueden usar en las presentes técnicas. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987 y 6.548.441, describen tales métodos.

3. Activadores-soportes minerales intercambiables en iones y de capas

El activador-soporte de las presentes técnicas puede incluir arcillas minerales que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Estos activadores-soportes incluyen materiales intercambiables en iones, tales como, por ejemplo, compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, bien con estructuras de capas o bien no de capas, y cualquier combinación de los mismos. Activadores-soportes minerales de arcilla típicos incluyen aluminosilicatos de capas tales como arcillas pilarizadas. Aunque se puede usar el término "soporte", no se pretende que sea interpretado como un componente inerte de la composición catalítica, sino que por el contrario puede ser considerado una parte activa de la composición catalítica, debido a su íntima asociación con el *ansa*-metaloceno y el componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, tal como un organoaluminio. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el activador-soporte intercambiable en iones puede servir como reaccionante insoluble que reacciona con el *ansa*-metaloceno y componentes de organoaluminio para formar una composición catalítica usada para producir polímero. Cuando el activador-soporte ácido incluye un activador-soporte intercambiable en iones, puede ser tratado opcionalmente con un anión atractor de electrones tal como los discutidos anteriormente, aunque típicamente el activador-soporte intercambiable en iones no se trata con un anión atractor de electrones.

Los materiales de arcilla de las presentes técnicas pueden abarcar materiales bien en su estado natural o bien que han sido tratados con diversos iones por humedecimiento, intercambio iónico o pilarización. El activador-soporte de material de arcilla de las presentes técnicas puede incluir arcillas que han sido intercambiadas en iones con cationes grandes, que incluyen cationes complejos metálicos altamente cargados, polinucleares. Sin embargo, los activadores-soportes de materiales de arcilla de las presentes técnicas también abarcan arcillas que han sido intercambiadas en iones con sales simples, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

El activador-soporte de arcilla de las presentes técnicas puede incluir arcillas pilarizadas. El término arcillas pilarizadas se puede usar para hacer referencia a materiales de arcilla que han sido intercambiados en iones con cationes complejos metálicos altamente cargados, típicamente polinucleares. Ejemplos de tales iones incluyen, por ejemplo, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. Por tanto, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla pueden ser reemplazados con iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos pueden ser inmovilizados después dentro de las intercapas de la arcilla, y cuando se calcina son convertidos en "pilares" de óxido metálico, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. Por tanto, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los

pilares de soporte entre capas de arcilla, la estructura reticular expandida puede ser mantenida, aumentando la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material pilarizante y el material de arcilla parental usado.

5 El procedimiento de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede usar cualquier arcilla pilarizada que pueda potenciar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de las presentes técnicas. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados para pilarización pueden incluir, por ejemplo: alofanos; esmectitas, que incluyen esmectitas dioctaédricas (Al) y trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas, tales como, montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas tales como sepiolitas y atapulgitas (paligorskitas); arcillas de serpentina; illita; laponita; saponita; o cualquier combinación de las mismas. En una realización, el activador-soporte de arcilla pilarizada puede incluir bentonita o montmorillonita, apuntando que el componente principal de la bentonita es montmorillonita.

15 Los activadores-soportes intercambiables en iones tales como arcillas pilarizadas usados para preparar las composiciones catalíticas de las presentes técnicas pueden ser combinados con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, por ejemplo, zeolitas, óxidos inorgánicos, u óxidos inorgánicos fosfatados. En realizaciones, materiales de soporte típicos que se pueden usar a este respecto incluyen, por ejemplo, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, alúmina fluorada, alúmina silada, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de cinc, sílice fosfatada, alúmina fosfatada, sílice-titania, sílice/titania coprecipitadas, alúmina fluorada/silada, y cualquier combinación o mezcla de los mismos. La cantidad de compuesto de *ansa*-metaloceno en relación al activador-soporte intercambiable en iones usado para preparar la composición catalítica de las presentes técnicas puede ser de 0,1% en peso a 15% en peso de complejo de *ansa*-metaloceno, en base al peso del componente activador-soporte (no en base a la mezcla metaloceno-arcilla final), o de 1% en peso a 10% en peso de *ansa*-metaloceno.

25 La mezcla de *ansa*-metaloceno y activador-soporte de arcilla puede ser puesta en contacto y mezclada durante cualquier cantidad de tiempo suficiente para permitir una interacción profusa entre el *ansa*-metaloceno y el activador-soporte. Se puede conseguir suficiente deposición del componente de metaloceno sobre la arcilla sin calentar una mezcla de arcilla y complejo de metaloceno. Por ejemplo, el compuesto de *ansa*-metaloceno y el material de arcilla pueden ser mezclados simplemente a un intervalo de temperatura de la temperatura ambiente a 93,3°C (200°F) para conseguir la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el activador-soporte de arcilla. Alternativamente, el compuesto de *ansa*-metaloceno y el material de arcilla pueden ser mezclados de 37,8°C a 82,2°C (100°F a 180°F) para conseguir la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el activador-soporte de arcilla.

35 Las presentes técnicas abarcan composiciones catalíticas que incluyen un activador-soporte ácido, que puede incluir un mineral de capas. El término "mineral de capas" se usa en la presente memoria para describir materiales tales como minerales de arcilla, arcillas pilarizadas, arcillas intercambiadas en iones, arcillas exfoliadas, arcillas exfoliadas gelificadas en otra matriz de óxido, minerales de capas mezclados o diluidos con otros materiales, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Cuando el activador-soporte ácido incluye un mineral de capas, puede ser tratado opcionalmente con un anión atractor de electrones tal como los presentados en la presente memoria, aunque típicamente el mineral de capas no se trata con un anión atractor de electrones. Por ejemplo, se puede usar una arcilla mineral como activador-soporte.

40 Los minerales de arcilla incluyen generalmente el gran grupo de minerales de capas finamente cristalinos, similares a láminas, que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias y similares, y que constituyen una clase de minerales de silicatos y aluminosilicatos hidratados con estructuras similares a láminas y áreas de superficie muy altas. Este término también se puede usar para describir silicatos de magnesio hidratados con una estructura de filosilicato. Ejemplos de minerales de arcilla que se pueden usar en las presentes técnicas incluyen, por ejemplo, alofanos; esmectitas, que incluyen esmectitas dioctaédricas (Al) y trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas, tales como, montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas tales como sepiolitas y atapulgitas (paligorskitas); arcillas de serpentina; illita; laponita; saponita; o cualquier combinación de las mismas. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen a los grupos de arcillas de caolinita, montmorillonita o illita.

50 Cuando se usan minerales de capas como activadores-soportes o activadores de metalocenos, los minerales de capas pueden ser calcinados antes de su uso como activadores. Temperaturas de calcinación típicas pueden oscilar de 100°C a 700°C, de 150°C a 500°C, o de 200°C a 400°C.

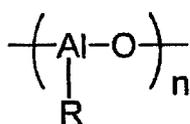
4. Activadores/cocatalizadores de organoaluminoxano

55 Las presentes técnicas pueden incluir composiciones catalíticas que usan compuestos de organoaluminoxano como activadores y/o cocatalizadores. En estas realizaciones, la composición catalítica puede no requerir un activador-soporte ácido tal como un óxido sólido tratado químicamente para debilitar los enlaces entre el metal y los ligandos X' o X'', ya que el organoaluminoxano puede realizar esta función, o puede reemplazar los ligandos X' o X'' con especies más activas. La composición catalítica puede también no requerir un compuesto de organoaluminio. Por tanto, cualesquiera compuestos de *ansa*-metaloceno presentados en la presente memoria pueden ser combinados

con cualquiera de los aluminoxanos presentados en la presente memoria, o cualquier combinación de aluminoxanos presentados en la presente memoria, para formar composiciones catalíticas de las presentes técnicas. Además, cualesquiera compuestos de *ansa*-metalloceno presentados en la presente memoria pueden ser combinados con cualquier aluminoxano o combinación de aluminoxanos, y opcionalmente un activador-soporte tal como, por ejemplo, un mineral de capas, un activador-soporte intercambiable en iones, un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato, para formar una composición catalítica de las presentes técnicas.

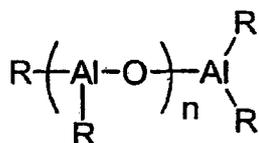
Los aluminoxanos pueden denominarse poli(óxidos de hidrocarbilaruminio) u organoaluminoxanos. Los otros componentes catalíticos pueden ser puestos en contacto con el aluminoxano en un disolvente de un compuesto de hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que pueda ser sustancialmente inerte a los reaccionantes, intermedios y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera puede ser recogida por cualesquiera métodos, que incluyen, pero no se limitan a, filtración, o la composición catalítica puede ser introducida en el reactor de polimerización sin ser aislada.

El compuesto de aluminoxano de las presentes técnicas puede ser un compuesto de aluminio oligomérico, en donde el compuesto de aluminoxano puede incluir estructuras lineales, cíclicas o en jaula, o mezclas de las tres. Compuestos de aluminoxano cíclico que tienen la fórmula:



en donde

R puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n puede ser un número entero de 3 a 10 pueden estar abarcados por las presentes técnicas. El resto (AlRO)_n mostrado aquí también constituye la unidad repetitiva en un aluminoxano lineal. Por tanto, aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



en donde

R puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n puede ser un número entero de 1 a 50, también están abarcados por las presentes técnicas.

Además, los aluminoxanos también pueden tener estructuras en jaula de la fórmula R⁵_{m+α}R^b_{m-α}Al_{4m}O_{3m}, en donde m puede ser 3 o 4 y α es igual a n_{Al(3)}} - n_{O(2)}} + n_{O(4)}}. En esta estructura n_{Al(3)}} es el número de átomos de aluminio de coordinación tres, n_{O(2)}} es el número de átomos de oxígeno de coordinación dos, y n_{O(4)}} es el número de átomos de oxígeno de coordinación cuatro. R^t representa un grupo alquilo terminal y R^b representa un grupo alquilo formador de puente, cualquiera de los cuales puede tener de 1 a 10 átomos de carbono.

Por tanto, los aluminoxanos pueden ser representados generalmente por fórmulas tales como (R-Al-O)_n, R(R-Al-O)_nAlR₂, y similares, en donde el grupo R puede ser un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y n puede representar un número entero de 1 a 50. Los compuestos de aluminoxano de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, isopropilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, o combinaciones de los mismos.

Aunque organoaluminoxanos con diferentes tipos de grupos R están abarcados por las presentes técnicas, también se pueden usar metilaluminoxano (MAO), etilaluminoxano o isobutilaluminoxano como cocatalizadores usados en las composiciones de las presentes técnicas. Estos aluminoxanos se pueden preparar a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y se pueden denominar poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. Está también dentro del alcance de las técnicas actuales usar un aluminoxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.794.096, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Las presentes técnicas abarcan muchos valores de n en las fórmulas de aluminoxanos (R-Al-O)_n y R(R-Al-O)_nAlR₂. En aluminoxanos típicos, n es al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminoxano, el valor de n puede ser variable dentro de una única muestra de

aluminoxano, y tales combinaciones de organoaluminoxanos están abarcadas por los métodos y composiciones de las presentes técnicas.

5 En realizaciones de las presentes técnicas que incluyen el aluminoxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminoxano al metaloceno en la composición puede ser de 1:10 a 100.000:1, o de 5:1 a 15.000:1. La cantidad de aluminoxano opcional añadido a una zona de polimerización puede ser una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 mg/l a 1.000 mg/l, de 0,1 mg/l a 100 mg/l, o de 1 mg/l a 50 mg/l.

10 Los organoaluminoxanos se pueden preparar por diversos procedimientos que están disponibles. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminoxanos en las patentes de EE.UU. Nos. 3.249.099 y 4.808.561, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminoxano es como sigue. Se puede disolver agua en un disolvente orgánico inerte y después hacerla reaccionar con un compuesto de alquilaluminio tal como AlR_3 para formar el compuesto de organoaluminoxano deseado. Aunque no se pretende estar limitado por esta afirmación, se cree que este método de síntesis puede proporcionar una mezcla de especies de aluminoxano tanto lineales como cíclicas $(R-Al-O)_n$, ambas de las cuales están abarcadas por las presentes técnicas. Alternativamente, se pueden preparar organoaluminoxanos haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

5. Activadores/cocatalizadores de organoboro y organoborato

20 Las presentes técnicas también pueden incluir composiciones catalíticas que usan compuestos de organoboro u organoborato como activadores y/o cocatalizadores. Cualquier compuesto de *ansa*-metaloceno presentado en la presente memoria puede ser combinado con cualquiera de los cocatalizadores de organoboro u organoborato presentados en la presente memoria, o cualquier combinación de cocatalizadores de organoboro u organoborato presentados en la presente memoria. Esta composición puede incluir un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no incluye ya tal ligando, tal como un compuesto de organoaluminio. Además, cualesquiera compuestos de *ansa*-metaloceno presentados en la presente memoria puede ser combinado con: cualquiera de un cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto de organoaluminio; opcionalmente, un aluminoxano; y opcionalmente, un activador-soporte; para formar una composición catalítica de las presentes técnicas.

25 El término compuesto de "organoboro" se puede usar para hacer referencia a compuestos de boro neutros, sales de borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro en diversas realizaciones pueden ser un compuesto de fluoroorganoboro, un compuesto de fluoroorganoborato, o una combinación de los mismos. Se puede utilizar cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato. El término fluoroorganoboro tiene su significado usual para hacer referencia a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término compuesto de fluoroorganoborato también tiene su significado usual para hacer referencia 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 fluoroorganoboro y fluoroorganoborato se pueden referir colectivamente como compuestos de organoboro, o por cualquier nombre según requiera el contexto.

35 Compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar como cocatalizadores en las presentes técnicas incluyen, por ejemplo, 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 trifenilcarbenio y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que se pueden usar como cocatalizadores en las presentes técnicas incluyen, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, incluyendo mezclas de los mismos.

40 Aunque no se pretende estar atado por la siguiente teoría, se piensa que estos ejemplos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, forman aniones débilmente coordinantes cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.983.

45 De manera general, se puede utilizar cualquier cantidad de compuesto de organoboro en las presentes técnicas. En algunas realizaciones, la relación molar del compuesto de organoboro al compuesto de metaloceno en la composición puede ser de 0,1:1 a 10:1, o de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metaloceno. En realizaciones, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como cocatalizador para el metaloceno puede oscilar de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metaloceno.

6. Activadores/cocatalizadores de compuestos iónicos ionizantes

50 Realizaciones de las presentes técnicas pueden incluir una composición catalítica presentada en la presente memoria, que incluye también un compuesto iónico ionizante opcional como activador y/o cocatalizador además de otros componentes. Se describen ejemplos de tales compuestos iónicos ionizantes en las patentes de EE.UU. Números 5.576.259 y 5.807.938.

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para potenciar la actividad de la

composición catalítica. Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en un compuesto de metaloceno catiónico. De nuevo, aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completamente o parcialmente un ligando aniónico, tal como uno de los ligandos η^5 -alcadienilo, X' o X'', del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si ioniza el metaloceno, abstrae un ligando X' o X'' de un modo que forma un par iónico, debilita el enlace metal-(X') o metal-(X'') en el metaloceno, se coordina simplemente a un ligando X' o X'', o cualesquiera otros mecanismos por el que pueda ocurrir activación. Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active al metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad potenciada de la composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que no incluye ningún compuesto iónico ionizante.

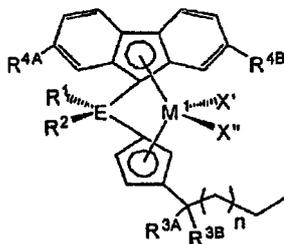
Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, por ejemplo, compuestos tales como: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis(fenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrakis(fenil)borato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrakis(fenil)borato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-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, tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de plata, o tetrakis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, o cualquier combinación de los mismos.

D. Ejemplos de la composición catalítica

Composiciones catalíticas ilustrativas de las presentes técnicas pueden incluir las composiciones descritas más adelante. En realizaciones, por ejemplo, la composición catalítica puede incluir, o la composición catalítica puede incluir el producto de contacto de, un *ansa*-metaloceno, un compuesto de organoaluminio y un activador-soporte. El compuesto de organoaluminio puede ser, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. En esta realización, el activador-soporte puede ser un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, en donde el óxido sólido puede ser, por ejemplo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de cinc, heteropolitugstatos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. El anión atractor de electrones puede ser, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, sulfito, fluoroborato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o sin sustituir, arenosulfonato sustituido o sin sustituir, alquilsulfato sustituido o sin sustituir, o cualquier combinación de los mismos.

Además, en las realizaciones descritas anteriormente, el *ansa*-metaloceno comprende compuestos que tienen la

fórmula general:



En esta fórmula, M¹ puede ser circonio o hafnio y X' y X'' pueden ser independientemente F, Cl, Br o I. E puede ser C o Si y R¹ y R² son fenilo. R^{3A} y R^{3B} pueden ser independientemente H o metilo, y el subíndice 'n' puede ser 1 o 2. R^{4A} y R^{4B} pueden ser independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, en la composición catalítica descrita anteriormente, el *ansa*-metaloceno puede ser cualquiera de (I-1), (I-2) o (I-4), como se muestra en la FIG. 1, o cualquier combinación de los mismos.

En realizaciones ilustrativas, la composición catalítica puede incluir, o la composición catalítica puede incluir el producto de contacto de, un *ansa*-metaloceno, un compuesto de organoaluminio, y un activador-soporte. El *ansa*-metaloceno puede ser cualquiera de (I-1), (I-2) o (I-4), como se muestra en la FIG. 1, o cualquier combinación de los mismos. El compuesto de organoaluminio puede incluir trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. El activador-soporte puede incluir un óxido sólido sulfatado.

En otras realizaciones, la composición catalítica puede incluir, o la composición catalítica puede incluir el producto de contacto de, un *ansa*-metaloceno, un compuesto de organoaluminio, y un activador-soporte. En estas realizaciones el *ansa*-metaloceno puede ser cualquiera de (I-1), (I-2) o (I-4), como se muestra en la FIG. 1, o cualquier combinación de los mismos. El compuesto de organoaluminio puede incluir trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. El activador-soporte puede incluir alúmina sulfatada.

En aún otras realizaciones, la composición catalítica puede incluir, o la composición catalítica puede incluir el producto de contacto de un *ansa*-metaloceno precontactado, un compuesto de organoaluminio precontactado, una olefina precontactada, y un activador-soporte postcontactado, en donde cada uno del *ansa*-metaloceno, el compuesto de organoaluminio, la olefina, y el activador-soporte pueden ser como se presenta en la presente memoria.

Realizaciones adicionales de las presentes técnicas proporcionan una composición catalítica que incluye el producto de contacto de un compuesto de *ansa*-metaloceno de puente fuerte que contiene un grupo alquilo unido al ligando de tipo η⁵-ciclopentadienilo como reactivo que puede funcionar para convertir el metaloceno en un catalizador activo que es diferente de la combinación del activador-soporte de óxido sólido y el compuesto de organoaluminio presentados en la presente memoria. Así, en una realización, la composición catalítica activa se puede formar activando el metaloceno, lo que puede incluir convertir el compuesto de metaloceno en su forma catiónica, y dotarlo de un ligando hidrocarbilo (p.ej., alquilación) antes, después, o durante su conversión en un catión que puede iniciar la polimerización de olefinas. El reactivo que puede convertir el metaloceno en un catalizador activo puede incluir un componente que proporcione un ligando activable tal como un alquilo al metaloceno y un componente activador, como se proporciona en la presente memoria. En algunos casos, ambas funciones pueden ser conseguidas con un componente, por ejemplo, un organoaluminóxano. En otros casos, estas dos funciones pueden ser proporcionadas por dos componentes independientes, tales como un compuesto de organoaluminio que puede proporcionar un ligando alquilo activable al metaloceno, y otro componente que puede proporcionar la función activadora.

El agente activador y/o de alquilación para el compuesto de *ansa*-metaloceno puede ser un organoaluminóxano, tal como, por ejemplo, metilaluminóxano o isobutilaluminóxano. Alternativamente, el activador puede ser un compuesto de organoboro ácido de Lewis capaz de abstraer un ligando aniónico del metaloceno, tal como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro o tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, que se pueden usar en combinación con un agente de alquilación tal como un compuesto de organoaluminio.

Además, se puede hacer reaccionar un compuesto de *ansa*-metaloceno de puente fuerte dialquilado presentado en la presente memoria con un activador de borato ácido de Brønsted tal como tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio o tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio para retirar un ligando alquilo para formar un catión de metaloceno alquilado. Alternativamente, el compuesto de *ansa*-metaloceno de puente fuerte dialquilado puede ser hecho reaccionar con un activador de borato ácido de Lewis tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio para retirar un ligando alquilo para formar un catión de metaloceno alquilado. Así, aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el catalizador activo puede incluir un catión de metaloceno alquilado, y se puede usar cualquier número de reacciones alternativas para generar tal catalizador.

Las presentes técnicas pueden incluir una composición catalítica que contiene un producto de contacto de un *ansa*-

metaloceno de puente fuerte que incluye un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefinas y un activador-soporte de óxido sólido, sin necesidad de la adición de un compuesto de organoaluminio. El compuesto de *ansa*-metaloceno puede incluir un grupo alquilo colgante unido a uno del ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo, y un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefinas. Puede no requerirse un compuesto de organoaluminio para alquilar este tipo de *ansa*-metaloceno "prealquilado", porque ya incluye un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefinas.

E. El monómero de olefina

En las presentes técnicas, diversos reaccionantes insaturados pueden ser útiles en los procedimientos de polimerización con composiciones catalíticas y procedimientos. Tales reaccionantes incluyen compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen un doble enlace olefínico. Las presentes técnicas abarcan procedimientos de homopolimerización que usan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con dos o más compuestos olefínicos diferentes. Por ejemplo, en una reacción de copolimerización con etileno, los copolímeros pueden incluir una cantidad mayoritaria de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero, <50 por ciento en moles. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno pueden tener de tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Olefinas que se pueden usar como monómero o comonómero incluyen olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas. Por ejemplo, compuestos que pueden ser polimerizados con los catalizadores de las presentes técnicas incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, o cualquier combinación de los mismos. Además, también se pueden polimerizar como se describió anteriormente olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno.

La cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir un copolímero puede ser de 0,001 a 99 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero, generalmente de 0,01 a 50 por ciento en peso. En otras realizaciones, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor puede ser de 0,01 a 10 por ciento en peso de comonómero o de 0,1 a 5 por ciento en peso de comonómero. Alternativamente, se puede usar una cantidad suficiente para dar las concentraciones descritas anteriormente, en peso, del copolímero producido.

Aunque no se pretende estar atado por la teoría, se cree que el impedimento estérico puede impedir o ralentizar el proceso de polimerización si se usan como reaccionantes olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas. Sin embargo, si la(s) porción(es) ramificada(s) y/o cíclica(s) de la olefina son retiradas en parte del doble enlace carbono-carbono no se esperaría que impidieran la reacción tanto como sustituyentes más próximos.

En realizaciones ilustrativas, un reaccionante para las composiciones catalíticas de las presentes técnicas es etileno, con lo que las polimerizaciones pueden ser bien homopolimerizaciones o bien copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de las presentes técnicas se pueden usar en polimerización de compuestos de diolefina, que incluyen por ejemplo, compuestos tales como 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

II. Preparación de la composición catalítica

Las presentes técnicas abarcan una composición catalítica y un método que incluye poner en contacto el compuesto de *ansa*-metaloceno de puente fuerte de la presente invención, un activador, y opcionalmente un compuesto de organoaluminio, presentados en la presente memoria. El método presentado en la presente memoria abarca cualquier serie de etapas de contacto que permita poner en contacto cada uno de los componentes incluyendo cualquier orden de contacto de componentes o mezclas de componentes. Aunque no se pretende que sean limitantes, se pueden ilustrar ejemplos de etapas de contacto usando un activador-soporte de óxido sólido tratado y un cocatalizador de aluminio. Estas etapas pueden abarcar cualquier número de etapas de precontacto y postcontacto, y pueden abarcar además usar un monómero de olefina como componente de contacto en cualquiera de estas etapas. Se discuten a continuación ejemplos de métodos para preparar la composición catalítica de las presentes técnicas.

A. Precontacto de la composición catalítica con una olefina

Precontactar una composición catalítica, o un componente de una composición catalítica, con un monómero olefínico antes de añadir la composición catalítica a un reactor puede aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin una etapa de precontacto. La composición catalítica de actividad potenciada de las presentes técnicas se puede usar para homopolimerización de un monómero de α -olefina tal como etileno o copolimerización de una α -olefina y un comonómero. Sin embargo, no se requiere una etapa de precontacto para las composiciones catalíticas de las presentes técnicas.

En algunas realizaciones de las presentes técnicas, el *ansa*-metaloceno puede ser precontactado con un monómero

olefínico, aunque no necesariamente el monómero de olefina a ser polimerizado, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo. Esta mezcla precontactada puede ser puesta en contacto después con el activador-soporte de óxido sólido. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el *ansa*-metaloceno, el monómero olefínico y el cocatalizador de organoaluminio puede oscilar en tiempo de 1 minuto a 24 horas, de 0,1 a 1 hora, o de 10 minutos a 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada de *ansa*-metaloceno, monómero de olefina, y cocatalizador de organoaluminio es puesta en contacto con el activador de óxido sólido, esta composición (que incluye además el activador de óxido sólido) puede ser denominada mezcla postcontactada. La mezcla postcontactada puede ser dejada permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de ser usada en el procedimiento de polimerización. Esto puede proporcionar aumentos en actividad de un modo similar a precontactar la composición catalítica. Los tiempos de postcontacto entre el activador-soporte de óxido sólido y la mezcla precontactada pueden oscilar en tiempo de 1 minuto a 24 horas, de 0,1 a 1 hora, o de 10 minutos a 30 minutos.

Los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, *ansa*-metaloceno, activador-soporte, cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ser puestos en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras está procediendo la reacción de polimerización. Alternativamente, cualquiera de dos o más de estos componentes catalíticos pueden ser puestos en contacto en un recipiente o tubo antes de su entrada en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser un procedimiento continuo, en el que el producto precontactado puede ser alimentado continuamente al reactor, o puede ser un procedimiento por etapas o discontinuo en el que se puede añadir un lote de producto precontactado para preparar una composición catalítica. Esta etapa de precontacto se puede llevar a cabo durante un periodo de tiempo que puede oscilar de unos segundos a tanto como varios días, o más tiempo. Por ejemplo, la etapa de precontacto continua puede durar de 1 segundo a 1 hora, de 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

B. Etapas de precontacto múltiples

Alternativamente el procedimiento de precontacto se puede llevar a cabo en etapas múltiples, en lugar de una única etapa, en las que se preparan mezclas múltiples, incluyendo cada una un juego diferente de componentes catalíticos. Por ejemplo, se pueden poner en contacto al menos dos componentes catalíticos formando una primera mezcla, seguido de poner en contacto la primera mezcla con otro componente catalítico formando una segunda mezcla, etcétera.

Las etapas de precontacto múltiples se pueden llevar a cabo en un único recipiente o en recipientes múltiples. Además, las etapas de precontacto múltiples se pueden llevar a cabo en serie (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede formar una primera mezcla de dos componentes catalíticos en un primer recipiente, se puede formar una segunda mezcla que incluye la primera mezcla mas un componente catalítico adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que puede ser colocado corriente abajo del primer recipiente.

Uno o más de los componentes catalíticos pueden ser divididos y usados en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente catalítico puede ser alimentado a un primer recipiente de precontacto para precontactar con otro componente catalítico, mientras el resto de ese mismo componente catalítico puede ser alimentado a un segundo recipiente de precontacto para precontactar con otro componente catalítico, o puede ser alimentado directamente al reactor, o una combinación de los mismos. El precontacto se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitados, diversos dispositivos de mezcla estáticos, un tubo, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede preparar una composición catalítica de las presentes técnicas poniendo en contacto 1-hexeno, triisobutilaluminio o tri-n-butilaluminio, y un *ansa*-metaloceno durante al menos 30 minutos, seguido de poner en contacto la mezcla precontactada con un activador-soporte de alúmina sulfatada durante al menos 10 minutos hasta una hora para formar el catalizador activo.

La mezcla postcontactada puede ser calentada a una temperatura y durante un tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el activador-soporte de óxido sólido, de tal modo que una porción de los componentes de la mezcla precontactada puede ser inmovilizada, adsorbida o depositada sobre el mismo. Por ejemplo, la mezcla postcontactada puede ser calentada de -17,8°C a 65,6°C (0°F a 150°F), o de 4,4°C a 35°C (40°F a 95°F). Puede no requerirse ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto para las presentes técnicas.

C. Relaciones de composición para composiciones catalíticas

En realizaciones de las presentes técnicas, la relación molar del compuesto de *ansa*-metaloceno al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:10.000 (p.ej., 1:2, 1:5, 1:20, 1:50, 1:200, 1:500, 1:2.000, 1:5.000, 1:8.000, de 1:1 a 1:1.000, o de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de compuesto de *ansa*-metaloceno a la cantidad total de compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla precontactada como la mezcla postcontactada, combinadas.

Cuando se usa una etapa de precontacto, la relación molar de monómero de olefina a compuesto de *ansa*-

metaloceno en la mezcla precontactada puede ser de 1:10 a 100.000:1 (p.ej., 1:10, 1:5, 1:1, 5:1, 5.000:1, 10.000:1, 50.000:1, etc.), o de 10:1 a 1.000:1. La relación de pesos del activador de óxido sólido al compuesto de organoaluminio puede oscilar de 1:5 a 1.000:1, de 1:3 a 100:1, o de 1:1 a 50:1. La relación de pesos del *ansa*-metaloceno al activador-soporte de óxido sólido puede ser de 1:1 a 1:1.000.000 (p.ej., 1:2, 1:10, 1:5.000, 1:100.000), de 1:10 a 1:100.000, o de 1:20 a 1:1.000.

D. Ejemplos de un procedimiento para preparar una composición catalítica

Realizaciones de las presentes técnicas incluyen procedimientos para producir una composición catalítica. Por ejemplo, un procedimiento tal puede incluir poner en contacto un *ansa*-metaloceno de la presente invención, una olefina, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo para formar una mezcla precontactada que incluye un *ansa*-metaloceno precontactado, un compuesto de organoaluminio precontactado, y una olefina precontactada. La mezcla precontactada puede ser puesta en contacto después con un soporte-activador u opcionalmente compuesto de organoaluminio adicional durante un segundo periodo de tiempo para formar una mezcla postcontactada que incluye un *ansa*-metaloceno postcontactado, un compuesto de organoaluminio postcontactado, una olefina precontactada, y un activador-soporte postcontactado.

E. Actividad de la composición catalítica

La actividad catalítica del catalizador de las presentes técnicas puede ser mayor que o igual a 1.000 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado gP/(g CTSO·h)), mayor que o igual a 3.000 gP/(g CTSO·h), mayor que o igual a 6.000 gP/(g CTSO·h), o mayor que o igual a 9.000 gP/(g CTSO·h). La actividad se puede medir bajo condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización de 80°C a 100°C, y una presión de etileno de 2.344 kPa (340 psig) a 3.103 kPa (450 psig). El reactor no debe tener sustancialmente ninguna indicación de escamas en las paredes, revestimientos u otras formas de suciedad cuando se hacen estas medidas.

III. Uso de la composición catalítica en procedimientos de polimerización

Los catalizadores de las presentes técnicas están destinados a cualquier método de polimerización de olefinas, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se emplea en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se pueden denominar resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen los que se pueden denominar reactores discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de solución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales de fases. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procedimientos discontinuos y/o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas reactores de polimerización de las presentes técnicas pueden incluir un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia de polímero de un primer reactor a reactores posteriores para polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y gas, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden ser hechos funcionar en serie o en paralelo.

A. Procedimientos de polimerización en suspensión de bucles

En realizaciones de las presentes técnicas, el sistema reactor de polimerización puede incluir un reactor de suspensión de bucles. Tales reactores pueden incluir bucles verticales u horizontales. Pueden ser alimentados continuamente monómero, diluyente, catalizador, y opcionalmente cualquier comonómero a un reactor de bucles, donde ocurre la polimerización. De manera general, los procedimientos continuos pueden incluir 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 incluye partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser tratado de manera instantánea para retirar el polímero sólido de los líquidos que incluyen el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden emplear diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, tratamiento instantáneo, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o bien un hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describen procedimientos de polimerización en suspensión de bucles (conocido también como procedimiento en forma de partículas), por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979,

6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Diluyentes que se pueden usar en polimerización en suspensión incluyen, por ejemplo, el monómero que es polimerizado e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de tales diluyentes pueden incluir, por ejemplo, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir bajo condiciones en masa, donde puede no usarse diluyente o donde el monómero (p.ej. propileno) actúa como diluyente. Se describe un ejemplo de polimerización de monómero de propileno en la patente de EE.UU. N° 5.455.314.

B. Procedimientos de polimerización en fase gaseosa

Además, el reactor de polimerización puede incluir un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Puede ser extraída una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclada de vuelta al reactor. Simultáneamente, puede ser extraído del reactor polímero producto y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden incluir un procedimiento para polimerización en fase gaseosa multietapas de olefinas, en el que las olefinas son polimerizadas en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Se describe un tipo de reactor de fase gaseosa en las patentes de EE.UU. Nos. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

Según aún otro aspecto de las técnicas, un reactor de polimerización de alta presión puede incluir un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

C. Procedimientos de polimerización en solución

Según aún otro aspecto de las técnicas, el reactor de polimerización puede incluir un reactor de polimerización en solución en donde el monómero es puesto en contacto con la composición catalítica por agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ser llevado en fase de vapor al contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización puede ser mantenida a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se pueden utilizar medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

D. Sistemas de soporte de reactores

Los reactores de polimerización adecuados para las presentes técnicas pueden incluir además cualquier combinación de un sistema de alimentación de materia prima, un sistema de alimentación para el catalizador o componentes catalíticos, y/o un sistema de recuperación de polímero. Tales sistemas pueden incluir sistemas para purificación de materias primas, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de procesos.

E. Condiciones de polimerización

Las condiciones que se pueden controlar para eficacia de polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de 60 °C a 280 °C, por ejemplo, y de 70 °C a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el reactor y el tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucles es típicamente menos que 6.895 kPa (1.000 psig). La presión para polimerización en fase gaseosa está usualmente en 1.379-3.447 kPa (200-500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se ejecuta generalmente a 137.895 a 517.107 kPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden ser hechos funcionar en una región supercrítica que ocurre a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de los diversos reaccionantes puede ser controlada para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que estará formado por la resina y el método para formar ese producto determina las propiedades de resina deseadas. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donadores de electrones pueden ser importantes en producir estas propiedades de resina. El comonómero se puede usar para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar propiedades del producto y los donadores de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos debe ser minimizada, dado que los venenos impactan en las reacciones y las propiedades del producto.

F. Productos finales preparados a partir de polímeros

La pelusa del polímero o resina del sistema reactor puede tener aditivos y modificadores añadidos para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes deslizantes, antibloques, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes de fuego, antiestáticos, depuradores, absorbentes, mejoradores del olor, y agentes de degradación. Después de la adición de los aditivos, la pelusa del polímero o resina puede ser extruida y formada en gránulos para distribución a clientes y formación en productos finales.

Para formar productos finales o componentes a partir de los gránulos, los gránulos se someten generalmente a un procesamiento adicional, tal como moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo rotacional, película soplada, película colada, extrusión (p.ej. extrusión de láminas, extrusión de tubo y corrugado, extrusión de revestimiento/laminación, etc.), etcétera. El moldeo por soplado es un procedimiento usado para producir piezas de plástico huecas. El procedimiento emplea típicamente equipos de moldeo por soplado, tales como máquinas de husillos recíprocantes, máquinas de cabezales acumuladores, etcétera. El procedimiento de moldeo por soplado puede ser adaptado para cumplir las necesidades del cliente, y para fabricar productos que van desde las botellas de leche de plástico a los depósitos de combustible de automóviles mencionados anteriormente. De manera similar, en moldeo por inyección, los productos y componentes pueden ser moldeados para un amplio intervalo de aplicaciones, que incluyen contenedores, envases de alimentos y productos químicos, juguetes, automóviles, cajones, tapones y cierres, por nombrar algunos.

También se pueden usar procedimientos de extrusión de perfiles. Se puede extruir, por ejemplo, tubería de polietileno a partir de resinas en gránulo de polietileno y usarse en un surtido de aplicaciones debido a su resistencia química, relativa facilidad de instalación, durabilidad y ventajas de coste, y similares. De hecho, las tuberías de plástico de polietileno han alcanzado un uso significativo para redes de agua, distribución de gas, alcantarillado pluvial y sanitario, plomería interior, conductos eléctricos, conductos de energía y comunicaciones, tuberías de agua fría y revestimientos de pozos, entre otros. En particular, el polietileno de alta densidad (HDPE), que constituye generalmente el volumen más grande del grupo de plásticos poliolefinicos usados para tuberías, es tenaz, resistente a la abrasión y flexible (incluso a temperaturas de subcongelación). Además, las tuberías de HDPE se pueden usar en tubos de pequeño diámetro y en tuberías de hasta más que 2,44 metros (8 pies) de diámetro. En general, se pueden suministrar gránulos de polietileno (resinas) para los mercados de las tuberías de presión, tal como en distribución de gas natural, y para los mercados de tuberías no de presión, tal como para tuberías para conductos y corrugadas.

El moldeo rotacional es un procedimiento de alta temperatura, baja presión, usado para formar piezas huecas mediante la aplicación de calor a moldes rotados biaxialmente. Las resinas de polietileno en gránulos aplicables generalmente en este procedimiento son las resinas que fluyen juntas en ausencia de presión cuando son fundidas para formar una pieza exenta de burbujas. Las resinas, tales como las producidas por las composiciones catalíticas de las presentes técnicas, pueden ofrecer tales características de flujo, así como una amplia ventana de procesamiento. Además, estas resinas de polietileno adecuadas para moldeo rotacional pueden exhibir resistencia al impacto a baja temperatura deseable, buenas propiedades de soporte de cargas, y buena estabilidad al ultravioleta (UV). Por consiguiente, las aplicaciones para resinas de poliolefinas moldeadas rotacionalmente incluyen tanques agrícolas, tanques químicos industriales, tanques de almacenamiento de agua potable, contenedores de residuos industriales, equipos recreativos, productos marinos, y muchos más.

La extrusión de láminas es una técnica para preparar láminas de plástico planas a partir de diversas resinas. Las láminas de calibre relativamente fino son termoformadas generalmente en aplicaciones de embalaje tales como tazas de bebidas, recipientes "deli", bandejas de productos, recipientes para toallitas de bebé y envases de margarina. Otros mercados para la extrusión de láminas de poliolefina incluyen los que utilizan láminas relativamente

más gruesas para aplicaciones industriales y recreativas, tales como revestimientos para lechos de camiones, palés, embalajes para automóviles, equipos de parques infantiles, y embarcaciones. Un tercer uso para lámina extruida, por ejemplo, es en geomembranas, donde un material de polietileno en lámina plana puede ser soldado en sistemas de contención grandes para aplicaciones de minería y eliminación de desechos municipales.

5 El procedimiento de película soplada es un sistema de conversión relativamente diverso usado para polietileno. La Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM) define películas menores que 0,254 milímetros (10 miles) de grosor. Sin embargo, el procedimiento de película soplada puede producir materiales tan gruesos como 0,5 milímetros (20 miles), y superiores. Además, el moldeo por soplado conjuntamente con tecnologías de coextrusión de monocapas y/o multicapas allana el terreno para varias aplicaciones. Propiedades ventajosas de los productos del moldeo por soplado pueden incluir transparencia, resistencia, capacidad de desgarrar, propiedades ópticas y tenacidad, por nombrar algunas. Las aplicaciones pueden incluir envasado de alimentos y productos de venta al detalle, embalajes industriales, y aplicaciones no de embalaje, tales como películas agrícolas, película para higiene, etcétera.

15 El procedimiento de película colada puede diferir del procedimiento de película soplada en las capacidades de enfriamiento rápido y orientación unidireccional virtual. Estas características permiten a una línea de película colada, por ejemplo, funcionar a velocidades de producción más altas, a la vez que produce una óptica beneficiosa. Aplicaciones en envasado de alimentos y productos de venta al detalle se benefician de estas fuerzas. Finalmente, los gránulos de poliolefina también pueden ser suministrados para la industria del revestimiento por extrusión y laminación.

20 Finalmente, los productos y componentes formados a partir de gránulos de poliolefina (p.ej., polietileno) pueden ser procesados adicionalmente y montados para distribución y venta al consumidor. Por ejemplo, se puede llenar una botella de leche de polietileno con leche para distribución al consumidor, o el depósito de combustible puede ser montado en un automóvil para distribución y venta al consumidor.

IV. Ejemplos y Ejemplos Comparativos de polímeros preparados usando los catalizadores de las presentes técnicas

25 Sin pretender que sean limitantes, los polímeros de etileno producidos usando composiciones catalíticas de las presentes técnicas pueden estar caracterizados por una elasticidad en fusión menor que la que se puede observar cuando se usan catalizadores de *ansa*-metaloceno de puente fuerte sin un grupo alquilo unido a un ligando de tipo η^5 -ciclopentadienilo. Esto puede ser demostrado por las ejecuciones de polimerización mostradas en las Tablas 1 y 2. Además, como se muestra en la Tabla 1, el bajo impedimento estérico del sustituyente alquilo lineal en los anillos de tipo η^5 -ciclopentadienilo puede aumentar tanto la actividad como la incorporación de comonomero en algunas circunstancias.

35 Específicamente, el metaloceno R-1, que tiene un sustituyente alcano no sustituido en un anillo η^5 -indenilo, como se muestra en la FIG. 2, muestra una actividad más alta, 437 g PE/mg metaloceno, y una incorporación de comonomero más alta, 0,94% en moles, que un catalizador que tiene un trimetilsililo voluminoso en la misma posición en el η^5 -indenilo. Este metaloceno, mostrado como R-2 en la FIG. 2, sólo tiene una actividad de 171 g PE/mg metaloceno, y una incorporación de comonomero de 0,5% en moles. Por tanto, aunque los catalizadores de las presentes técnicas se pueden usar con cualquiera de los sustituyentes presentados en la presente memoria, los ejemplos discutidos más adelante con respecto a la Tabla 2 se centran en el uso de grupos alquilo no sustituidos como sustituyentes.

40 Tabla 1: Comparación de la incorporación de hexeno por catalizadores que tienen sustituyentes voluminosos frente a sustituyentes lineales

Ej.	Meta-loceno	Peso de meta-loceno (mg)	Tiempo (min)	Temp. (°C)	P kPa (psig)	He-xeno (g)	Tipo de activador-soporte	Activador-soporte (mg)	TIBAL (1 M) (ml)	PE sólido (g)	Rama de butilo (% mol)
Com-parativo 1	R-1	1	30	80	3.103 (450)	25,0	Sílice-alúmina fluorada	100	0,5	437	0,94
Com-parativo 2	R-2	1	30	80	3.103 (450)	25,0	Sílice-alúmina fluorada	100	0,5	171	0,50

45 Los Ejemplos y Ejemplos Comparativos 3-15 en la Tabla 2 muestran resultados que se pueden obtener para polímeros preparados usando los catalizadores de las presentes técnicas. Las estructuras de metaloceno específicas usadas son como se muestra en la FIG. 1, que corresponden a la identificación dada en la columna marcada como "Metaloceno" en la Tabla 2. En comparación, los ejemplos 16-18 en la Tabla 2 muestran resultados que se pueden obtener para polímeros preparados a partir de un catalizador que no tiene sustituyentes en los anillos

de ciclopentadienilo. La estructura de metaloceno usada para estas ejecuciones se muestra en la FIG. 2 como estructura "C-1". Se puede hacer una comparación adicional con polímeros disponibles en el mercado usados en aplicaciones similares. Se muestran resultados del análisis para una selección de estos tipos de polímeros en la Tabla 3.

5 A. Elasticidad en fusión

La elasticidad en fusión se puede medir mediante cualquier número de procedimientos reológicos. En una técnica, como se discute más adelante, se puede obtener una medida altamente reproducible de viscosidad en fusión a partir de medidas reológicas dinámicas. Los datos obtenidos a partir de estas medidas se pueden usar para calcular un valor para $\tan \delta$, que es la relación del módulo viscoso, G'' , dividido por el módulo elástico, G' . Según disminuye la elasticidad en fusión, G'' aumenta y G' disminuye, aumentando el valor de $\tan \delta$.

Comparar la elasticidad en fusión de diferentes polímeros puede ser muy significativo cuando la elasticidad en fusión se correlaciona con el peso molecular. Sin embargo, el catalizador de metaloceno no sustituido, la estructura del cual se muestra como C-1 en la FIG. 2, generó una cantidad significativa de material insoluble, impidiendo la medida de los pesos moleculares. Esto se indica en el término "insolubles", en los Ejemplos Comparativos 16-18. Por tanto, las comparaciones de $\tan \delta$ frente a peso molecular, como se discute más adelante, fueron imposibles. Como se muestra en la Tabla 2, los polímeros preparados usando catalizadores de las presentes técnicas, mostrados como I-1 - I-4 en la FIG. 1, tienen todos valores más altos para $\tan \delta$ que el valor obtenido para el Ejemplo comparativo 18, que se preparó usando el no sustituido. No estuvieron disponibles tales comparaciones para los Ejemplos comparativos 16 y 17, ya que la elasticidad en fusión para estas muestras fue demasiado alta para permitir una medida significativa de $\tan \delta$.

Por consiguiente, para obtener muestras de control significativas para comparaciones de la elasticidad en fusión, se analizaron diversas resinas comerciales usando las técnicas reológicas discutidas anteriormente, con los resultados mostrados en la FIG. 3. Como puede verse en esta representación gráfica log-log, los polímeros producidos usando catalizadores de las presentes técnicas tienen valores más altos para $\tan \delta$, a pesos moleculares comparables, que las muestras de control. Esto indica que la elasticidad en fusión es más baja para polímeros ilustrativos que tienen el mismo peso molecular que los polímeros de control.

B. Resultados para peso molecular y actividad

Además de generar polímeros que pueden tener menor elasticidad en fusión y ningún componente insoluble, los catalizadores de las presentes técnicas también pueden tener actividades más altas que metalocenos no sustituidos. Como se ve en la Tabla 2, la actividad de los catalizadores de las presentes técnicas pueden oscilar de 1.500 g P/g CTSO·h (gramos de polietileno por gramos de óxido sólido tratado químicamente por hora) hasta al menos 9.000 g P/g CTSO·h. Por comparación, bajo condiciones similares, la actividad de un metaloceno no sustituido, mostrada como C-1 en la FIG. 2, osciló de 300 a 600 g P/g CTSO·h.

Tabla 2. Ejemplos de polimerización.

Ejemplo	Meta-loceno	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Pres. reac. (kPa) (psi)	Tipo soporte	Peso soporte (mg)	R3Al (mmol)	Peso metaloceno (mg)	PE sólido (g)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Tan δ (a 0,1/s)	Actividad (g P/(g CTSO-h)
3	I-1	60	95	3.103 (450)	S-SSA ¹	100	0,25 TIBAL	3,0	159,0	431,96	1.124,28	2.486,16	2,6	0,8173	1.590
4	I-1	60	95	3.103 (450)	S-SSA	200	0,25 TIBAL	3,0	405,0	256,57	725,57	1.634,92	2,83	1,3400	2.025
5	I-2	25	90	3.103 (450)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	1,0	295,0	230,42	547,01	1.103,58	2,37	2,1430	7.080
6	I-2	30	90	3.103 (450)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	0,5	245,0	293,73	677,17	1.288,15	2,31	1,5440	4.900
7	I-2	30	80	3.103 (450)	S-SSA	100	0,25 TNBAL	1,0	150,0	409,16	999,82	2.078,94	2,44	0,8280	3.000
8	I-2	30	90	2.689 (390)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	0,5	130,0	314,42	759,98	1.526,1	2,42	1,5320	2.600
9	I-2	30	95	2.896 (420)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	0,5	161,0	270,4	635,42	1.226,16	2,35	1,9470	3.220
10	I-2	30	100	3.103 (450)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	1,0	454,0	182,47	417,94	792,18	2,29	3,5290	9.080
11	I-2	30	90	2.896 (420)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	0,5	176,0	292,79	635,38	1.128,92	2,17	1,6670	3.520
Comparativo 12	I-3	30	90	3.103 (450)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	0,5	335,0	76,08	179,1	357,66	2,35	11,8800	6.700
Comparativo 13	I-3	30	90	2.689 (390)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	0,5	224,0	85,56	188,11	352,04	2,2	10,0400	4.480
Comparativo 14	I-3	60	80	2.344 (340)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	0,5	225,0	94,38	291,56	603,02	3,09	4,9050	2.250
15	I-4	30	90	3.103 (450)	S-SSA	100	0,5 TNBAL	1,0	228	306,72	732,5	1.320,63	2,39	1,3710	4.560
Comparativo 16	C-1	60	90	3.103 (450)	S-SSA	100	0,25 TIBAL	2,0	42	insolubles	insolubles	insolubles	insolubles	---	420
Comparativo 17	C-1	60	105	3.103 (450)	S-SSA	100	0,25 TIBAL	2,0	63	insolubles	insolubles	insolubles	insolubles	---	630
Comparativo 18	C-1	60	90	3.103 (450)	S-SSA	200,0	0,5 TNBAL	2,0	57	insolubles	insolubles	insolubles	insolubles	0,3982	285

La actividad de los catalizadores también puede ser afectada por el tipo de sustituyentes en el sustituyente del puente entre los dos anillos de ciclopentadienilo. Como se muestra mediante la comparación de las actividades vistas para los Ejemplos 5-11, preparados usando el catalizador I-2, con los Ejemplos comparativos 12-14 usando el catalizador I-3, los anillos de fenilo en el sustituyente formador de puente pueden disminuir la actividad.

5 Tabla 3: Resultados de análisis para resinas de PE comerciales preparadas a partir de catalizadores Cr.

Ejemplo	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Tan δ (a 0,1/s)
Comparativo 19	19,18	134,92	775,76	7,03	1,6130
Comparativo 20	18,17	140,57	927,05	7,74	1,5840
Comparativo 21	21,65	133,61	751,41	6,17	1,4890
Comparativo 22	21,2	216,41	2.086,1	10,21	1,1980
Comparativo 23	14,62	354,38	3.536,4	24,24	1,2740
Comparativo 24	14,03	303,53	2.261,36	21,63	1,0330

V. Procedimientos

A. Determinación del peso molecular

10 El peso molecular y la distribución de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, Reino Unido) equipado con un detector de índice de refracción diferencial y tres columnas A-LS Mixtas de 7,5 mm x 300 mm x 20 μ m (Polymer Labs) ejecutándose a 145 °C. El caudal de la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), que contenía 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se ajustó a 1 ml/min y la concentración de soluciones de polímero se mantuvo generalmente en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, dependiendo de los pesos moleculares. La preparación de muestras se realizó a 150 °C durante 4 h con agitación ocasional y suave antes de transferir las

15 soluciones a viales de muestra para inyección. A fin de minimizar el pico de disolvente no equilibrado, se usó disolvente con la misma composición que la fase móvil para la preparación de soluciones. Se usó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular usando un polietileno lineal de Chevron Phillips Chemicals Company, Marlex BHB6003, como patrón amplio. La tabla integral del patrón amplio fue predeterminada en un experimento independiente con SEC-MALS.

20 B. Peso molecular absoluto determinado por SEC-MALS

Los datos de peso molecular absoluto se determinaron usando SEC-MALS, que combina los métodos de la cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) con detección de dispersión de luz multiangular (MALS). Se unió un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) a un sistema SEC PL-210 (Polymer Labs, Reino Unido) o un sistema Waters 150 CV Plus (Milford, MA) mediante una línea de

25 transferencia caliente, controlada térmicamente a la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice de refracción diferencial (DRI) (145 °C). A un ajuste de caudal de 0,7 ml/min, de la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), fue eluida a través de tres columnas A-LS Mixtas de 7,5 mm x 300 mm x 20 μ m (Polymer Labs). Se prepararon soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/ml, dependiendo de las muestras, a 150 °C durante 4 h antes de ser transferidas a los viales de inyección SEC asentados en un carrusel calentado a 145 °C. Para los polímeros de peso molecular más alto, fueron necesarios tiempos de calentamiento

30 más largos para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de concentraciones, también se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz a diferentes ángulos para cada inyección usando el programa Astra[®] de Wyatt. En cada rodaja cromatográfica, se obtuvieron tanto el peso molecular absoluto (M) y el radio de raíz cuadrada media (RMS), también conocido como radio de giro (R_g) a partir del corte y pendiente de una representación gráfica de Debye, respectivamente. Se detallan métodos para este procedimiento en Wyatt, P.J., Anal. Chim. Acta, 272, 1 (1993). El control de PE lineal empleado fue una muestra de polietileno de distribución de pesos moleculares (MWD) amplia, de alta densidad (Chevron Phillips Chemicals Co.). El peso molecular medio ponderal (M_w), el peso molecular medio numérico (M_n), el peso molecular medio z (M_z) y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) se computaron a partir de estos datos, y se usaron para construir una

35 tabla integral como control para la determinación de pesos moleculares relativos discutida anteriormente.

40

C. Determinación del tamaño de poro

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

5 D. Medida de $\tan \delta$ por reología

Se realizaron medidas de cizallamiento oscilatorio a deformación pequeña en un reómetro oscilatorio ARES usando geometría de plato paralelo (TA Instruments, antiguamente Rheometrics Inc.). Los datos se obtuvieron típicamente sobre un intervalo de frecuencia angular de 0,03 a 100 rad/s a una temperatura de 190 °C.

10 Las muestras de pelusa se estabilizaron con BHT al 0,1% en peso dispersado en acetona y después se secaron a vacío antes del moldeo. Las muestras se moldearon por compresión a 184 °C durante un total de tres minutos. Las muestras se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a un moldeo de alta presión durante dos minutos adicionales. Después las muestras moldeadas se enfriaron en una prensa fría (temperatura ambiente). Se recortaron discos que tenían el tamaño de 2 mm x 25,4 mm de diámetro de los pedazos moldeados para caracterización reológica.

15 La cámara de ensayo del reómetro fue inundada con nitrógeno a fin de minimizar la degradación del polímero. El reómetro se precalentó hasta la temperatura inicial del estudio. Tras la carga de la muestra y después de un equilibrado térmico, los especímenes fueron aplastados entre las placas a un grosor de 1,6 mm y el exceso se recortó.

20 Las deformaciones se mantuvieron generalmente a un único valor en todo un barrido de frecuencia, pero se usaron valores de deformación más grandes para muestras de baja viscosidad para mantener un torque mensurable. Se usaron valores de deformación más pequeños para muestras de alta viscosidad para evitar la sobrecarga del transductor de torque y para mantenerlo dentro de los límites viscoelásticos de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la deformación a frecuencias altas si fuera necesario para impedir la sobrecarga del transductor de torque. Se calculó $\tan \delta$ a partir de las medidas reológicas como la relación del módulo viscoso, G'' , dividido por el módulo elástico, G' .

25 E. 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 fue típicamente sílice-alúmina Davison obtenida de W.R. Grace como Grado MS13-110, que contenía 13% de alúmina, que tenía un volumen de poro de aproximadamente 1,2 cc/g y un área de superficie de aproximadamente 400 m²/g. Este material se fluoró por impregnación a humedad incipiente con una solución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para ser igual a 10% en peso del peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado se secó después en una estufa de vacío durante 8 horas a 100°C. Las muestras de sílice-alúmina fluorada se calcinaron después. La calcinación se realizó poniendo 10 gramos de la alúmina en un tubo de cuarzo de 4,44 centímetros (1,75 pulgadas) dotado de un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras la sílice era soportada en el disco, se sopló aire seco a través del disco a la velocidad lineal de 0,044 a 0,050 metros cúbicos normales por hora (1,6 a 1,8 pies cúbicos por hora). Se empleó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a la velocidad de 400°C por hora hasta una temperatura final de 500°C. A esta temperatura, la sílice-alúmina se dejó fluidizar durante tres horas en el aire seco. Después de eso, la sílice-alúmina se recogió y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

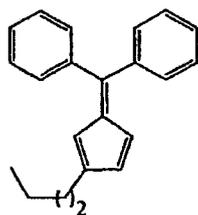
40 F. Preparación de un activador-soporte de alúmina sulfatada

Se formó alúmina sulfatada mediante un procedimiento en donde se trató químicamente alúmina con una fuente de sulfato o bisulfato. Tal fuente de sulfato o bisulfato puede incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfato de amonio o bisulfato de amonio.

45 En un procedimiento ilustrativo, una alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alumina A fue sulfatada por impregnación con una solución acuosa que contenía 15-20% de (NH₄)₂SO₄ o H₂SO₄. Esta alúmina sulfatada se calcinó a 550 °C en aire (velocidad de subida 240 °C/h), con un periodo de mantenimiento de 3 h a esta temperatura. Después, la alúmina se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

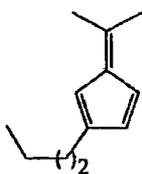
G. Procedimientos para síntesis de metalocenos y polímeros

50 Los compuestos **In-1**, **In-2**, **L-5**, **L-6**, **R-1** y **R-2** se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. N° 7.026.494. Los procedimientos de preparación para los fulvenos cuyas estructuras químicas se muestran a continuación se presentan en las siguientes subsecciones: 1 (**F-1**), 2 (**F-2**), 3 (**F-3**) y 4 (**F-4**).



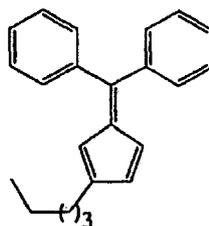
2-(butil)-6,6-difenilpentafulveno

E-1



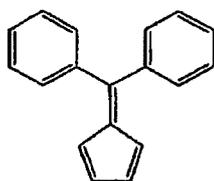
2-(butil)-6,6-dimetilpentafulveno

E-2



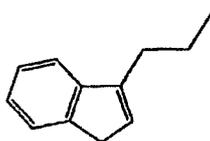
2-(pentil)-6,6-difenilpentafulveno

E-3



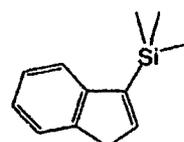
6,6-difenilpentafulveno

E-4



3-propil-1H-indeno

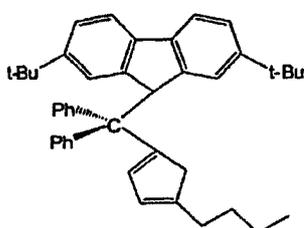
In-1



3-(trimetilsilil)-1H-indeno

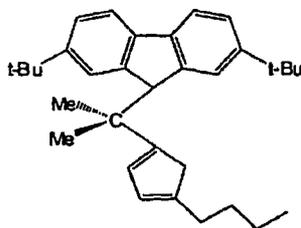
In-2

Después de la preparación, estos fulvenos se usaron para preparar los ligandos cuyas estructuras químicas se presentan a continuación, presentadas en las siguientes subsecciones: 5 (L-1), 6 (L-2), 7 (L-3) y 8 (L-4).



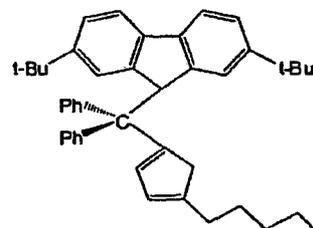
Mezcla de isómeros

L-1



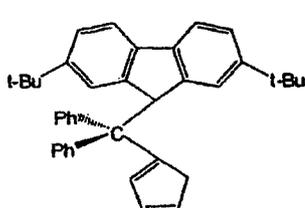
Mezcla de isómeros

L-2



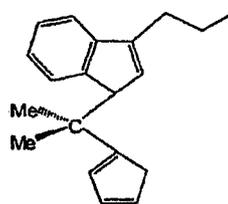
Mezcla de isómeros

L-3



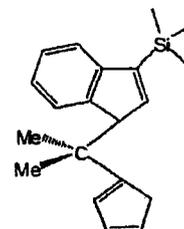
Mezcla de isómeros

L-4



Mezcla de isómeros

L-5



Mezcla de isómeros

L-6

- 5 Se presentan procedimientos que usan los ligandos L-1, L-2, L-3 y L-4 para preparar los metallocenos ilustrativos en las siguientes subsecciones: 9 (I-1), 10 (I-2), 11 (I-3) y 12 (I-4). Se presenta un procedimiento para preparar el metalloceno comparativo, C-1, en la subsección 13. La subsección 14 describe la fuente de las muestras de polietileno comerciales comparativas. La subsección 15 describe procedimientos ilustrativos para preparar polímeros usando las composiciones catalíticas de las presentes técnicas.

A menos que se especifique otra cosa, los reactivos se obtuvieron de Aldrich Chemical Company y se usaron como se recibieron. El 2,7-di-terc-butilfluoreno se compró en Boulder Scientific Company. El cloruro de hafnio(IV) y el cloruro de circonio(IV) se compraron en Strem. El disolvente tetrahidrofurano (THF) se destiló desde potasio, mientras que el éter dietílico, diclorometano, n-pentano y tolueno se compraron en Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes fueron desgasificados y almacenados en nitrógeno. Las preparaciones reportadas no fueron optimizadas.

1. Síntesis de 2-butil-6,6-difenilpentafulveno (F-1)

A 1-bromobutano (34,2 g de 99% en peso, 0,247 mol) se añadió cloruro de ciclopentadienilmagnesio (260 ml de una disolución 1 M en THF, 0,26 mol) a 0 °C en 25 minutos. Después de agitar durante 15 minutos adicionales a 0 °C, se calentó la mezcla hasta la temperatura ambiente. Después de agitar durante una noche, la reacción se inactivó con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío a temperatura ambiente dio un líquido amarillo (30,5 g, butilciclopentadieno bruto). Al butilciclopentadieno bruto (20,5 g) disuelto en THF (150 ml) se añadió n-BuLi (15 ml de 10 M en hexanos, 0,15 mol) a -78 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 5 horas. La disolución del anión se añadió a benzofenona (28 g, 0,154 mol) disuelta en THF (100 ml) a 0 °C en 13 minutos. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La reacción se inactivó con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío a 40 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió lavando el gel de sílice con CH₂Cl₂ al 5-10% en heptano. La retirada del disolvente dio el producto deseado (22,3 g, 47% de rendimiento en base a 1-bromobutano) como un aceite viscoso rojo oscuro.

2. Síntesis de 2-butil-6,6-dimetilpentafulveno (F-2)

A 1-bromobutano (105 g, 0,766 mol) se añadió cloruro de ciclopentadienilmagnesio (800 ml de una disolución 1 M en THF, 0,8 mol) a 0 °C, se calentó la mezcla hasta la temperatura ambiente. Después de agitar durante una noche, la reacción se inactivó con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío a temperatura ambiente dio un líquido marrón (85 g, butilciclopentadieno bruto). Al butilciclopentadieno bruto (75 g) disuelto en metanol (500 ml) se añadió acetona (54 ml) seguido de pirrolidina (63 ml) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. La reacción se inactivó con una mezcla de hielo y ácido acético. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío dio el producto deseado (89 g) como un líquido marrón.

3. Síntesis de 2-pentil-6,6-dimetilpentafulveno (F-3)

A 1-bromopentano (109,8 g, 0,727 mol) se añadió cloruro de ciclopentadienilmagnesio (800 ml de una disolución 1 M en THF, 0,8 mol) a 0 °C en 15 minutos. Después de agitar durante 2 horas adicionales a 0 °C, se calentó la mezcla hasta la temperatura ambiente. Después de agitar durante una noche, la reacción se inactivó con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío a temperatura ambiente dio un líquido marrón (101,4 g, pentilciclopentadieno bruto). Al pentilciclopentadieno bruto (50 g) disuelto en THF (200 ml) se añadió n-BuLi (35 ml de 10 M en hexanos, 0,35 mol) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La disolución del anión se añadió a benzofenona (60,7 g, 0,334 mol) disuelta en THF (280 ml) a 0 °C en 25 minutos. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La reacción se inactivó con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío a 50 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió lavando el gel de sílice con CH₂Cl₂ al 5-10% en heptano. La retirada del disolvente dio el producto deseado (74,3 g) como un aceite viscoso rojo oscuro.

4. Síntesis de 6,6-difenilpentafulveno (F-4)

Se disolvió benzofenona (63,8 g, 350 mmol) en 1,2-dimetoxietano (DME) anhidro (150 ml) en atmósfera de nitrógeno. En un matraz de un litro, se suspendió hidróxido de potasio molido (30 g, 535 mmol) en DME (200 ml). La suspensión se enfrió en un baño de hielo y se añadió ciclopentadieno recién craqueado (35 ml, 430 mmol). Después de 30 minutos, se añadió la solución de benzofenona a lo largo de 15 minutos. Se agitó el matraz en un frigorífico durante 90 horas y después, mientras se enfriaba en hielo, se añadió HCl 3M (450 ml). La mezcla se diluyó con pentano (500 ml) y se separó. La capa orgánica se lavó con agua (2 X 200 ml) y se secó sobre sulfato de sodio. La solución se filtró y se llevó a sequedad a vacío. El sólido se disolvió en pentano hirviendo (600 ml) y después se concentró hasta 400 ml. El enfriamiento hasta -15 °C durante 40 horas dio un sólido rojo (69,5 g, 86,3% de rendimiento). (F-4 también puede estar disponible en el mercado en Sigma-Aldrich).

5. Síntesis de 1-(3-butilciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (L-1)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (15 g, 54 mmol) disuelto en Et₂O (100 ml) se añadió n-BuLi (5,8 ml de 10 M en hexanos,

58 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La solución del anión se añadió a 2-butyl-6,6-difenilpentafulveno (**F-1**) (16 g, 56 mmol) disuelto en Et₂O (100 ml) a -78 °C en 5 minutos. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 2 días. La reacción se inactivó con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con Et₂O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío dio un aceite viscoso. El aceite se agitó en heptano para dar un sólido blanco. El sólido se filtró, se lavó con heptano y se secó a vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (18,7 g, 61,3% de rendimiento) como un sólido blanco.

6. Síntesis de 1-(3-butilciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-dimetilmetano (**L-2**)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (27,8 g, 100 mmol) disuelto en Et₂O (200 ml) se añadió n-BuLi (11 ml de 10 M en hexanos, 110 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La solución del anión se añadió a 2-butyl-6,6-dimetilpentafulveno (**F-2**) (20 g, 123 mmol) a -78 °C en menos que 1 minuto. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La reacción se inactivó con una mezcla de hielo y solución acuosa saturada de NH₄Cl. La mezcla se extrajo con Et₂O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío dio un aceite viscoso. El aceite se disolvió en heptano y se purificó a través de columna de gel de sílice con CH₂Cl₂ al 5-10% en heptano. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (33,8 g, 76,8% de rendimiento) como un aceite viscoso.

7. Síntesis de 1-(3-pentilciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (**L-3**)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (18 g, 64,7 mmol) disuelto en Et₂O (100 ml) se añadió n-BuLi (6,8 ml de 10 M en hexanos, 68 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La solución del anión se añadió a 2-pentil-6,6-difenilpentafulveno (**F-3**) (20 g, 67 mmol) disuelto en Et₂O (100 ml) a -78 °C en 2 minutos. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente y se agitó durante 2 días. La reacción se inactivó con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con Et₂O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente a vacío dio un aceite viscoso. El aceite se agitó en heptano para dar un sólido blanco. El sólido se filtró, se lavó con heptano y se secó a vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (22,7 g, 60,7% de rendimiento) como un sólido blanco.

8. Síntesis de 1-(ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (**L-4**)

A una solución de 2,7-di-terc-butilfluoreno (29,8 g, 107 mmol) en tetrahidrofurano (THF) seco (100 ml), enfriado en hielo seco, se añadió n-BuLi (43,0 ml de 2,5 M en hexanos, 107,5 mmol). Se retiró el baño y la solución oscura se agitó durante 2 horas. Después se añadió esta solución gota a gota a una solución de 6,6-difenilpentafulveno (**F-4**) (26,0 g, 113 mmol) en THF (100 ml), mientras se enfriaba en hielo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 86 horas y después se enfrió en hielo. Se añadió solución de HCl 1M (100 ml). La mezcla se diluyó con cloroformo (100 ml) y se separó. La capa de cloroformo se lavó con agua (3 X 100 ml) y se secó sobre sulfato de sodio. La solución se filtró y se evaporó hasta un sólido naranja claro. El sólido se disolvió en cloroformo hirviendo (150 ml) y se añadió lentamente metanol (150 ml). Después de enfriar durante dos días a -15 °C, el sólido se separó por filtración, se molió y se secó a vacío. Se obtuvo el producto deseado (25,4 g, 46,7% de rendimiento) como un sólido blanquecino.

9. Síntesis de dicloruro de [1-(η^5 -3-butilciclopentadien-1-il)-1-(η^5 -2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano]hafnio (**I-1** en la FIG. 1).

A 1-(3-butilciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (**L-1**) (6,7 g, 11,9 mmol) disuelto en Et₂O (60 ml) se añadió lentamente n-BuLi (2,6 ml de 10 M en hexanos, 26 mmol) a 0 °C. Se calentó la mezcla hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y después se añadió mediante cánula a HfCl₄ (4,2 g, 13 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (60 ml) y Et₂O (10 ml) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (50 ml) y se centrifugó. El sobrenadante se descartó. El sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (30 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido amarillo (6,7 g, 69,4% de rendimiento).

10. Síntesis de dicloruro de [1-(η^5 -3-butilciclopentadien-1-il)-1-(η^5 -2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano]circonio (**I-2** en la FIG. 1).

A 1-(3-butilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (**L-1**) (7,9 g, 14 mmol) disuelto en Et₂O (70 ml) se añadió lentamente n-BuLi (3 ml de 10 M en hexanos, 30 mmol) a 0 °C. Se calentó la mezcla hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y después se añadió mediante cánula a ZrCl₄ (3,43 g, 14,7 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (70 ml) y Et₂O (10 ml) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (100 ml) y se centrifugó. El sobrenadante se descartó. El sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (50 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido naranja (7 g, 69,3% de rendimiento).

11. Síntesis de dicloruro de [1-(η^5 -3-butilciclopentadien-1-il)-1-(η^5 -2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-

dimetilmetano]circonio (I-3 en la FIG. 1).

A 1-(3-butilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-dimetilmetano (L-2) (12 g, 27,3 mmol) disuelto en Et₂O (150 ml) se añadió lentamente n-BuLi (6 ml de 10 M en hexanos, 60 mmol) a 0 °C. Se calentó la mezcla hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y después se añadió mediante cánula a ZrCl₄ (7 g, 30 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (150 ml) y Et₂O (10 ml) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (100 ml) y se centrifugó. El sobrenadante se descartó. El sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (100 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido rojo (11,8 g, 72% de rendimiento).

12. Síntesis de dicloruro de [1-(η⁵-3-pentilciclopentadien-1-il)-1-(η⁵-2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano]circonio (I-4 en la FIG. 1).

A 1-(3-pentilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (L-3) (8 g, 13,8 mmol) disuelto en Et₂O (70 ml) se añadió lentamente n-BuLi (3 ml de 10 M en hexanos, 30 mmol) a 0 °C. Se calentó la mezcla hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y después se añadió mediante cánula a ZrCl₄ (3,4 g, 14,7 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (70 ml) y Et₂O (10 ml) a 0 °C. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente, se agitó durante una noche, y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (50 ml) y se centrifugó. El sobrenadante se descartó. El sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (50 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido naranja (6,9 g, 73,5% de rendimiento).

13. Síntesis de dicloruro de [1-(η⁵-ciclopentadien-1-il)-1-(η⁵-2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano]circonio (C-1 en la FIG. 2).

En atmósfera de nitrógeno, se suspendió 1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (L-4) (15,26 g, 30,0 mmol) en Et₂O seco (250 ml). Mientras se enfriaba en hielo seco, se añadió gota a gota n-BuLi (24,0 ml de 2,5 M en hexanos, 60 mmol). Después se retiró el baño y se agitó la mezcla durante 24 horas. La solución se añadió gradualmente a tetracloruro de circonio (7,38 g, 31,7 mmol) suspendido en pentano (50 ml) y se enfrió en hielo. La suspensión naranja se agitó durante 90 horas y se dejó calentar hasta la temperatura ambiente. La suspensión resultante se centrifugó y el sólido se mezcló con cloruro de metileno seco (120 ml). La mezcla se centrifugó y la solución se retiró y se llevó a sequedad a vacío. Se obtuvo el producto deseado (9,63 g, 48% de rendimiento) como un sólido naranja.

14. Muestras de polietileno comerciales

Se analizaron muestras de resinas de polietileno, mostradas en los Ejemplos comparativos 19-24 en la Tabla 3, para determinar Tan δ y propiedades de peso molecular para comparación con los Ejemplos 3-15 dados en la Tabla 2. Estas resinas se prepararon usando sistemas catalíticos de cromo comerciales. Todas las resinas ensayadas estaban disponibles en Chevron Phillips Chemical Company bajo los números de producto mostrados en la columna titulada "Resina Comercial".

15. Procedimientos de polimerización para los Ejemplos y Ejemplos Comparativos 1-18

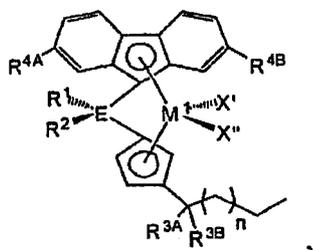
Los Ejemplos y Ejemplos Comparativos 1-18 en las Tablas 1 y 2 ilustran ejecuciones de polimerización de etileno realizadas en un reactor de autoclave de acero inoxidable de 3,785 litros (un galón) a diversas temperaturas, usando dos litros de diluyente isobutano y un cocatalizador de alquilaluminio y depurador. No se añadió hidrógeno ni comonomero. Se prepararon típicamente soluciones de metaloceno (2 mg/ml) disolviendo 30 mg del metaloceno en 15 ml de tolueno. Un procedimiento de polimerización típico es como sigue. El compuesto de alquilaluminio, óxido sólido tratado, y la solución de metaloceno se añadieron mediante un orificio de carga, típicamente en ese orden, mientras se purgaba vapor de isobutano. Se cerró el orificio de carga y se añadieron dos litros de isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y calentaron hasta la temperatura de ejecución deseada. Se alimentó etileno según demanda para mantener la presión especificada para la duración especificada de la ejecución de la polimerización. El reactor fue mantenido a la temperatura de ejecución deseada en toda la ejecución mediante un sistema de calentamiento y enfriamiento automatizado.

Después del tiempo de polimerización asignado, se detuvo el flujo de etileno, y se despresurizó lentamente el reactor y se abrió para recuperar un polímero granular. En todos los casos, el reactor estuvo limpio, sin indicación de ninguna escama en las paredes, revestimiento u otras formas de suciedad. Después se retiró el polímero y se pesó, dando los resultados enumerados en las Tablas 1 y 2 anteriores.

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende el producto de contacto de un *ansa*-metaloceno y un activador, en donde:

el *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



5

en donde:

M¹ comprende circonio o hafnio;

X' y X'' son independientemente F, Cl, Br o I;

E puede ser C o Si;

10

R¹ y R² son grupos fenilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o metilo;

n es un número entero de 1 a 2, inclusive; y

R^{4A} y R^{4B} pueden ser independientemente grupo t-butilo o hidrógeno;

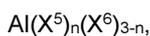
el activador comprende:

15

un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, un mineral de capas, un activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos.

2. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde si el activador no comprende un compuesto de organoaluminoxano, entonces la composición catalítica comprende el producto de contacto del *ansa*-metaloceno, el activador, y un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:

20



en donde:

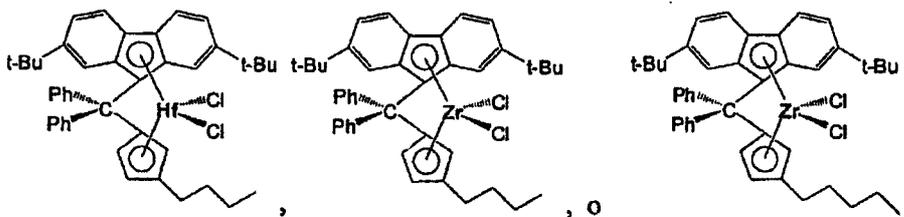
X⁵ es un hidrocarbilo;

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

n es un número de 1 a 3, inclusive.

25

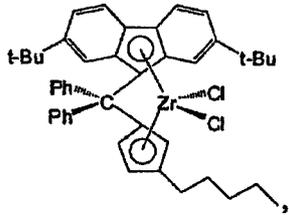
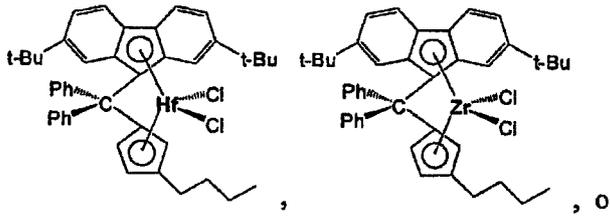
3. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el *ansa*-metaloceno es



o cualquier combinación de los mismos.

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

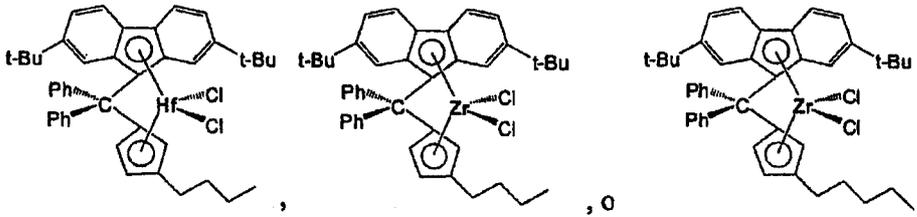
el *ansa*-metaloceno comprende:



, o cualquier combinación de los mismos;

el activador comprende un óxido sólido sulfatado; o

el *ansa*-metaloceno tiene la fórmula:



5

o cualquier combinación de los mismos;

el activador comprende alúmina sulfatada.

5. Un *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula general de

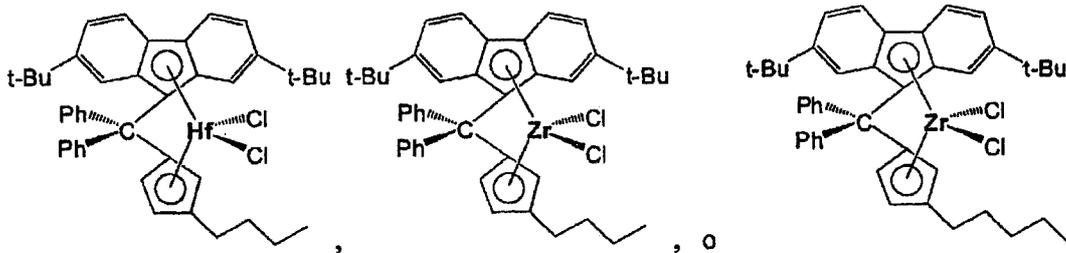
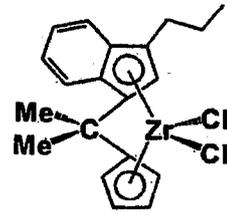
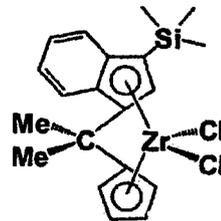


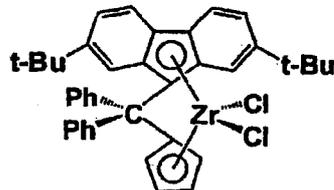
FIG. 2



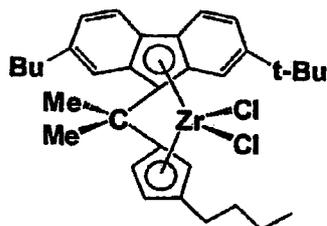
R-1



R-2



C-1



I-3

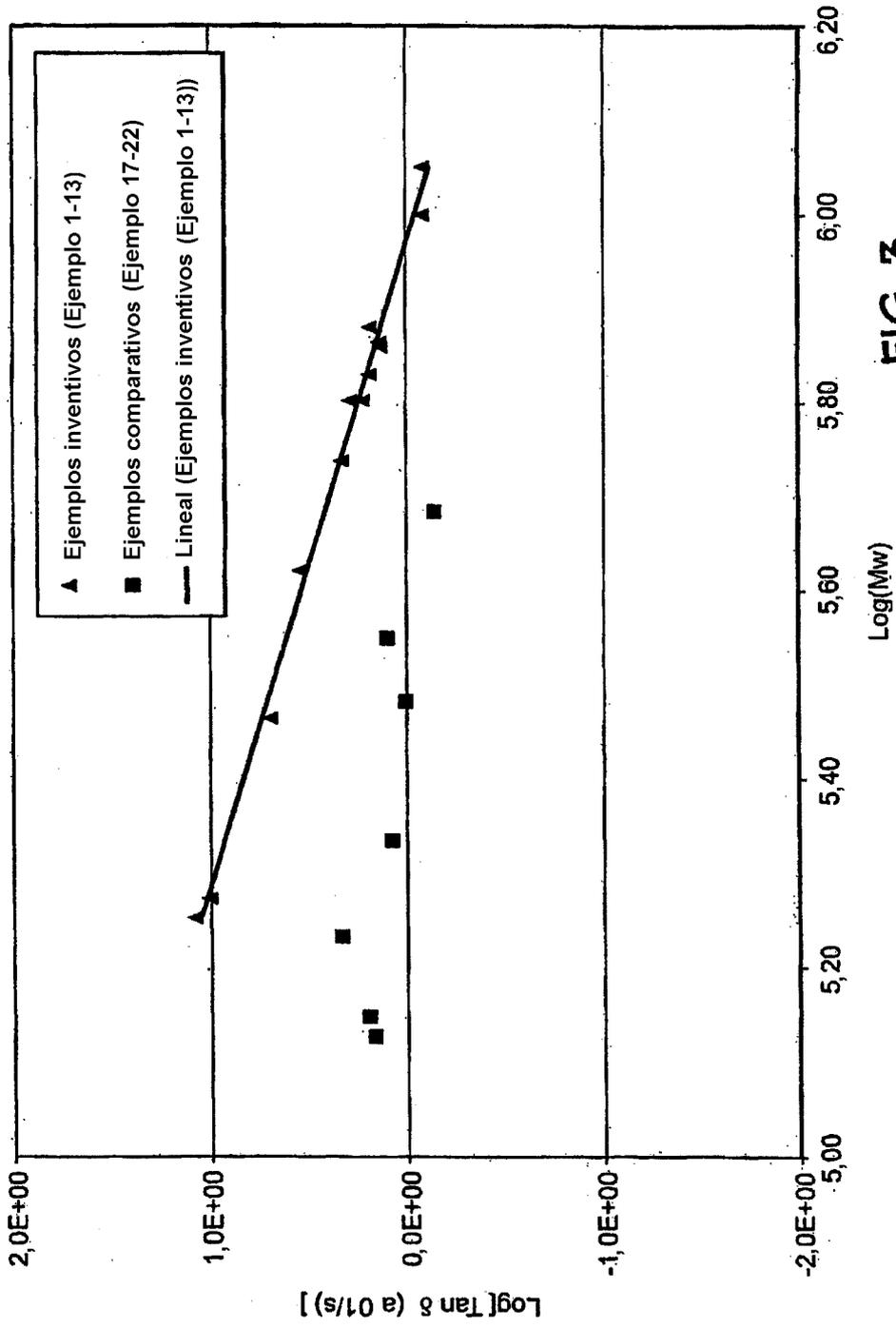


FIG. 3