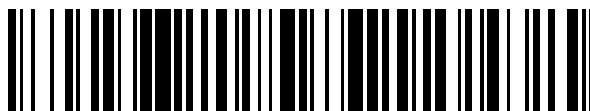


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 396**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2010 E 10731836 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2448978**

54 Título: **Sistemas catalíticos duales de metaloceno para disminuir el índice de fluidez y aumentar la velocidad de producción de polímero**

30 Prioridad:

29.06.2009 US 221222 P

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

12.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASINO, ALBERT P.;
MURRAY, REX E.;
YANG, QING;
SECORA, STEVEN J;
JAYARATNE, KUMUDINI C.;
BEAULIEU, WILLIAM B;
DING, ERRUN;
GLASS, GARY L;
SOLENERGER, ALAN L y
CYMBALUK, TED H.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 582 396 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistemas catalíticos duales de metaloceno para disminuir el índice de fluidez y aumentar la velocidad de producción de polímero

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere en general al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, a composiciones catalíticas de metaloceno, a métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas y a poliolefinas. Con ciertos sistemas catalíticos y procesos de polimerización, puede ser difícil producir una poliolefina que tenga un alto peso molecular o un bajo índice de fluidez. Además, en situaciones en que puede producirse un polímero de alto peso molecular o bajo índice de fluidez, a menudo la velocidad de producción puede tener que reducirse en un reactor de polimerización comercial.

Por tanto, sería beneficioso producir poliolefinas usando un sistema catalítico basado en metaloceno en que puedan producirse polímeros de alto peso molecular o bajo índice de fluidez, y a velocidades de producción comercialmente viables. Por consiguiente, es a estos fines a los que se dirige la presente invención.

15 El documento WO 2007/024773 da a conocer composiciones catalíticas que comprenden un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio, y métodos para preparar y usar dichas composiciones. Las composiciones proporcionan polímeros de etileno que tienen un HLMI de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, una densidad polimérica de aproximadamente 0,920 a aproximadamente 0,965 y una polidispersidad de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 30.

COMPENDIO DE LA INVENCION

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

La presente invención da a conocer procesos de polimerización que emplean sistemas catalíticos duales para la producción de polímeros con mayores pesos moleculares, con menores índices de fluidez y a velocidades de producción aumentadas. Estos procesos de polimerización pueden comprender:

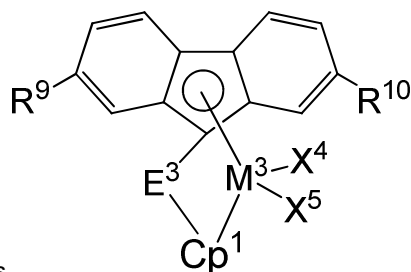
25 poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización, produciendo un polímero olefínico,

en los que la composición catalítica comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II y un activador, en la que

la cantidad de polímero olefínico producida por hora por el proceso es al menos un 10 % mayor que la cantidad de polímero olefínico obtenida por hora en las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II.

30 En otro aspecto, el peso molecular medio ponderado (Mw) del polímero olefínico producido por el proceso es al menos un 10 % mayor que el peso molecular medio ponderado (Mw) de un polímero olefínico obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II.

El componente catalítico II comprende un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (C), un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (D) o cualquier combinación de los mismos, en el que:



35 la fórmula (C) es ; en la que:

M³ es Zr o Hf;

X⁴ y X⁵ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbiloalilo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

40 E³ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalítica. Adicionalmente, "cocatalizador" puede hacer referencia a otros componentes de una composición catalítica incluyendo, pero sin limitación, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes, como se dan a conocer en la presente memoria, cuando se usan además de un activador-soporte. El término "cocatalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico mediante el que pueda funcionar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "cocatalizador" se usa para distinguir ese componente de la composición catalítica del compuesto o compuestos de metaloceno.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "activador-soporte" y "compuesto de óxido sólido tratado" se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido, de relativamente alta porosidad, que puede exhibir comportamiento de ácido de Lewis o de Brønsted, que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que está calcinado. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Por tanto, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. Los términos "soporte" y "activador-soporte" no se usan para implicar que estos componentes sean inertes, y dichos componentes no deberían ser interpretados como un componente inerte de la composición catalítica. El activador-soporte de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. El término "activador", como se usa en la presente memoria, hace referencia generalmente a una sustancia que es capaz de convertir un compuesto de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o de convertir un producto del contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (p.ej., un alquilo o hidruro) al metaloceno, cuando el metaloceno no comprende ya dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen activadores-soportes, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares. Se hace generalmente referencia a los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes como activadores si se usan en una composición catalítica en que no esté presente un activador-soporte. Si la composición catalítica contiene un activador-soporte, entonces se hace referencia típicamente a los materiales de aluminóxano, organoboro u organoborato e iónicos ionizantes como cocatalizadores.

El término "compuestos de fluororganoboro" se usa en la presente memoria con su significado ordinario para hacer referencia a compuestos neutros de forma BY_3 . El término "compuesto de fluororganoborato" tiene también su significado habitual para hacer referencia a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluororganoboro de forma [cación] $^+$ [BY_4] $^-$, en que Y representa un grupo orgánico fluorado. Se hace referencia general y colectivamente a los materiales de estos tipos como "compuestos de organoboro u organoborato".

El término "metaloceno", como se usa en la presente memoria, describe un compuesto que comprende al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en el que los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo y ligandos de fluorenilo, incluyendo derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido y fluorenilo parcialmente saturado sustituido. En algunos contextos, se hace referencia al metaloceno simplemente como el "catalizador", de forma muy parecida a como se usa en la presente memoria el término "cocatalizador" para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica" y "sistema catalítico" no dependen del producto o composición real resultante del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico reivindicado, de la naturaleza del sitio catalítico activo, ni del destino del cocatalizador, del compuesto o compuestos de metaloceno o de cualquier monómero olefínico usado para preparar una mezcla con precontacto ni del activador (p.ej. activador-soporte) después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica" y "sistema catalítico" engloban los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto o productos que puedan ser el resultado de la puesta en contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto es inclusivo tanto de los sistemas o composiciones catalíticas heterogéneas como homogéneas.

El término "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en las que se ponen en contacto los componentes entre sí en cualquier orden, de cualquiera manera y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por mezclado extensivo o mezclado. Además, puede ocurrir la puesta en contacto de cualquier componente en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede realizarse mediante cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, mezclas extensivas, disoluciones, suspensiones finas y productos de reacción o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De forma similar, el término "poner en contacto" se usa en la presente memoria para hacer referencia a materiales que pueden mezclarse extensivamente, mezclarse, suspenderse, disolverse, hacerse reaccionar, tratarse o ponerse en contacto de otro modo de alguna otra manera.

El término mezcla "con precontacto" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de usar la primera mezcla, formando una mezcla "con postcontacto" o segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla con precontacto describe una mezcla de compuesto de metaloceno (uno o más de uno), monómero olefínico (o monómeros) y compuesto de organoaluminio (o compuestos) antes de poner en contacto esta mezcla con un activador-soporte o activadores-soportes y el compuesto de organoaluminio adicional opcional. Por tanto, con precontacto describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero antes de ponerse en contacto los componentes en la segunda mezcla con postcontacto. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla con precontacto y ese componente después de haber preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio con precontacto, una vez se pone en contacto con el compuesto o compuestos de metaloceno y el monómero olefínico, haya reaccionado formando al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla con precontacto. En este caso, se describe que el compuesto o componente de organoaluminio con precontacto comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla con precontacto.

Adicionalmente, la mezcla con precontacto puede describir una mezcla de un compuesto o compuestos de metaloceno y un compuesto o compuestos de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con un activador-soporte o activadores-soportes. Esta mezcla con precontacto puede describir también una mezcla de compuesto o compuestos de metaloceno, monómero o monómeros olefínicos y activador-soporte o activadores-soportes antes de poner en contacto esta mezcla con un compuesto o compuestos cocatalíticos de organoaluminio.

De forma similar, el término mezcla "con postcontacto" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, siendo un constituyente de los cuales la mezcla "con precontacto" o primera mezcla de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término "mezcla con postcontacto" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de un compuesto o compuestos de metaloceno, un monómero o monómeros olefínicos, un compuesto o compuestos de organoaluminio y un activador-soporte o activadores-soportes formada poniendo en contacto la mezcla con precontacto de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para completar la mezcla con postcontacto. A menudo, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para completar la mezcla con postcontacto puede ser un óxido sólido tratado químicamente (uno o más de uno) y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es igual o diferente al compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla con precontacto, como se describe en la presente memoria. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente también entre un componente usado para preparar la mezcla con postcontacto y ese componente después de haber preparado la mezcla.

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

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en esta memoria son con el fin de describir y dar a conocer, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones que se podrían usar en conexión con la invención actualmente descrita. Las publicaciones discutidas a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su divulgación antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en esta memoria debe interpretarse como una admisión de que los inventores no tienen derecho a anteceder dicha divulgación en virtud de la invención anterior.

Para cualquier compuesto particular dado a conocer en la presente memoria, cualquier estructura general o específica presentada engloba también todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique otra cosa. De forma similar, a menos que se indique otra cosa, la estructura general o específica engloba también todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos tanto en formas enantioméricas como racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como se reconocería por un especialista en la materia.

Los solicitantes dan a conocer varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero sin limitación, un intervalo de número de átomos, un intervalo de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de temperaturas y demás. Cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un intervalo de cualquier tipo, los solicitantes pretenden dar a conocer o reivindicar individualmente cada posible número que pueda englobar razonablemente dicho intervalo, incluyendo los puntos extremos del intervalo así como cualquier subintervalo y combinaciones de subintervalos englobados en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un resto químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, los solicitantes pretenden dar a conocer o reivindicar individualmente cada posible número que pueda englobar dicho intervalo, consistentemente con la divulgación de la presente memoria. Por ejemplo, la divulgación de que un resto es un grupo alquilo C₁ a C₁₂, o en un fraseo alternativo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, como se usa en la presente memoria, hace referencia a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo

alquilo C₁ a C₆), e incluyendo también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo C₂ a C₄ y C₆ a C₈).

De forma similar, otro ejemplo representativo sigue la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en una composición catalítica proporcionada en un aspecto de esta invención. Mediante la divulgación de que la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II está en el intervalo de 10:1 a 75:1, los solicitantes pretenden enunciar que la relación molar puede ser de 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1, 19:1, 20:1, 21:1, 22:1, 23:1, 24:1, 25:1, 26:1, 27:1, 28:1, 29:1, 30:1, 31:1, 32:1, 33:1, 34:1, 35:1, 36:1, 37:1, 38:1, 39:1, 40:1, 41:1, 42:1, 43:1, 44:1, 45:1, 46:1, 47:1, 48:1, 49:1 o 50:1.

Los solicitantes se reservan el derecho a descartar o excluir cualquier miembro individual de cualquiera de dichos grupos, incluyendo cualquier subintervalo o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que pueda reivindicarse según un intervalo o de cualquier manera similar, si por alguna razón los solicitantes optan por reivindicar menos de la medida completa de la divulgación, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia de la que los solicitantes pueden no ser conscientes en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho a descartar o excluir cualquier sustituyente, análogo, compuesto, ligando, estructura o grupos de los mismos, o cualquier miembro de un grupo reivindicado, si por alguna razón los solicitantes optan por reivindicar menos de la medida completa de la divulgación, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia de la que los solicitantes pueden no ser conscientes en el momento de la presentación de la solicitud.

Los términos "un", "una", "el", "la", etc. pretenden incluir las alternativas plurales, p.ej. al menos una, a menos que se especifique otra cosa. Por ejemplo, la divulgación de "un activador-soporte", "un compuesto de organoaluminio" o "un compuesto de metaloceno" pretende englobar uno o mezclas o combinaciones de más de un activador-soporte, compuesto de organoaluminio o compuesto de metaloceno, respectivamente.

Aunque las composiciones y métodos se describen en términos de "que comprende" diversos componentes o etapas, las composiciones y métodos pueden también "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede comprender, o como alternativa, puede consistir esencialmente en, o como alternativa, puede consistir en, (i) el componente catalítico I, (ii) el componente catalítico II, (iii) un activador-soporte y (iv) un compuesto de organoaluminio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención está dirigida generalmente a composiciones catalíticas, a métodos para preparar composiciones catalíticas, a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones catalíticas y a artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización de olefinas, comprendiendo dicho proceso:

poner en contacto una composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico bajo condiciones de polimerización, produciendo un polímero olefínico,

en el que la composición catalítica comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II y un activador (p.ej., un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio), y

en el que la cantidad de polímero olefínico producida por hora por el proceso es al menos un 10 % mayor que la cantidad de polímero olefínico obtenida por hora en las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II.

En otro aspecto, se proporciona un proceso de polimerización y, en este aspecto, el proceso comprende:

poner en contacto una composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico bajo condiciones de polimerización, produciendo un polímero olefínico,

en el que la composición catalítica comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II y un activador (p.ej., un activador-soporte y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio), y

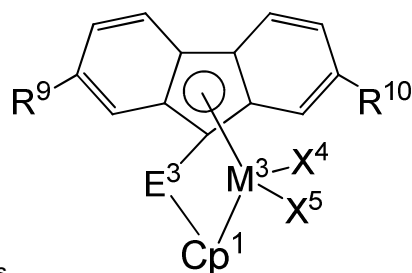
en el que el peso molecular medio ponderado (Mw) del polímero olefínico producido por el proceso es al menos un 10 % mayor que el peso molecular medio ponderado (Mw) de un polímero olefínico obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II.

COMPONENTE CATALÍTICO I

En los procesos de polimerización de la presente invención, la composición catalítica comprende el componente catalítico I. Generalmente, el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno con puente que comprende al menos un grupo fluorenilo, p.ej. un grupo fluorenilo y un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo y un grupo indenilo, dos grupos fluorenilo, etc. En esta invención, el componente catalítico I comprende:

un compuesto que tiene la fórmula (C);

un compuesto que tiene la fórmula (D); o
cualquier combinación de los mismos.



La fórmula (C) es ; en la que:

M³ es Zr o Hf;

- 5 X⁴ y X⁵ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

E³ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

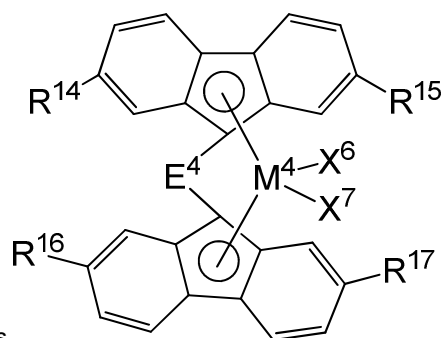
- 10 un grupo puente que tiene la fórmula >E^{3A}R^{7A}R^{8A}, en la que E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula —CR^{7B}R^{8B}—CR^{7C}R^{8C}—, en la que R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

- 15 un grupo puente que tiene la fórmula —SiR^{7D}R^{8D}—SiR^{7E}R^{8E}—, en la que R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R⁹ y R¹⁰ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp¹ es un grupo ciclopentadienilo o indenilo y cualquier sustituyente de Cp¹ es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.



La fórmula (D) es ; en la que:

- 20 M⁴ es Zr o Hf;

X⁶ y X⁷ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

E⁴ es un grupo puente seleccionado de:

- 25 un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula >E^{4A}R^{12A}R^{13A}, en la que E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula —CR^{12B}R^{13B}—CR^{12C}R^{13C}—, en la que R^{12B}, R^{13B}, R^{12C} y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

- 30 un grupo puente que tiene la fórmula —SiR^{12D}R^{13D}—SiR^{12E}R^{13E}—, en la que R^{12D}, R^{13D}, R^{12E} y R^{13E} son

independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

5 A menos que se especifique otra cosa, las fórmulas (C) y (D) anteriores, cualquier otra fórmula estructural dada a conocer en la presente memoria y cualquier especie de metaloceno dada a conocer en la presente memoria no se diseñan para mostrar la estereoquímica o el posicionamiento isomérico de los diferentes restos (p.ej., estas fórmulas no pretenden representar los isómeros cis o trans, o diastereómeros R o S), aunque dichos compuestos están contemplados y englobados por estas fórmulas y/o estructuras.

10 Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo que incluye, pero sin limitación, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, lineales y/o ramificados de los mismos. A menos que se especifique otra cosa, los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden típicamente hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo hasta 10 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono. Por lo tanto, se usa un hidrocarbilo genéricamente para incluir tanto grupos alcóxido como arilóxido, y estos grupos pueden comprender hasta 18 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos alcóxido y arilóxido (concretamente, grupos hidrocarbilo) incluyen metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, fenoxilo y fenoxilo sustituido. El término grupo hidrocarbilo se usa genéricamente para hacer referencia colectivamente a grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino y diarilamino. A menos que se especifique otra cosa, los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo incluyen, pero sin limitación, grupos alquilsililo, grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo y similares, que tienen hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilo ilustrativos pueden incluir trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbilo, hidrocarbilo y hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, como alternativa, hasta 10 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 8 átomos de carbono en otros aspectos de la presente invención.

25 A menos que se especifique otra cosa los grupos alquilo y grupos alquenilo descritos en la presente memoria pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos en esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique otra cosa, el término propilo pretende incluir n-propilo e isopropilo, mientras que el término butilo pretende incluir n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo y demás. Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etilhexilo y neooctilo. Los ejemplos adecuados de grupos alquilo que pueden emplearse en la presente invención incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Los ejemplos ilustrativos de grupos alquenilo dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero sin limitación, metenilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo y decenilo. El grupo alquenilo puede ser un grupo alquenilo terminal, pero no es un requisito. Por ejemplo, los sustituyentes de grupo alquenilo específicos pueden incluir, pero sin limitación, 3-butenilo, 4-pentenilo, 5-hexenilo, 6-heptenilo, 7-octenilo, 3-metil-3-butenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo y 1,1-dimetil-4-pentenilo.

40 En esta divulgación, arilo pretende incluir grupos arilo y arilalquilo y estos incluyen, pero sin limitación, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con fenilo y alquilo sustituido con naftilo. Por ello, los ejemplos no limitantes de dichos restos "arilo" que pueden usarse en la presente invención incluyen fenilo, toloilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo y propil-2-feniletilo. A menos que se especifique otra cosa, cualquier resto arilo sustituido usado en la presente memoria pretende incluir todos los regioisómeros, por ejemplo, el término toloilo pretende incluir cualquier posición sustituyente posible, es decir, orto, meta o para.

45 En la fórmula (C), M³ es Zr o Hf. X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en los que R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 12 átomos de carbono.

50 X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X⁴ y X⁵ son independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X⁴ y X⁵ son independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, ambos X⁴ y X⁵ pueden ser Cl; como alternativa, ambos X⁴ y X⁵ pueden ser bencilo; como alternativa, ambos X⁴ y X⁵ pueden ser fenilo o, como alternativa, ambos X⁴ y X⁵ pueden ser metilo.

55 En la fórmula (C), E³ es un grupo puente. De acuerdo con un aspecto de esta invención, E³ puede ser un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 12 átomos de carbono. Los grupos cíclicos incluyen restos cicloalquilo y cicloalquenilo y dichos restos pueden incluir, pero sin limitación, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo y ciclohexenilo. Por ejemplo, E³ puede ser un resto ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos pueden formarse con heteroátomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Aunque estos grupos heterocíclicos pueden tener hasta 12 o 18 átomos de carbono, los grupos heterocíclicos pueden ser grupos de 3 miembros, 4 miembros, 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros en algunos

aspectos de esta invención.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, E³ es un grupo puente que tiene la fórmula >E^{3A}R^{7A}R^{8A}, en la que E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{7A} y R^{8A} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo (p.ej., un alquenilo terminal) o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de restos "arilo" adecuados para R^{7A} y/o R^{8A} incluyen fenilo, toliilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo y similares. En un aspecto, R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo o bencilo. En otro aspecto, R^{7A} y R^{8A} son iguales y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o fenilo. En todavía otro aspecto, al menos uno de R^{7A} y R^{8A} es fenilo. En aún otro aspecto, al menos uno de R^{7A} y R^{8A} es un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 6 átomos de carbono.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, E³ es un grupo puente que tiene la fórmula —CR^{7B}R^{8B}—CR^{7C}R^{8C}—, en la que R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 6 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; como alternativa, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo o pentenilo; como alternativa, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} pueden ser independientemente H, metilo o etilo; como alternativa, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} pueden ser H o, como alternativa, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} pueden ser metilo.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, E³ es un grupo puente que tiene la fórmula —SiR^{7D}R^{8D}—SiR^{7E}R^{8E}—, en la que R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o un grupo alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; como alternativa, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo o pentenilo; como alternativa, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser independientemente H, metilo o etilo; como alternativa, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser H o, como alternativa, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser metilo.

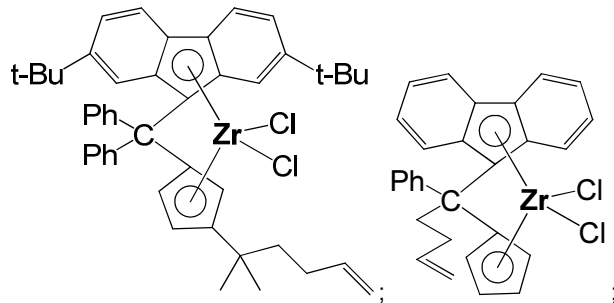
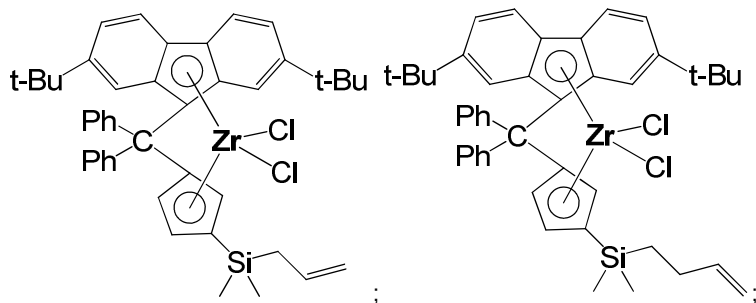
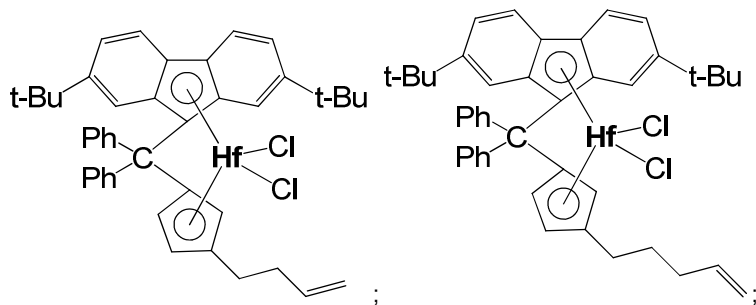
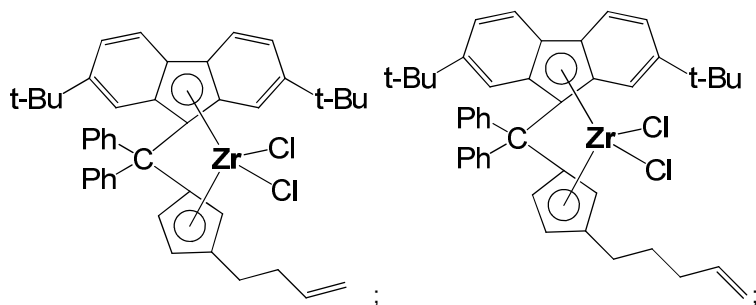
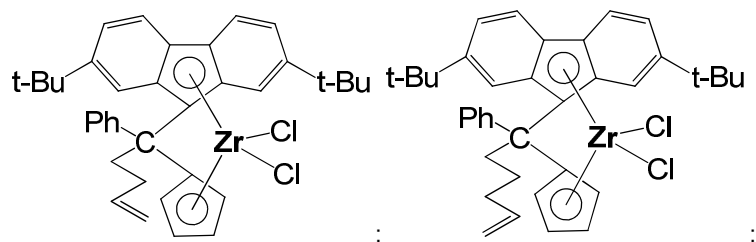
R⁹ y R¹⁰ en el grupo fluorenilo de fórmula (C) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R⁹ y R¹⁰ pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 8 átomos de carbono tales como, por ejemplo, los grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo y similares. En algunos aspectos, R⁹ y R¹⁰ son independientemente metilo, etilo, propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo o hexilo mientras que, en otros aspectos, R⁹ y R¹⁰ son independientemente H o *terc*-butilo. Por ejemplo, ambos R⁹ y R¹⁰ pueden ser H o, como alternativa, ambos R⁹ y R¹⁰ pueden ser *terc*-butilo.

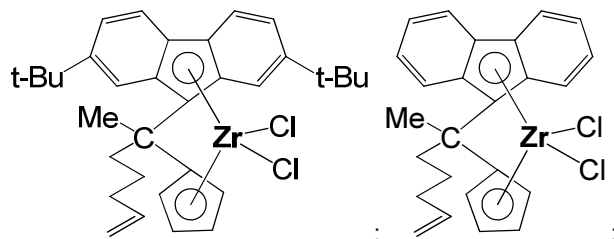
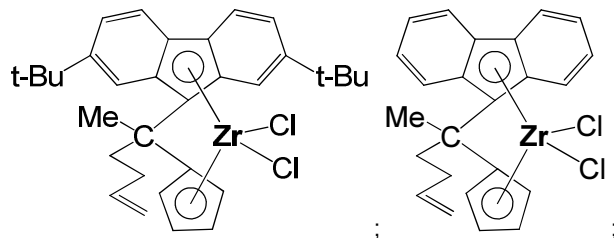
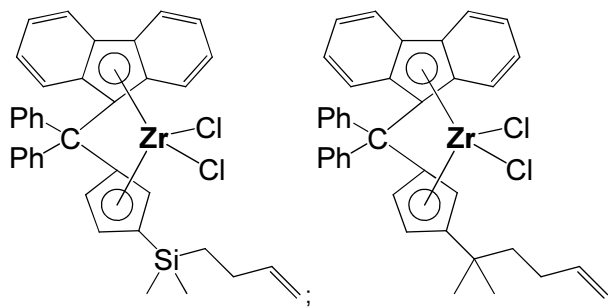
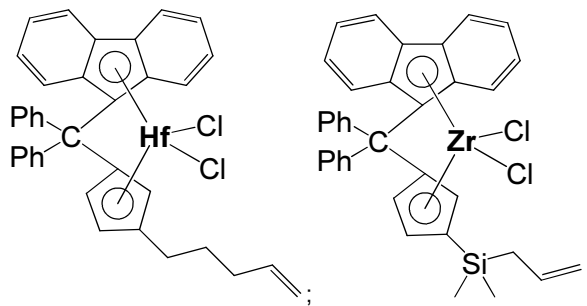
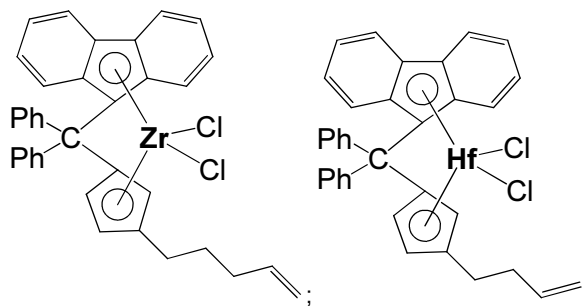
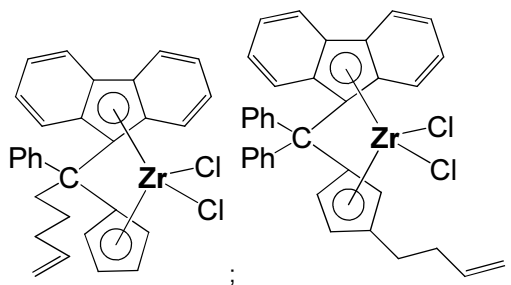
En la fórmula (C), Cp¹ es un ciclopentadienilo o indenilo. A menudo, Cp¹ es un grupo ciclopentadienilo. Cualquier sustituyente en Cp¹ puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, cualquier sustituyente puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los posibles sustituyentes en Cp¹ pueden incluir H, por lo tanto esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo e indenilo parcialmente saturado.

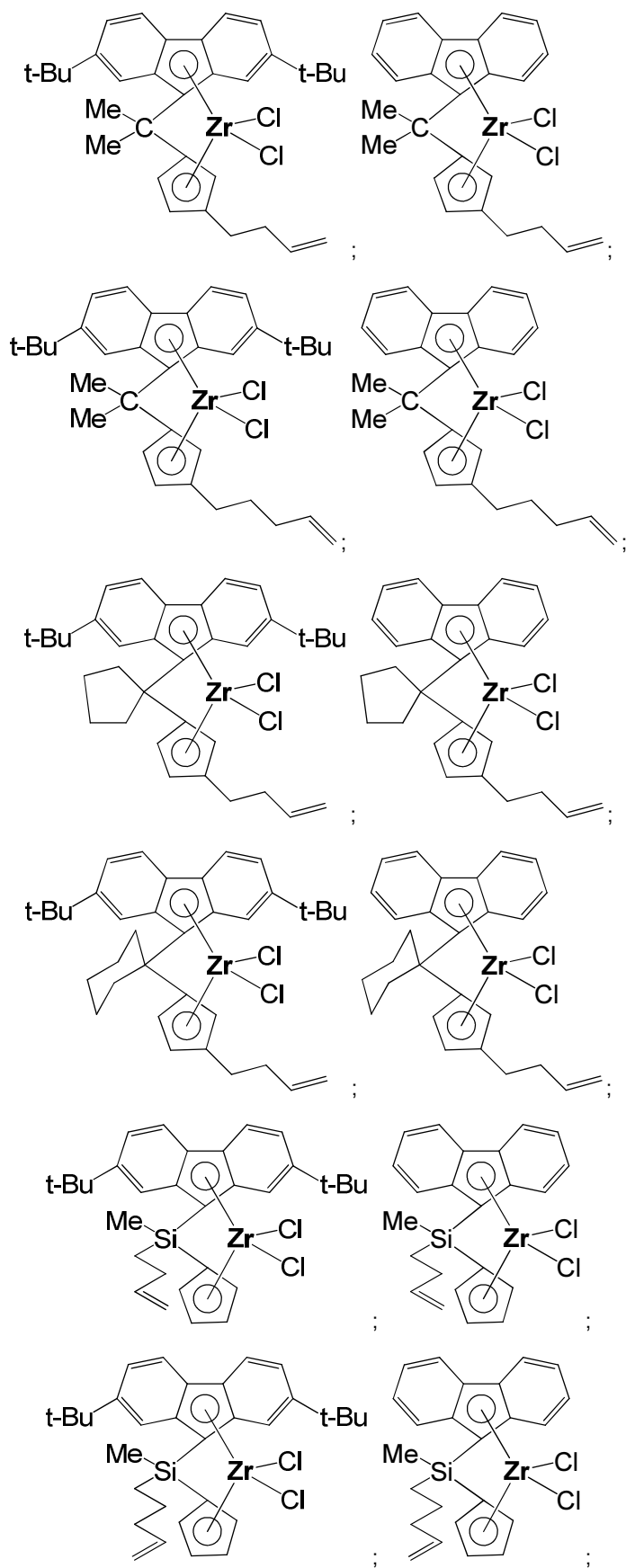
En un aspecto, Cp¹ no tiene sustituciones adicionales distintas de las mostradas en la fórmula (C), p.ej., sin sustituyentes distintos del grupo puente E³. En otro aspecto, Cp¹ puede tener uno o dos sustituyentes, y cada sustituyente es independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo, alquilsililo o alqueniilsililo que tiene hasta 8 átomos de carbono, o como alternativa, hasta 6 átomos de carbono. Sin embargo, en otro aspecto, Cp¹ puede tener un solo sustituyente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo u octenilo.

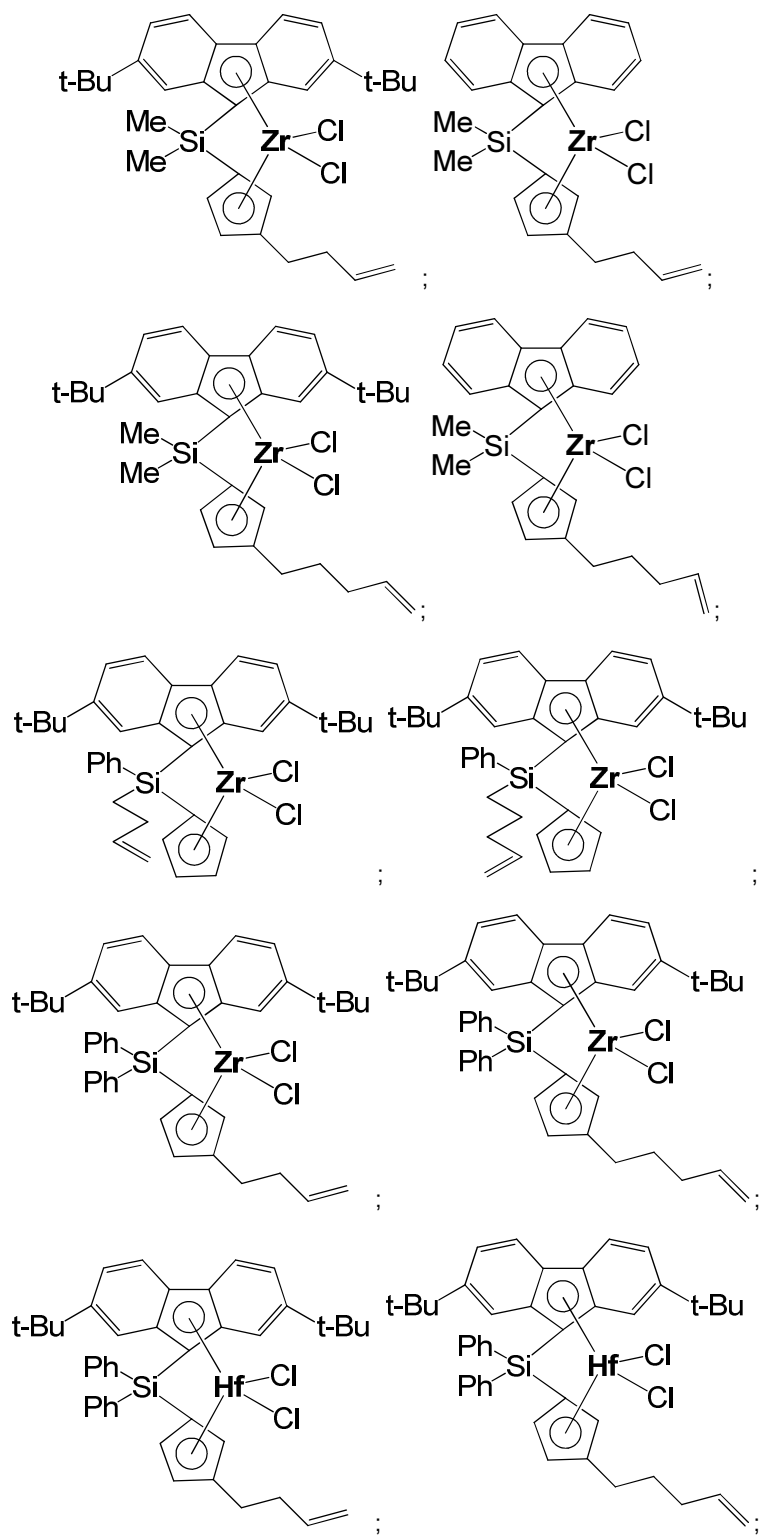
De acuerdo con un aspecto de esta invención, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo, mientras que R⁹ y R¹⁰ pueden ser independientemente H o *terc*-butilo, y Cp¹ no tiene sustituyentes adicionales o Cp¹ puede tener un solo sustituyente seleccionado de H o un grupo alquilo, alquenilo, alquilsililo o alqueniilsililo que tiene hasta 8 átomos de carbono. En estos y otros aspectos, E³ puede ser ciclopentilo o ciclohexilo; como alternativa, E³ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula >E^{3A}R^{7A}R^{8A}, en la que E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo o bencilo; como alternativa, E³ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula —CR^{7B}R^{8B}—CR^{7C}R^{8C}—, en la que R^{7B}, R^{8B}, R^{7C} y R^{8C} son independientemente H o metilo o, como alternativa, E³ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula —SiR^{7D}R^{8D}—SiR^{7E}R^{8E}—, en la que R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} son independientemente H o metilo.

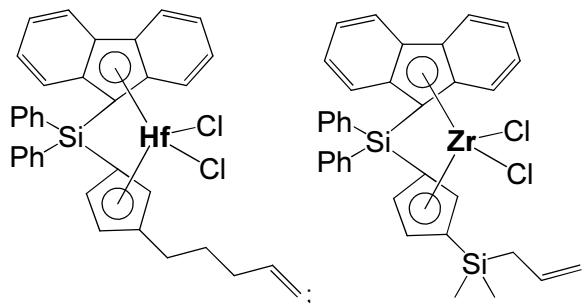
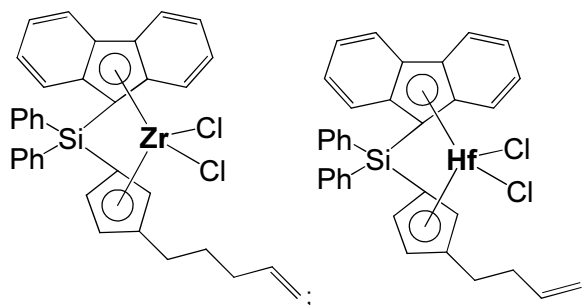
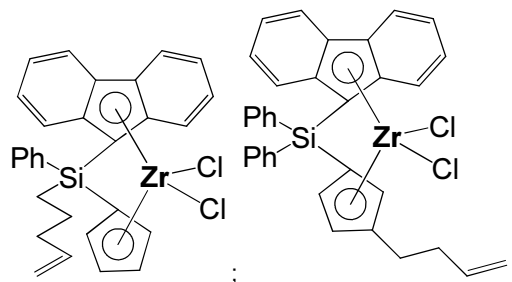
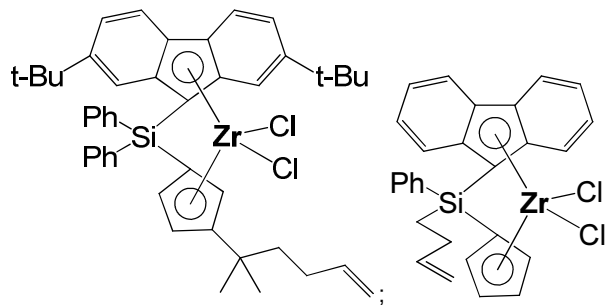
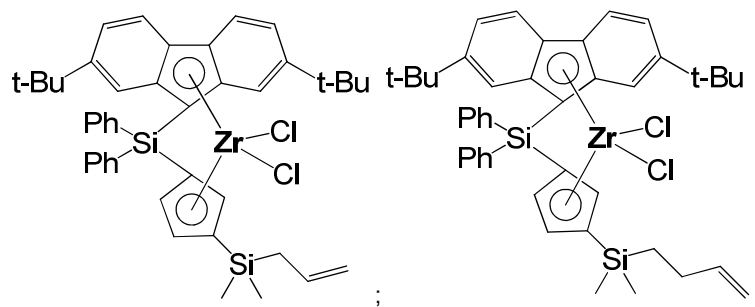
Los ejemplos no limitantes de compuestos de ansa-metaloceno que tienen fórmula (C) que son adecuados para uso en el componente catalítico I incluyen, pero sin limitación, los siguientes (Ph= fenilo; Me= metilo; y *terc*-Bu = *terc*-butilo):

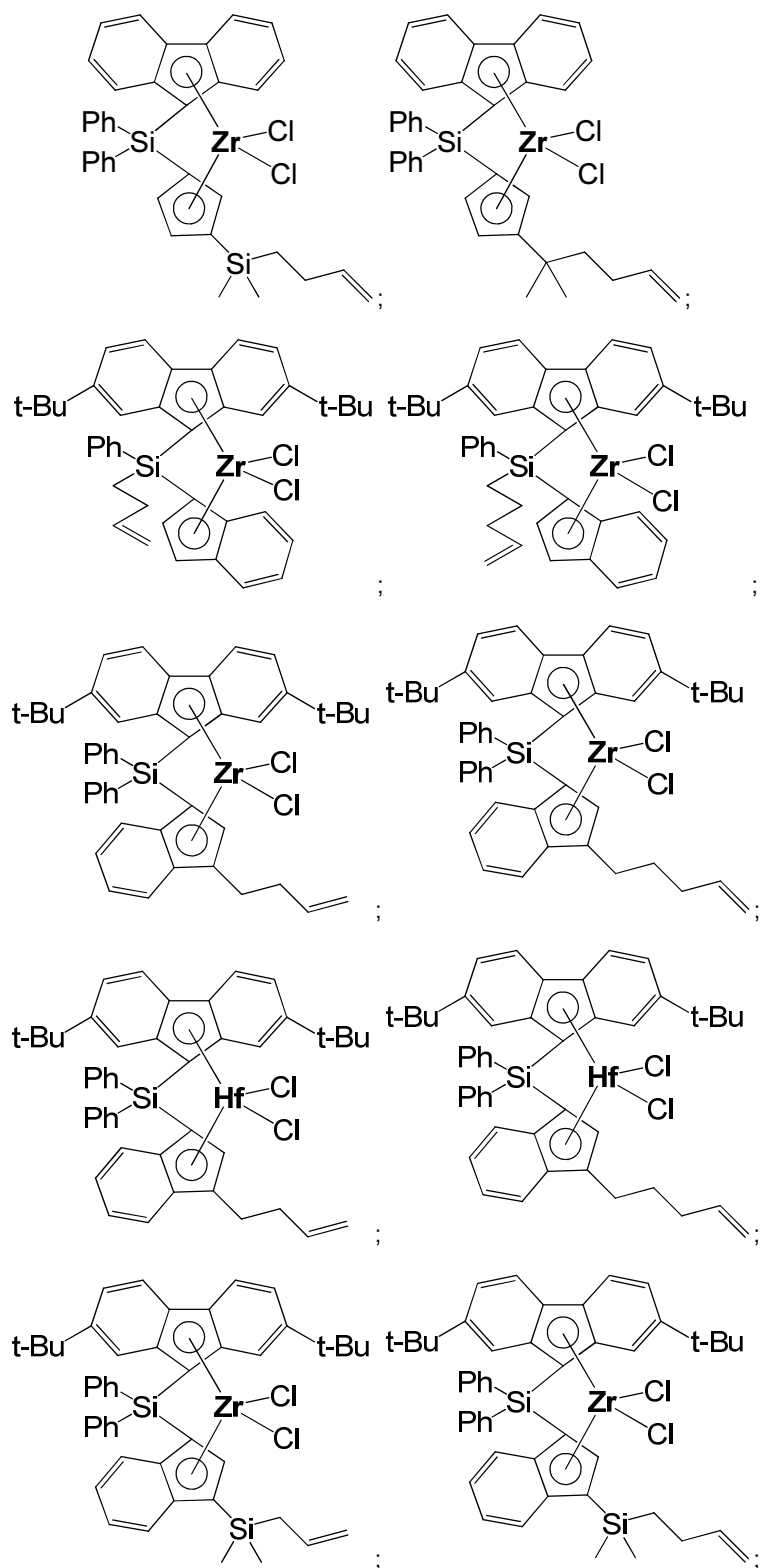


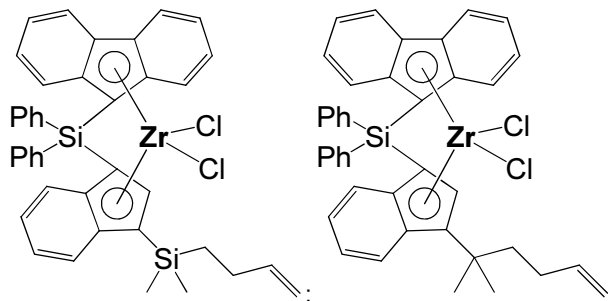
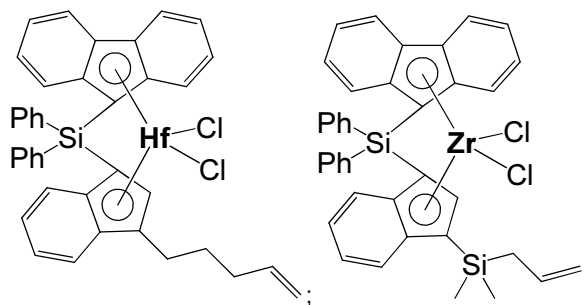
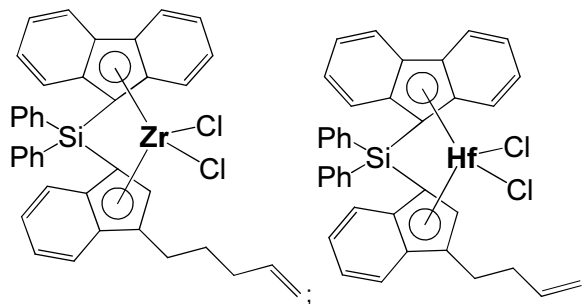
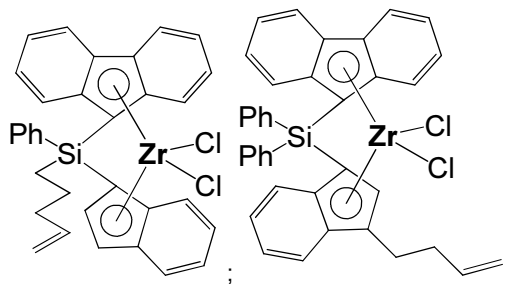
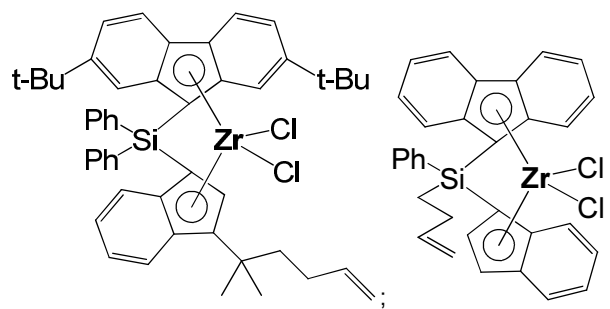


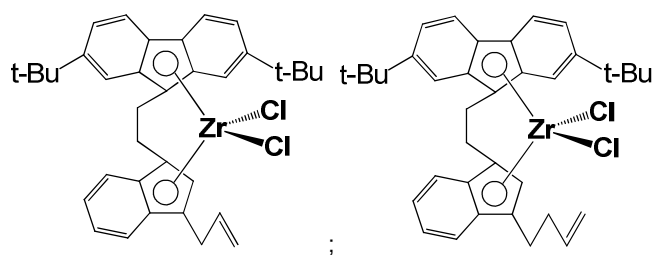
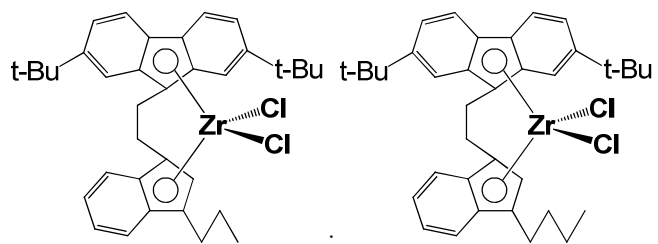
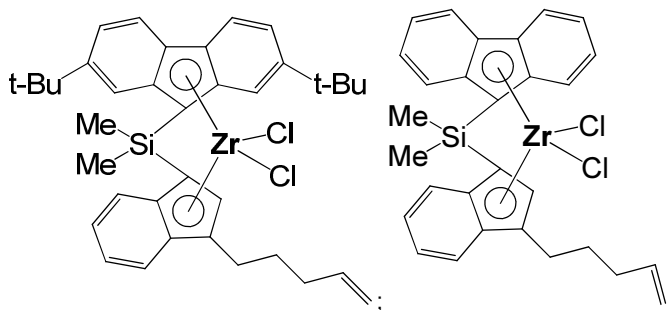
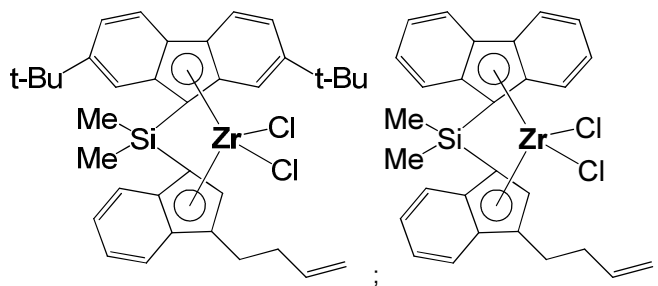
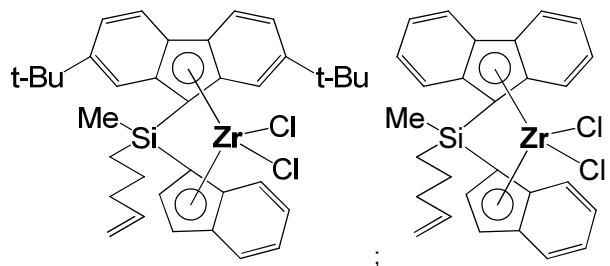
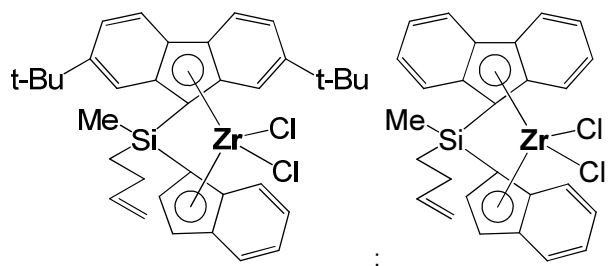


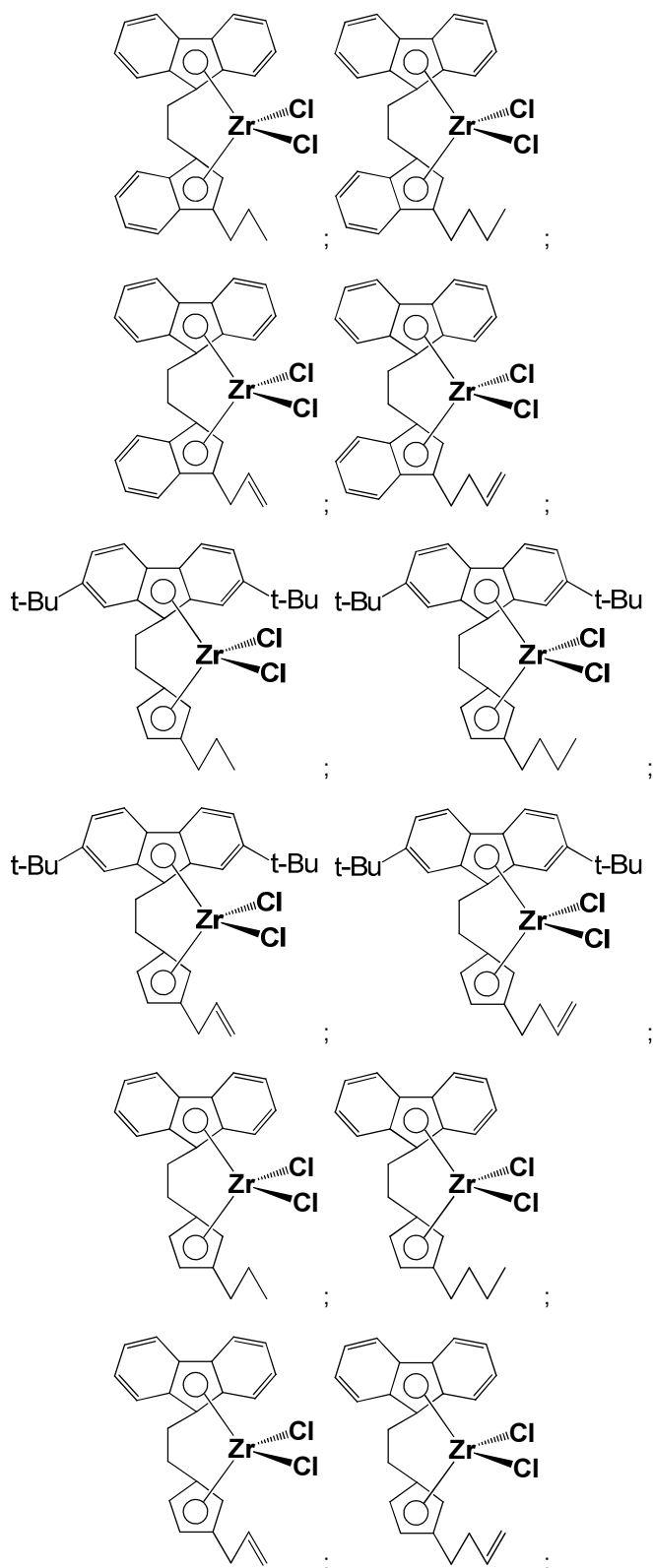












5

o cualquier combinación de los mismos.

En la fórmula (D), M^4 es Zr o Hf. X^6 y X^7 pueden ser independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en los que R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbamilamino o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbiloóxido, el grupo hidrocarbamilamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 12 átomos de carbono.

10

X^6 y X^7 pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X^6 y X^7 son

independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^6 y X^7 son independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, ambos X^6 y X^7 pueden ser Cl; como alternativa, ambos X^6 y X^7 pueden ser bencilo; como alternativa, ambos X^6 y X^7 pueden ser fenilo o, como alternativa, ambos X^6 y X^7 pueden ser metilo.

- 5 En la fórmula (D), E^4 es un grupo puente. De acuerdo con un aspecto de esta invención, E^4 puede ser un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, o como alternativa hasta 12 átomos de carbono. Los grupos cíclicos incluyen restos cicloalquilo y cicloalquenilo y dichos restos pueden incluir, pero sin limitación, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo y ciclohexenilo. Por ejemplo, E^4 puede ser un resto ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos pueden formarse con heteroátomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Aunque estos grupos heterocíclicos pueden tener hasta 12 o 18 átomos de carbono, los grupos heterocíclicos pueden ser grupos de 4 miembros, 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros en algunos aspectos de esta invención.

- De acuerdo con otro aspecto de esta invención, E^4 es un grupo puente que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en la que E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{12A} y R^{13A} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo (p.ej., un alquenilo terminal) o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de restos "arilo" adecuados para R^{12A} y/o R^{13A} incluyen fenilo, toliilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo y propil-2-feniletilo. En un aspecto, R^{12A} y R^{13A} pueden ser independientemente un grupo alquilo, alquenilo terminal o arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. En otro aspecto, R^{12A} y R^{13A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo o bencilo. En todavía otro aspecto, R^{12A} y R^{13A} son iguales, y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o fenilo. En aún otro aspecto, al menos uno de R^{12A} y R^{13A} es fenilo y/o al menos uno de R^{12A} y R^{13A} es un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono.

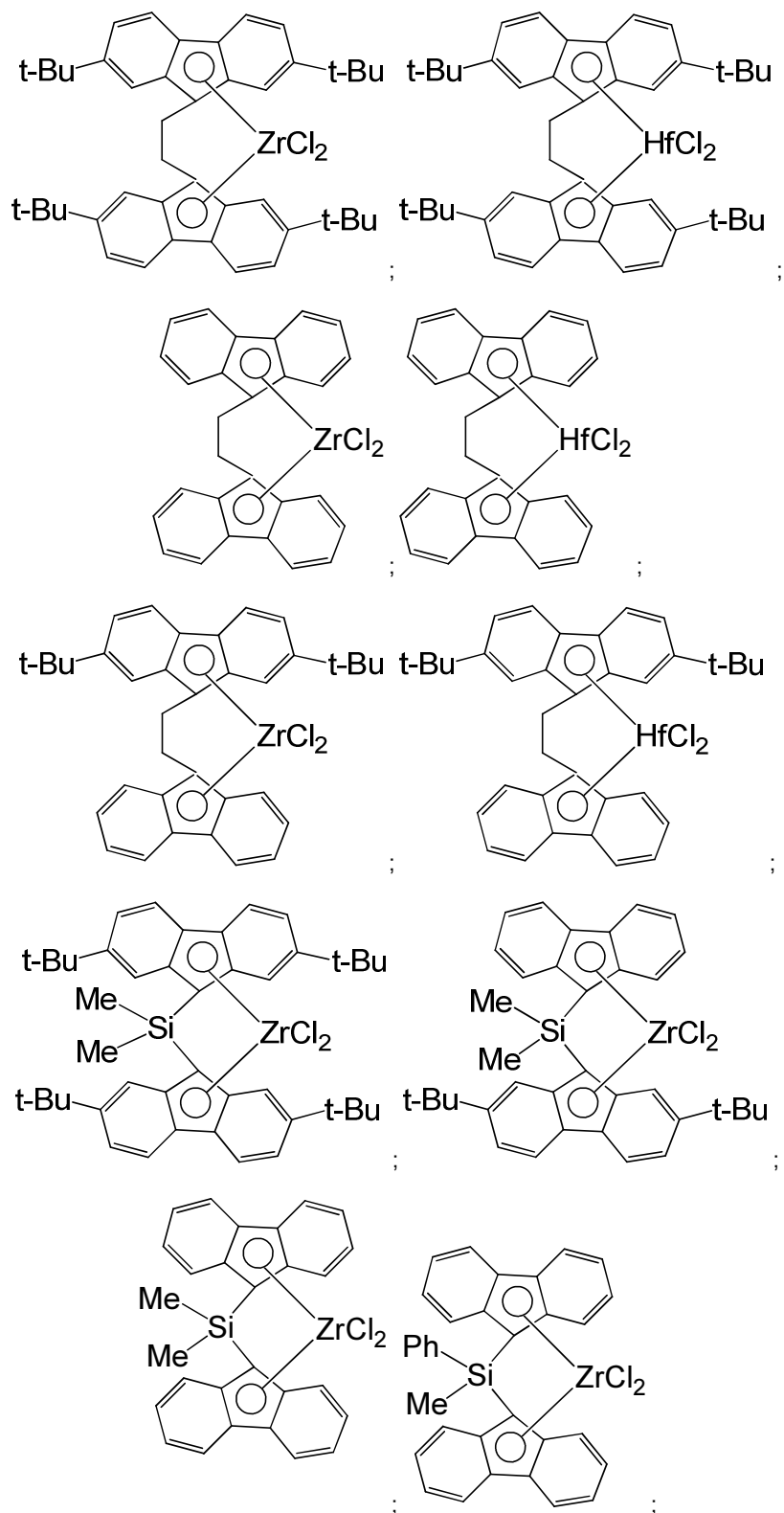
- De acuerdo con otro aspecto de esta invención, E^4 es un grupo puente que tiene la fórmula $—CR^{12B}R^{13B}—CR^{12C}R^{13C}—$, en la que R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 6 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; como alternativa, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo o pentenilo; como alternativa, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo o butilo; como alternativa, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} pueden ser independientemente H, metilo o etilo; como alternativa, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} pueden ser H o, como alternativa, R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} pueden ser metilo.

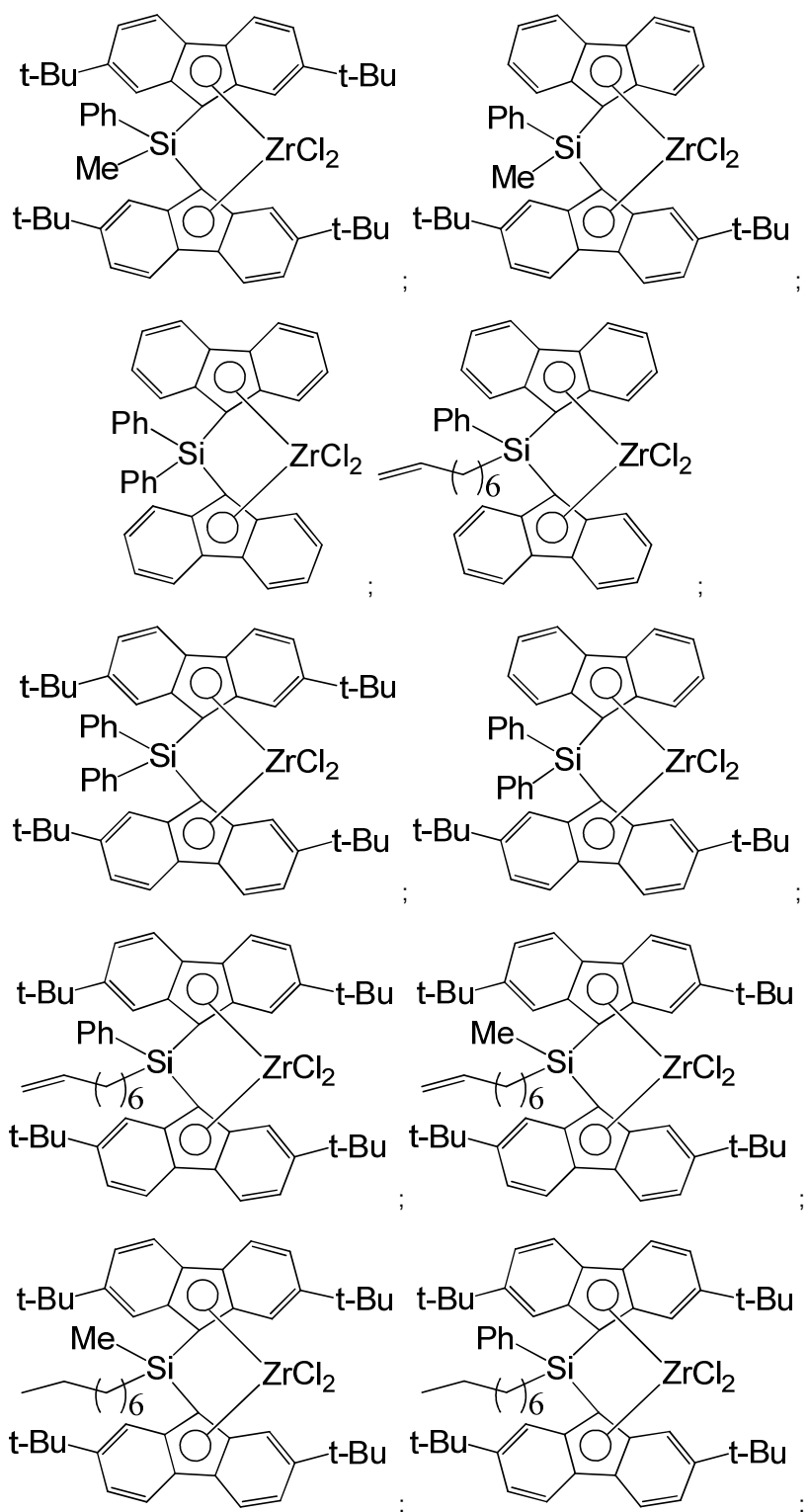
- De acuerdo con otro aspecto de esta invención, E^4 es un grupo puente que tiene la fórmula $—SiR^{12D}R^{13D}—SiR^{12E}R^{13E}—$, en la que R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o un grupo alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; como alternativa, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo o pentenilo; como alternativa, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo o butilo; como alternativa, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H, metilo o etilo; como alternativa, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser H o, como alternativa, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser metilo.

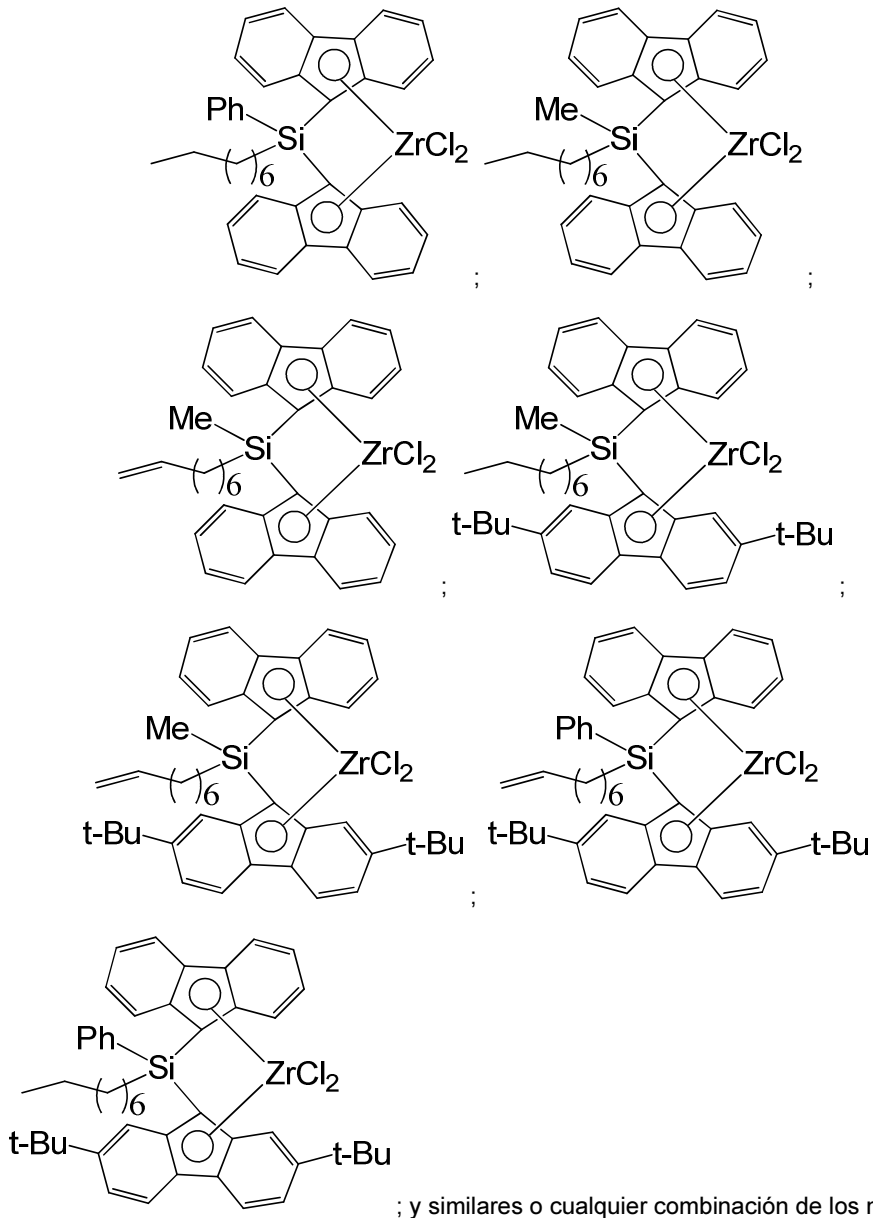
- R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} en el grupo fluorenilo de la fórmula (D) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 8 átomos de carbono tales como, por ejemplo, grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. En algunos aspectos, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, *terc*-butilo o hexilo, mientras que en otros aspectos R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son independientemente H o *terc*-butilo. Por ejemplo, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser H o, como alternativa, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser *terc*-butilo.

- Se contempla que X^6 y X^7 puedan ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo en la fórmula (D), y que R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} puedan ser independientemente H o *terc*-butilo. En estos y otros aspectos, E^4 puede ser cicloalquilo o ciclohexilo; como alternativa, E^4 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en la que E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo o bencilo; como alternativa, E^4 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $—CR^{12B}R^{13B}—CR^{12C}R^{13C}—$, en la que R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} son independientemente H o metilo; o, como alternativa, E^3 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $—SiR^{12D}R^{13D}—SiR^{12E}R^{13E}—$, en la que R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} son independientemente H o metilo.

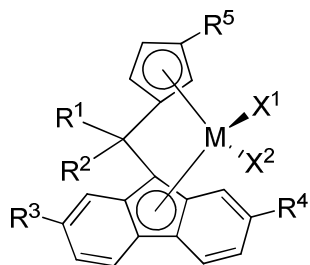
Los ejemplos no limitantes de compuestos de ansa-metaloceno que tienen fórmula (D) que son adecuados para uso en el componente catalítico I incluyen, pero sin limitación, los siguientes:







- 5 De acuerdo con un aspecto de esta invención, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metalloceno puente que tiene la fórmula (A). La fórmula (A) es



M es Zr o Hf;

X¹ y X² son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo;

- 10 R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo, alquenoilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

R³ y R⁴ son independientemente H o un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

R⁵ es H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

En la fórmula (A), M es Zr o Hf, y X¹ y X² pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X¹ y X² son independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X¹ y X² son independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, ambos X¹ y X² pueden ser Cl; como alternativa, ambos X¹ y X² pueden ser bencilo; como alternativa, ambos X¹ y X² pueden ser fenilo; o, como alternativa, ambos X¹ y X² pueden ser metilo.

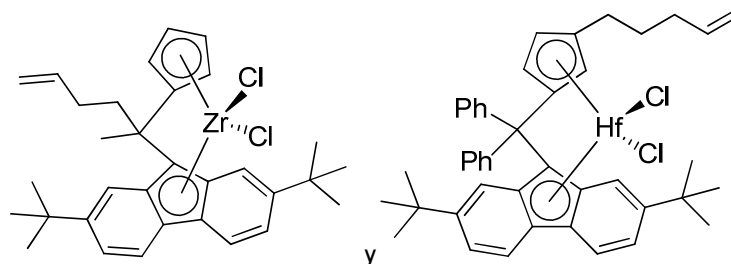
Los sustituyentes R¹ y R² en el átomo puente de carbono son independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R¹ y R² pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, toliilo o naftilo. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, R¹ y R² son independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, bencilo o fenilo. En otro aspecto, R¹ y R² son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo. En todavía otro aspecto, R¹ y R² son independientemente fenilo, bencilo o toliilo. En aún otro aspecto, R¹ y R² son independientemente H, metilo, propenilo, butenilo, pentenilo, fenilo o bencilo.

Los sustituyentes en los grupos ciclopentadienilo y fluorenilo pueden incluir H. En el grupo fluorenilo, R³ y R⁴ son independientemente H o un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R³ y R⁴ pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. En algunos aspectos, R³ y R⁴ son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, *terc*-butilo o hexilo, mientras que en otros aspectos R³ y R⁴ son independientemente H o *terc*-butilo. Por ejemplo, ambos R³ y R⁴ pueden ser H o, como alternativa, ambos R³ y R⁴ pueden ser *terc*-butilo.

En el grupo ciclopentadienilo, R⁵ es H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. R⁵ puede ser, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. A menudo, R⁵ es H, metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo. En otros aspectos, R⁵ es H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo o, como alternativa, R⁵ es etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo o heptenilo.

En otro aspecto, al menos uno de R¹, R² y R⁵ en la fórmula (A) es un grupo alquenilo, tal como por ejemplo etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. Al menos uno de R¹, R² y R⁵ puede ser propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo en algunos aspectos de esta invención.

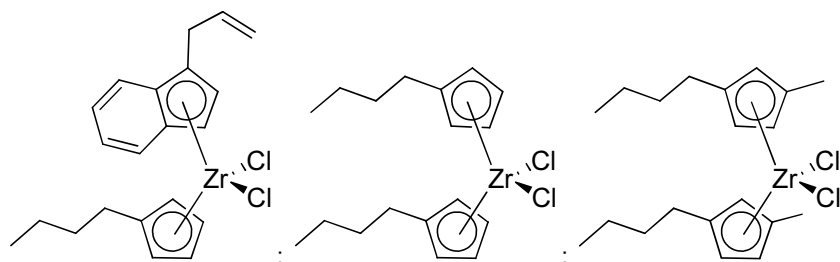
Los ejemplos no limitantes de compuestos de metaloceno con puente adecuados que tienen fórmula (A) incluyen las siguientes estructuras (estos compuestos se abrevian como MET-I-A y MET-I-B, respectivamente, en la FIG. 1):



Se dan a conocer métodos de producción de compuestos de metaloceno con puente que pueden emplearse en algunos aspectos de esta invención en las patentes de EE.UU. nº 5.498.581, 7.226.886, 7.312.283, 7.456.243, 7.468.452 y 7.517.939.

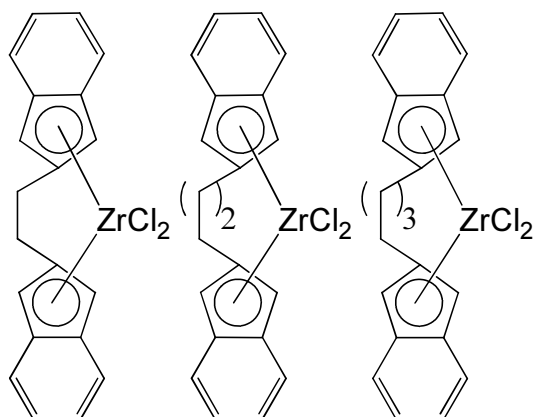
COMPONENTE CATALÍTICO II

En los procesos de polimerización de la presente invención, la composición catalítica comprende el componente catalítico II. El componente catalítico II comprende:



En un aspecto de esta invención, X^8 y X^9 de la fórmula (E) pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo y, en algunos aspectos, n puede ser un entero de 2 a 8 inclusive o, como alternativa, n puede ser 3, 4, 5 o 6. Adicionalmente, Cp^2 y Cp^3 pueden ser grupos ciclopentadienilo no sustituidos o grupos indenilo no sustituidos (concretamente excluyendo el grupo puente). Como alternativa, Cp^2 y Cp^3 pueden estar independientemente sustituidos con uno o dos sustituyentes, y estos sustituyentes pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, fenilo, toliilo o bencilo.

Los ejemplos no limitantes de compuestos de ansa-metaloceno que tienen fórmula (E) que son adecuados para uso en el componente catalítico II incluyen, pero sin limitación, los siguientes:



o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el componente catalítico II comprende MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, un compuesto que tiene la fórmula (E) o cualquier combinación de los mismos. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el componente catalítico II comprende MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, un compuesto que tiene fórmula (E) o cualquier combinación de los mismos. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, el componente catalítico II comprende MET-II-A. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, el componente catalítico II comprende MET-II-B; como alternativa, comprende MET-II-C; como alternativa, comprende MET-II-D; como alternativa, comprende MET-II-E; como alternativa, comprende MET-II-F; como alternativa, comprende MET-II-G; como alternativa, comprende MET-II-H o, como alternativa, comprende un compuesto que tiene fórmula (E).

ACTIVADOR-SOPORTE

La presente invención engloba composiciones catalíticas que contienen un activador que es un activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Como alternativa, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato laminar, un mineral de silicato no laminar, un mineral de aluminosilicato laminar, un mineral de aluminosilicato no laminar o cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez potenciada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido de sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente funciona también como activador catalítico en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del activador-soporte es evidente por la actividad potenciada de la composición catalítica en conjunto, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aun sin pretender estar obligado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Por tanto, o el activador-soporte exhibe una acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido tratado, o el activador-soporte tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Es un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

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

electrones, formando un activador-soporte.

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usando para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,1 cm³/g. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cm³/g. Según todavía otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 1,0 cm³/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 m²/g. En todavía otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la Tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véanse: "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 11^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., "Advanced Inorganic Chemistry", 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólidos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero sin limitación, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂ y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolwolframato, titanía, circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención engloba materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno, formando un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero sin limitación, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonía, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titanía, alúmina-circonía, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titanía-circonía y similares. El óxido sólido de esta invención engloba también materiales de óxido tales como alúmina recubierta con sílice como se describe en la publicación de patente de EE.UU. n° 2010-0076167.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido de sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido tras tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero sin limitación, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconiato, fluorotitanato y fosfowolframato, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, pueden emplearse también en la presente invención otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones pueda ser, o pueda comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos de esta invención. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Por tanto, por ejemplo, el activador-soporte (p.ej., óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones catalíticas de la presente invención puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonía fluorada, sílice-circonía clorada, sílice-circonía bromada, sílice-circonía sulfatada, sílice-titanía fluorada, sílice-alúmina recubierta fluorada, sílice-alúmina recubierta sulfatada, sílice-alúmina recubierta fosfatada o combinaciones de los mismos. En algunos aspectos, el activador-soporte comprende alúmina fluorada; como alternativa, comprende alúmina clorada; como alternativa, comprende alúmina sulfatada; como alternativa, comprende sílice-alúmina fluorada como alternativa, comprende sílice-alúmina sulfatada; como alternativa, comprende sílice-circonía fluorada; como alternativa, comprende sílice-circonía clorada o, como alternativa, comprende sílice fluorada-alúmina recubierta.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de vuelta al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero sin limitación, la solubilidad de la sal en el disolvente

deseado, la falta de una reactividad adversa del catión, efectos apareadores de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y similares, y termoestabilidad del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero sin limitación, amonio, trialkilamonio, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, H^+ y $[H(OEt)_2]^+$.

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

Por tanto, es un ejemplo de dicho proceso mediante el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente el siguiente: se pone en contacto un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones, formando una primera mezcla; se calcina esta primera mezcla y se pone en contacto entonces con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones, formando una
15 segunda mezcla; se calcina entonces la segunda mezcla, formando un óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones pueden ser el mismo o diferentes compuestos.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto o una combinación de materiales de óxido inorgánico que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con una fuente de metal,
20 incluyendo sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes de metal o ión metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, circonio y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ión metálico incluyen, pero sin limitación, alúmina impregnada con cinc clorada, alúmina impregnada con titanio fluorada, alúmina impregnada con cinc fluorada, sílice-alúmina impregnada con cinc clorada, sílice-alúmina impregnada con cinc fluorada, alúmina impregnada con cinc sulfatada, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc
25 fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta con sílice tratada con cinc y después fluorada o cualquier combinación de los mismos.

Puede usarse cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método mediante el que se pone en contacto el óxido con una fuente metálica, típicamente una sal o un compuesto que contiene metal, puede incluir, pero sin limitación, gelificación, cogelificación o impregnación de un compuesto sobre otro. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade a o impregna en el óxido sólido en forma de disolución, y se convierte posteriormente en el metal soportado tras calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, se usa a menudo cinc para impregnar el óxido sólido
30 porque puede proporcionar una actividad catalítica mejorada a un bajo coste.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de puesta en contacto, se calcina típicamente la mezcla puesta en contacto de compuesto sólido, anión aceptor de electrones e ión metálico. Como alternativa, se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente un material de óxido sólido, una
35 fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o compuesto que contiene metal.

Se usan diversos procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de poner en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto se calcina típicamente durante o después de poner
40 en contacto el óxido sólido con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se han reseñado diversos procesos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, se describen dichos métodos en las patentes de EE.UU. nº 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274 y 6.750.302.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, se trata opcionalmente el material de óxido sólido químicamente con un ión metálico y se calcina entonces formando un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente invención, se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente el material de óxido sólido y la fuente de
45 anión aceptor de electrones.

El método mediante el que se pone en contacto el óxido con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero sin limitación, gelificación, cogelificación o impregnación de un compuesto en otro. Por tanto, después de cualquier método de puesta en contacto, se calcina la mezcla con contacto de óxido sólido, anión aceptor de electrones e ión metálico opcional.

Por tanto, puede producirse el activador-soporte de óxido sólido (concretamente, óxido sólido tratado químicamente) mediante un proceso que comprende:

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión aceptor de electrones, formando una primera mezcla; y

5 2) calcinar la primera mezcla, formando el activador-soporte de óxido sólido.

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

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones, formando una primera mezcla;

10 2) calcinar la primera mezcla, produciendo una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones, formando una segunda mezcla; y

4) calcinar la segunda mezcla, formando el activador-soporte de óxido sólido.

15 Según aún otro aspecto de la presente invención, se produce o forma el óxido sólido tratado químicamente poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en que el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de la puesta en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones, y en que hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

20 La calcinación del óxido sólido tratado se realiza generalmente en atmósfera ambiental, típicamente en atmósfera ambiental seca, a una temperatura de 200 a 900 °C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. La calcinación puede realizarse a una temperatura de 300 a 800 °C o, como alternativa, a una temperatura de 400 a 700 °C. La calcinación puede realizarse durante 30 minutos a 50 horas, o durante 1 hora a 15 horas. Por tanto, por ejemplo, puede llevarse a cabo la calcinación durante 1 a 10 horas a una temperatura de 350 a 550 °C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental adecuada durante la calcinación. Generalmente, se realiza la calcinación en una atmósfera oxidante, tal como aire. Como alternativa, puede usarse una atmósfera inerte tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

30 Según un aspecto de la presente invención, se trata el material de óxido sólido con una fuente de ión haluro, ión sulfato o una combinación de aniones, se trata opcionalmente con un ión metálico y se calcina entonces, proporcionando el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. Por ejemplo, puede tratarse el material de óxido sólido con una fuente de sulfato (denominado un "agente sulfatante"), una fuente de ión cloruro (denominado un "agente clorante"), una fuente de ión fluoruro (denominado un "agente fluorante") o una combinación de los mismos y se calcina, proporcionando el activador de óxido sólido. Los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero sin limitación, 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, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilareada tal como montmorillonita pilareada opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro o cualquier combinación de los anteriores. Además, puede tratarse opcionalmente cualquiera de estos activadores-soportes con un ión metálico.

45 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ión fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión fina del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero sin limitación, los alcoholes de 1 a 3 carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆), hexafluorotitanato de amonio ((NH₄)₂TiF₆), ácido hexafluorocircónico (H₂ZrF₆), AlF₃, NH₄AlF₄, análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. Pueden emplearse también ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH₄HF₂) como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

55 Si se desea, se trata el óxido sólido con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes fluorantes descritos anteriormente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención

incluyen, pero sin limitación, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación deben ser suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. Pueden usarse también fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F₂) mismo con el óxido sólido si se florea mientras se calcina. Pueden emplearse también tetrafluoruro de silicio (SiF₄) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF₄⁻). Es un método conveniente de puesta en contacto del óxido sólido con el agente fluorante vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ión cloruro puede añadirse al óxido, formando una suspensión fina del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como fuente de cloruro y de ponerse totalmente en contacto con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl₄, SiMe₂Cl₂, TiCl₄, BCl₃ y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero sin limitación, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. Pueden usarse también cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Es un método conveniente de puesta en contacto del óxido con el agente clorante vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido de sólido es generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, en que el porcentaje en peso está basado en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alúmina, antes de calcinar. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de 1 a 25 % en peso, y según otro aspecto de esta invención, de 2 a 20 % en peso. Según todavía otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de 4 a 10 % en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halogenado puede secarse mediante cualquier método adecuado incluyendo, pero sin limitación, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cm³/g. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poro es mayor de aproximadamente 0,8 cm³/g, y según otro aspecto de la presente invención, mayor de 1,0 cm³/g. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente un área superficial mayor de 100 m²/g. Según otro aspecto de esta invención, el área superficial es mayor de 250 m²/g. Sin embargo, en otra realización, el área superficial es mayor de 350 m²/g.

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención tiene típicamente un contenido de alúmina de 5 a 95 % en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de 5 a 50 %, o de 8 a 30 %, de alúmina en peso. En otro aspecto, pueden emplearse compuestos de sílice-alúmina con un alto contenido de alúmina, en que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina oscila típicamente de 60 a 90 %, o de 65 a 80 % de alúmina en peso. Según todavía otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, se trata el óxido sulfatado adicionalmente con un ión metálico de tal modo que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, se forma la alúmina sulfatada mediante un proceso en el que se trata la alúmina con una fuente de sulfato, por ejemplo ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se efectúa generalmente formando una suspensión fina de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en que se ha añadido la concentración deseada de agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero sin limitación, los alcoholes de 1 a 3 carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de calcinar es de 0,5 a 100 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de calcinar es de 1 a 50 partes en peso de sulfato por 100 partes en peso de óxido sólido, y según aún otro aspecto de esta invención, de 5 a 30 partes en peso de ión sulfato por 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso están basadas en el peso del óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método adecuado incluyendo, pero sin limitación, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte usado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta invención comprende un activador-soporte intercambiador de iones incluyendo, pero sin limitación, compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato con estructuras laminares o no laminares, y

combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, se usan como activadores-soportes aluminosilicatos laminares intercambiadores de iones tales como arcillas pilareadas. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte intercambiador de iones, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tal como los dados a conocer en la presente memoria, aunque típicamente el activador-soporte intercambiador de iones no se trata con un anión aceptor de electrones.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de esta invención comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y láminas capaces de expansión. Los activadores-soportes minerales de arcilla típicos incluyen, pero sin limitación, aluminosilicatos laminados intercambiadores de iones tales como arcillas pilareadas. Aunque se usa el término "soporte", no pretende considerarse como un componente inerte de la composición catalítica, sino en lugar de ello considerarse como una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación íntima con el componente de metaloceno.

Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención engloban materiales en su estado natural o que se han tratado con diversos iones mediante humectación, intercambio iónico o pilarización. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han sometido a un intercambio iónico con cationes grandes, incluyendo cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de esta invención engloban también arcillas que se han sometido a un intercambio iónico con sales sencillas incluyendo, pero sin limitación, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte comprende una arcilla pilareada. El término "arcilla pilareada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio iónico con cationes complejos metálicos altamente cargados, típicamente polinucleares. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero sin limitación, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos y otros iones grandes. Por tanto, el término pilarización hace referencia a una reacción de intercambio sencilla en que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan por iones grandes altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan entonces en las entrecapas de la arcilla y, cuando se calcinan, se convierten en "pilares" de óxido metálico que soportan eficazmente las láminas de arcilla como estructuras de tipo columna. Por tanto, una vez se seca y calcina una arcilla, produciendo los pilares de soporte entre láminas de arcilla, se mantiene la estructura de rejilla expandida y se potencia la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material pilarizante y del material de arcilla original usado. Se encuentran ejemplos de arcillas pilarizantes y pilarizadas en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, "Intercalation Chemistry", (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Cap. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); patente de Estados Unidos n.º 4.452.910; patente de Estados Unidos n.º 5.376.611 y patente de Estados Unidos n.º 4.060.480.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y láminas capaces de expansión. Puede usarse en la composición catalítica de la presente invención cualquier arcilla pilareada que pueda potenciar la polimerización de olefinas. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para pilarización incluyen, pero sin limitación, alófanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas y arcillas de lámina mixta; arcillas fibrosas incluyendo, pero sin limitación, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita y cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla pilareada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es la montmorillonita.

La arcilla pilareada puede pretratarse, si se desea. Por ejemplo, se pretrata una bentonita pilareada mediante secado a 300 °C en atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante 3 horas antes de añadir al reactor de polimerización. Aunque se describe en la presente memoria un pretratamiento ejemplar, debería entenderse que puede llevarse a cabo el precalentamiento a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales están englobadas por esta invención.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos incluyendo, pero sin limitación, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero sin limitación, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice-titanía coprecipitadas, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

Según otro aspecto de la presente invención, pueden ponerse en precontacto uno o más de los compuestos de metaloceno con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez se pone en contacto con el activador-soporte la mezcla con precontacto de compuesto o compuestos de metaloceno, monómero olefínico y compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además el activador-soporte se denomina mezcla con "postcontacto". La mezcla con postcontacto puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarse en el reactor en que se llevará a cabo al proceso de polimerización.

Según todavía otro aspecto de la presente invención, pueden ponerse en precontacto uno o más de los compuestos

de metaloceno con un monómero olefínico y un activador-soporte durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio la mezcla con precontacto de compuesto o compuestos de metaloceno, monómero olefínico y activador-soporte, la composición que comprende además el organoaluminio se denomina mezcla con "postcontacto". La mezcla con postcontacto puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de introducir en el reactor de polimerización.

COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO

En algunos aspectos, las composiciones catalíticas de la presente invención comprenden uno o más compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos pueden incluir, pero sin limitación, compuestos que tienen la fórmula:



en que R^C es un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^C puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en las composiciones catalíticas dadas a conocer en la presente memoria pueden incluir, pero sin limitación, compuestos que tienen la fórmula:



en que X^A es un hidrocarbilo; X^B es un alcóxido o arilóxido, un haluro o hidruro; y m es de 1 a 3, inclusive. Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo e incluye, pero sin limitación, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales y/o sustituidos con heteroátomos de los mismos.

En un aspecto, X^A es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^A es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^A puede ser metilo, etilo, propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo o hexilo y similares en todavía otro aspecto de la presente invención.

Según un aspecto de la presente invención, X^B es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^B se selecciona independientemente de flúor y cloro. Sin embargo, en otro aspecto, X^B es cloro.

En la fórmula $Al(X^A)_m(X^B)_{3-m}$, m es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente m es 3. El valor de m no está limitado a ser un entero, por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de clúster de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitación, compuestos de triálquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes específicos de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-*n*-propilaluminio (TNPA), tri-*n*-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio comprende TMA, TEA, TNPA, TNBA, TIBA, tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio o una combinación de los mismos; como alternativa, comprende TMA; como alternativa, comprende TEA; como alternativa, comprende TNPA; como alternativa, comprende TNBA; como alternativa, comprende TIBA; como alternativa, comprende tri-*n*-hexilaluminio o, como alternativa, comprende tri-*n*-octilaluminio.

La presente invención contempla un método de poner en precontacto un compuesto de metaloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico, formando una mezcla con precontacto, antes de poner en contacto esta mezcla con precontacto con un activador-soporte, formando una composición catalítica. Cuando se prepara de esta manera la composición catalítica, típicamente, aunque no necesariamente, se añade una porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla con precontacto y se añade otra porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla con postcontacto preparada cuando se pone en contacto la mezcla con precontacto con el activador-soporte de óxido sólido. Sin embargo, puede usarse todo el compuesto de organoaluminio para preparar la composición catalítica en la etapa de precontacto o postcontacto. Como alternativa, se ponen en contacto todos los componentes catalíticos en una única etapa.

Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de precontacto o postcontacto. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio dadas a conocer en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada en ambas mezclas con precontacto y postcontacto, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se dan a conocer las cantidades totales de compuestos de organoaluminio independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de

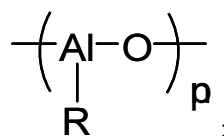
organoaluminio.

COMPUESTOS DE ALUMINOXANO

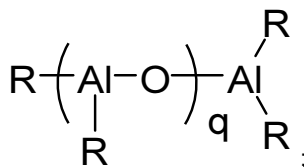
La presente invención proporciona además una composición catalítica que puede comprender un compuesto de aluminóxano. Como se usa en la presente memoria, el término "aluminóxano" hace referencia a compuestos, composiciones o especies discretas de aluminóxano, independientemente de cómo se preparen, formen o proporcionen de otro modo dichos aluminóxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición catalítica que comprende un compuesto de aluminóxano en que se proporciona el aluminóxano como el poli(óxido de hidrocarbilaruminio), o en que se proporciona el aluminóxano como la combinación de compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tales como agua. Se hace referencia también a los aluminóxanos como poli(óxidos de hidrocarbilaruminio) u organoaluminóxanos.

Los demás componentes catalíticos se ponen típicamente en contacto con el aluminóxano en un disolvente compuesto hidrocarburo saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactantes, intermedios y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera se recoge mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Como alternativa, se introduce la composición catalítica en el reactor de polimerización sin aislarse.

El compuesto de aluminóxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras de jaula, o mezclas de las tres. Los compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen la fórmula:



en la que R es en esta fórmula un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y p es un entero de 3 a 20, están englobados por esta invención. El resto AIRO mostrado aquí constituye también la unidad repetida de un aluminóxano lineal. Por tanto, los aluminóxanos que tienen la fórmula:



en la que R es en esta fórmula un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y q es un entero de 1 a 50, están también englobados por esta invención.

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

Por tanto, los aluminóxanos que pueden emplearse en las composiciones catalíticas de la presente invención se representan generalmente por fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$ y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminóxano que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitación, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, n-butilaluminóxano, *tert*-butilaluminóxano, *sec*-butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano o cualquier combinación de los mismos. Se preparan metilaluminóxano, etilaluminóxano e isobutilaluminóxano a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se hace referencia a ellos como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. Está también dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como se da a conocer en la patente de EE.UU. n° 4.794.096.

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

En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminóxano, la relación molar de moles totales de

aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a moles totales de compuesto o compuestos de metaloceno en la composición está generalmente entre 1:10 y 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en el intervalo de 5:1 a 15.000:1. Opcionalmente, puede añadirse aluminóxano a una zona de polimerización en intervalos 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.

- 5 Los organoaluminóxanos pueden prepararse mediante diversos procedimientos. Se dan a conocer ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano en las patentes de EE.UU. nº 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de aluminóxano tal como $(R^C)_3Al$, formando el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aun sin pretender estar obligado por esta afirmación, se cree que este método sintético puede procurar una mezcla de especies de aluminóxano tanto lineales como cíclicas
- 10 R-Al-O, estando englobadas ambas por esta invención. Como alternativa, se preparan organoaluminóxanos haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^C)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

COMPUESTOS DE ORGANOBORO/ORGANOBORATO

- 15 Según otro aspecto de la presente invención, la composición catalítica puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. Dichos compuestos incluyen compuestos de boro neutros, sales borato o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos de fluororganoboro y fluororganoborato.

Puede utilizarse con la presente invención cualquier compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato. Los ejemplos de compuestos de fluororganoborato que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero sin limitación, arilboratos fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluororganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero sin limitación, tris(pentafluorofenil)boro, tris-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro o mezclas de los mismos. Aun sin pretender estar obligado por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de

20 compuestos de fluororganoborato y fluororganoboro y compuestos relacionados forman aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan con compuestos organometálicos o de metaloceno, como se da a conocer en la patente de EE.UU. 5.919.983. Los solicitantes contemplan también el uso de compuestos de diboro, o bisboro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tales como se dan a conocer en *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, págs. 14756-14768.

- 30 Generalmente, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de moles totales de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a moles totales de compuestos de metaloceno en la composición catalítica está en el intervalo de 0,1:1 a 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato usada es de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuestos de metaloceno (componente catalítico I, componente catalítico II y cualquier otro
- 35 compuesto o compuestos de metaloceno). Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato es de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuestos de metaloceno.

COMPUESTOS IÓNICOS IONIZANTES

40 La presente invención proporciona además una composición catalítica que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Es un compuesto iónico ionizante un compuesto iónico que puede funcionar como cocatalizador para potenciar la actividad de la composición catalítica. Aun sin pretender estar obligado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aun sin pretender estar obligado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como

45 compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no alcadienilo, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador o cocatalizador independientemente de si ioniza el metaloceno, extrae un ligando de modo que forme un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, se coordina simplemente con un ligando o activa el metaloceno mediante cualquier otro mecanismo.

- 50 Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el compuesto o compuestos de metaloceno solo. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente por la actividad potenciada de la composición catalítica en conjunto, en comparación con una composición catalítica que no contiene un compuesto iónico ionizante.

55 Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero sin limitación, los siguientes compuestos: tetraquis(*p*-tolil)borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis(*m*-tolil)borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(*n*-butil)amonio, tetraquis(*p*-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(*m*-tolil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis-(3,5-

5 dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de propilio, tetraquis(m-tolil)borato de propilio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de propilio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de propilio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de propilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no están limitados a estos; se dan a conocer otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes en las patentes de EE.UU. nº 5.576.259 y 5.807.938.

MONÓMEROS OLEFÍNICOS

25 Los reactantes insaturados que pueden emplearse con las composiciones catalíticas y los procesos de polimerización de esta invención incluyen típicamente compuestos olefínicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención engloba procesos de homopolimerización que usan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., que usan un monómero olefínico con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes contienen generalmente una cantidad mayoritaria de etileno (>50 % molar) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 % molar), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno tienen a menudo de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

35 Pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas en esta invención. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con las composiciones catalíticas de esta invención incluyen, pero sin limitación, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (p.ej., 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales o mezclas de dos o más de estos compuestos. Pueden polimerizarse también olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo pero si limitación ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno y norbornadieno, como se describe anteriormente. Puede emplearse también estireno como monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero olefínico es una olefina C_2-C_{10} ; como alternativa, el monómero olefínico es etileno o, como alternativa, el monómero olefínico es propileno.

45 Cuando se desea un copolímero (o como alternativa un terpolímero), el monómero olefínico puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno que se copolimeriza con al menos un comonómero. Según un aspecto de esta invención, el monómero olefínico en el proceso de polimerización comprende etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina adecuados incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o combinaciones de los mismos. Según un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o cualquier combinación de los mismos.

55 Generalmente, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor para producir el copolímero es de 0,01 a 50 % en peso del comonómero basado en el peso total de monómero y comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es de 0,01 a 40 % en peso del comonómero basado en el peso total de monómero y comonómero. En aún otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es de 0,1 a 35 % en peso del comonómero basado en el peso total de monómero y comonómero. Sin embargo, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es de 0,5 a 20 % en peso del comonómero basado en el peso total de monómero y comonómero.

60 Aun sin pretender estar obligado por esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o retardar la polimerización. Por tanto, no se

esperaría que la porción o porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina retiradas de algún modo del doble enlace de carbono-carbono dificultaran la reacción en el modo en que podrían los mismos sustituyentes olefinicos situados más próximos al doble enlace de carbono-carbono. Según un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactante es etileno, de modo que las polimerizaciones son una homopolimerización que implica solo etileno o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención pueden usarse en la polimerización de compuestos de diolefina incluyendo, pero sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

COMPOSICIÓN CATALÍTICA

Las composiciones catalíticas de la presente invención comprenden el componente catalítico I, el componente catalítico II, al menos un activador-soporte y al menos un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el activador-soporte puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en la que esta composición catalítica está sustancialmente exenta de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; como alternativa, sustancialmente exenta de aluminóxanos; como alternativa, sustancialmente exenta de compuestos de organoboro o, como alternativa, sustancialmente exenta de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se discute a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en el componente catalítico I, el componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en la que no están presentes otros materiales en la composición catalítica que aumentarían/reducirían la actividad del catalizador en más de un 10 % de la actividad del catalizador de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, puede comprender además un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto incluyen, pero sin limitación, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o cualquier combinación de los mismos. Puede estar presente más de un cocatalizador en la composición catalítica.

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición catalítica es una composición catalítica dual que comprende un soporte activador (uno o más de uno), un compuesto de organoaluminio (uno o más de uno), solo un compuesto de metaloceno como componente catalizador I y solo un compuesto de metaloceno como componente catalizador II. En estos y otros aspectos, la composición catalítica puede comprender un activador; un compuesto de organoaluminio; solo un compuesto que tiene la fórmula (C) o la fórmula (D) y solo un compuesto seleccionado de MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, o un compuesto que tiene la fórmula (E). Por ejemplo, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-A; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-B; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-C; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-D; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-E; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-F; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-G; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y MET-II-H; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) y solo un compuesto que tiene la fórmula (E); como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-A; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-B; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-C; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-D; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-E; como

alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-F; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-G; como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y MET-II-H o, como alternativa, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (D) y solo un compuesto que tiene la fórmula (E). En estos aspectos, están presentes en la composición catalítica solo dos compuestos de metaloceno, concretamente un componente de metaloceno como componente catalítico I y un componente de metaloceno como componente catalítico II. Se contempla también que una composición catalítica de metaloceno dual puede contener cantidades minoritarias de un compuesto o compuestos de metaloceno adicionales, pero esto no es un requisito, y generalmente la composición catalítica dual puede consistir esencialmente en los dos compuestos de metaloceno anteriormente mencionados y en ausencia sustancial de cualquier compuesto de metaloceno adicional, en la que cualquier compuesto de metaloceno adicional no aumentaría/reduciría la actividad de la composición catalítica en más de un 10 % de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de los compuestos de metaloceno adicionales.

El compuesto de metaloceno como componente catalítico I, componente catalítico II o ambos puede ponerse en precontacto con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero olefínico para polimerizar, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con precontacto con un activador-soporte. El primer periodo de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio oscila típicamente de un periodo de tiempo de 1 minuto a 24 horas, por ejemplo de 0,05 horas a 1 hora. Se emplean también tiempos de precontacto de 10 minutos a 30 minutos. Como alternativa, se lleva a cabo el proceso de precontacto en múltiples etapas, en lugar de en una única etapa, en que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un conjunto diferente de componentes catalíticos. Por ejemplo, se ponen en contacto al menos dos componentes catalíticos, formando una primera mezcla, seguido de la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalítico, formando una segunda mezcla, y así.

Pueden llevarse a cabo las múltiples etapas de precontacto en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, pueden llevarse a cabo las múltiples etapas de precontacto en serie (secuencialmente), en paralelo o una combinación de los mismos. Por ejemplo, puede formarse una primera mezcla de dos componentes catalíticos en un primer recipiente, puede formarse una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalítico adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se pone típicamente más adelante del primer recipiente.

En otro aspecto, pueden dividirse uno o más de los componentes catalíticos y usarse en diferentes tratamientos de puesta en precontacto. Por ejemplo, se alimenta parte de un componente catalítico a un primer recipiente de puesta en precontacto para poner en precontacto con al menos otro componente catalítico, mientras que se alimenta el resto de ese mismo componente catalítico a un segundo recipiente de puesta en precontacto para poner en precontacto con al menos otro componente catalítico, o se alimenta directamente al reactor, o una combinación de los mismos. La puesta en precontacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitada, diversos dispositivos de mezclado estático, un matraz, un recipiente de cualquier tipo o combinaciones de estos aparatos.

Se ponen en contacto los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, metaloceno o metalocenos, activador-soporte, cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) en el reactor de polimerización simultáneamente mientras tiene lugar la reacción de polimerización. Como alternativa, pueden ponerse en precontacto dos cualesquiera o más de estos componentes catalíticos en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de puesta en precontacto puede ser continua, en que se alimenta el producto con precontacto continuamente al reactor, o puede ser un proceso por etapas o por lotes en que se añade un lote de producto con precontacto para elaborar una composición catalítica. Esta etapa de puesta en precontacto puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede oscilar de unos pocos segundos a tanto como varios días o más. En este aspecto, la etapa de puesta en precontacto continua dura generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de puesta en precontacto continua dura de 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

Una vez se pone en contacto con el activador-soporte la mezcla con precontacto de compuesto o compuestos de metaloceno, monómero olefínico y cocatalizador de organoaluminio, esta composición (con la adición del activador-soporte) se denomina "mezcla con postcontacto". La mezcla con postcontacto permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla con precontacto y el activador-soporte oscilan generalmente de 1 minuto a 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto está en el intervalo de 0,05 horas a 1 hora. La etapa de puesta en precontacto, la etapa de puesta en postcontacto, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin puesta en precontacto ni puesta en postcontacto. Sin embargo, no se requiere una etapa de puesta en precontacto ni una etapa de puesta en postcontacto.

- 5 La mezcla con postcontacto puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla con precontacto y el activador-soporte, de tal modo que una porción de los componentes de la mezcla con precontacto se inmovilice, adsorba o deposite sobre el mismo. Cuando se emplea calentamiento, generalmente se calienta la mezcla con postcontacto a una temperatura de entre -17,8 °C a 65,6 °C, o de 4,4 °C a 35 °C.
- 10 Según un aspecto de esta invención, la relación molar de moles totales de compuestos de metaloceno a moles de compuesto de organoaluminio en una composición catalítica está generalmente en el intervalo de 1:1 a 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar está en el intervalo de 1:1 a 1:1.000. Sin embargo, en otro aspecto, la relación molar de moles de compuestos de metaloceno a moles de compuesto de organoaluminio está en el intervalo de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de moles totales de compuestos de metaloceno (componente catalítico I, componente catalítico II, otros metalocenos, etc.) a la cantidad total de compuesto (o compuestos) de organoaluminio tanto en la mezcla con precontacto como la mezcla con postcontacto combinadas, si se emplean las etapas de puesta en precontacto y/o puesta en postcontacto.
- 15 Cuando se usa una etapa de puesta en precontacto, la relación molar de moles totales de monómero olefínico a moles totales de metaloceno o metalocenos en la mezcla con precontacto está típicamente en el intervalo de 1:10 a 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para dar cuenta de aspectos de esta invención en que se emplean más de un monómero olefínico y/o más de un metaloceno en una etapa de puesta en precontacto. Además, esta relación molar puede estar en el intervalo de 10:1 a 1.000:1 en otro aspecto de la invención.
- 20 Generalmente, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a activador-soporte está en el intervalo de 10:1 a 1:1.000. Si se emplean más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un activador-soporte, esta relación está basada en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a activador-soporte está en el intervalo de 3:1 a 1:100, o de 1:1 a 1:50.
- 25 En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de metalocenos a activador-soporte está en el intervalo de 1:1 a 1:1.000.000. Si se emplea más de un activador-soporte, esta relación está basada en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación en peso está en el intervalo de 1:5 a 1:100.000, o de 1:10 a 1:10.000. Sin embargo, en otro aspecto, la relación en peso de compuestos de metaloceno a activador-soporte está en el intervalo de 1:20 a 1:1.000.
- 30 En esta invención, la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica está en el intervalo de 10:1 a 75:1, de 10:1 a 50:1, o de 10:1 a 25:1. Sin embargo, en otro aspecto, la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica oscila de 10:1 a 20:1. Por ejemplo, la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica puede estar en el intervalo de 10:1 a 18:1, de 10:1 a 16:1 o de 10:1 a 15:1. Según aún otro aspecto de la invención, se contemplan en la presente memoria las relaciones molares de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica de 10:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1 y 18:1.
- 35 Las composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente una actividad catalítica mayor de 100 g de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según requiera el contexto) por g de activador-soporte por hora (abreviado gP/(gAS·h)). En otro aspecto, la actividad catalítica es mayor de 150, mayor de 200 o mayor de 250 gP/(gAS·h). En aún otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalítica mayor de 500, mayor de 1.000 o mayor de 1.500 gP/(gAS·h). Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalítica es mayor de 2.000 gP/(gAS·h). Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 90 °C y una presión de etileno de 3792 kPa.
- 40 Como se discute anteriormente, puede ponerse en precontacto en algunos aspectos de esta invención cualquier combinación de compuesto o compuestos de metaloceno, activador-soporte, compuesto de organoaluminio y monómero olefínico. Cuando ocurre cualquier puesta en precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero olefínico usado en la etapa de puesta en precontacto sea el mismo que la olefina para polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de puesta en precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos durante un primer periodo de tiempo, puede usarse esta mezcla con precontacto en una etapa de puesta
- 45 en postcontacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, pueden usarse los compuestos de metaloceno, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno en una etapa de puesta en precontacto durante un primer periodo de tiempo, y se pone en contacto entonces esta mezcla con precontacto con el activador-soporte, formando una mezcla con postcontacto que se pone en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo
- 50 de tiempo para contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, el activador-soporte y el compuesto de organoaluminio puede ser de 1 minuto a 24 horas, de 3 minutos a 1 hora o de 10 minutos a 30 minutos. La mezcla con postcontacto se deja permanecer opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla con
- 55 precontacto y cualquier componente catalítico restante son de 1 minuto a 24 horas o de 0,1 horas a 1 hora.
- 60

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones catalíticas de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas, formando homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Uno de dichos procesos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención comprende poner en contacto la composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico bajo condiciones de polimerización, produciendo un polímero olefínico, en el que la composición catalítica comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio. El componente catalítico I puede comprender un compuesto que tiene la fórmula (C), un compuesto que tiene la fórmula (D) o una combinación de los mismos. El componente catalítico II puede comprender MET-II-A, MET-II-B, MET-II-C, MET-II-D, MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H, o un compuesto que tiene la fórmula (E), o una combinación de los mismos. El activador comprende un activador-soporte y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el activador-soporte puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada y similares o combinaciones de los mismos. El compuesto de organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende solo un compuesto de metaloceno como componente catalítico I (p.ej., un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (C) o fórmula (D)); solo un compuesto de metaloceno como componente catalítico II (p.ej., MET-II-A, MET-II-B o MET-II-C); al menos un activador-soporte y al menos un compuesto de organoaluminio.

Las composiciones catalíticas de la presente invención se pretenden para cualquier método de polimerización de olefina que use diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros olefínicos (uno o más de un comonómero), produciendo homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos a los que puede hacerse referencia como reactor por lotes, reactor en suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor en disolución, reactor a alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactor son bien conocidas por los especialistas en la materia. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores de fases horizontales. Los reactores en 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 procesos por lotes o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir el reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

Los sistemas reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en 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 resultantes del primer reactor de polimerización hasta el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Como alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores posteriores para polimerización continua. Los sistemas reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero sin limitación, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples en fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y en fase gaseosa, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o en fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie, en paralelo o ambos.

Según un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Se pueden alimentar continuamente monómero, diluyente, catalizador y comonómero a un reactor de bucle donde ocurre la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización, y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede evaporarse rápidamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero no sin limitación, evaporación rápida, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se da a conocer un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como proceso de formación 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.

Los diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen, pero no sin limitación, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no sin limitación, 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 no se usa diluyente. Es un ejemplo la polimerización de monómero de propileno dada a conocer en la patente de EE.UU. nº 5.455.314.

Según todavía otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclado del lecho fluidizado y volver a reciclar hacia el reactor. Simultáneamente, se puede extraer producto polimérico del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa multietapa de olefinas, en que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta a una segunda zona de polimerización un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización. Se da a conocer un tipo de reactor de fase gaseosa en las patentes de EE.UU. nº. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

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

Según todavía otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se ponen 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/comonómero puede ponerse en contacto en fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación de catalizador o componentes catalíticos y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de proceso.

Las condiciones de polimerización que se controlan para la eficacia y para proporcionar propiedades de polímero deseadas pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Una 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 aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización está generalmente dentro del intervalo de 70 a 90 °C, o de 75 a 85 °C.

Las presiones adecuadas variarán también según el reactor y tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6894 kPa. La presión para polimerización en fase gaseosa es habitualmente de 1378 a 3447 kPa. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se ejecuta generalmente a 137.895 a 517.106 kPa. Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que aparece 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.

Según un aspecto de esta invención, se controla la relación de hidrógeno a monómero olefínico en el proceso de polimerización. Esta relación en peso puede oscilar de 0 ppm a 10.000 ppm de hidrógeno, basada en el peso del monómero olefínico. Por ejemplo, puede controlarse la relación de reactante o alimentación de hidrógeno a monómero olefínico a una relación en peso que entra dentro de intervalo de 10 ppm a 7500 ppm, de 10 ppm a 5000 ppm, o de 10 ppm a 1000 ppm.

Se contempla también que el monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno puedan alimentarse por pulsos periódicamente al reactor, por ejemplo, de manera similar a la empleada en la patente de EE.UU. n° 5.739.220 y la publicación de patente de EE.UU. n° 2004/0059070.

- 5 En polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno a monómero etilénico, independientemente del comonómero o comonómeros empleados, se controla generalmente a una relación en peso dentro de intervalo de 0 ppm a 1.000 ppm, pero la relación en peso específica diana puede depender del peso molecular polimérico deseado o del índice de fluidez (MI). Para polímeros etilénicos (homopolímeros, copolímeros, etc.) que tienen un MI de aproximadamente 1 g/10 min, la relación en peso de hidrógeno a etileno está típicamente en el intervalo de 5 ppm a 300 ppm, tal como por ejemplo de 10 ppm a 250 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm.
- 10 Los procesos de la presente invención que utilizan una composición catalítica que comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II y un activador (p.ej., un activador-soporte, y opcionalmente un compuesto de organoaluminio) pueden proporcionar, inesperadamente, un aumento de la velocidad de producción polimérica, o de la velocidad de salida polimérica (kg/h). Por ejemplo, en esta invención, la cantidad de polímero olefínico producida por hora por el proceso (p.ej., un proceso de polimerización continua) es al menos un 10 % mayor que la cantidad de polímero olefínico obtenida por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II.
- 15 En otro aspecto, la cantidad de polímero olefínico producida por hora por el proceso es de 10 a 50 %, de 10 a 40 % o de 10 a 30 % mayor que la cantidad de polímero olefínico obtenida por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. En todavía otro aspecto, la cantidad de polímero olefínico producida por hora por el proceso es de 15 a 35 % mayor que la cantidad de polímero olefínico obtenida por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. En aún otro aspecto, estos aumentos de la
- 20 velocidad de producción (p.ej., la cantidad de polímero producida por hora) pueden conseguirse con una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en el intervalo de, por ejemplo, 10:1 a 75:1, de 10:1 a 50:1, de 10:1 a 25:1, o de 10:1 a 15:1. En ciertos aspectos, estos aumentos en la velocidad de producción pueden lograrse cuando el metaloceno componente catalítico I contiene un resto alqueno y/o cuando el polímero olefínico producido mediante el proceso es un copolímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,89 a 0,93 g/cm³ (como alternativa, de 0,90 a 0,92 g/cm³), y/o cuando el polímero olefínico producido mediante el proceso es un copolímero etilénico que tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 min (como alternativa, de 0,5 a 1,5 g/10 min).
- 25 En otro aspecto, los procesos dados a conocer pueden ser métodos para aumentar la velocidad de producción polimérica. Uno de dichos métodos para aumentar la velocidad de producción polimérica de un proceso de polimerización olefínica (p.ej., proceso de polimerización continua) que funciona en presencia de una composición catalítica, en el que la composición catalítica comprende componente catalítico I, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, puede comprender introducir el componente catalítico II a una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en el intervalo de 10:1 a 75:1 en la composición catalítica. Como
- 30 alternativa, el componente catalítico II puede añadirse a la composición catalítica para conseguir una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II que entre dentro del intervalo de 10:1 a 50:1, de 10:1 a 25:1, o de 10:1 a 15:1. Este método para aumentar la velocidad de producción polimérica de un proceso de polimerización olefínica puede aumentar la velocidad de producción polimérica (kg/h) en un 10 a 50 %, 10 a 40 %, 15 a 35 % 15 a 30 % en comparación con la velocidad de producción polimérica antes de la adición del componente catalítico II.
- 35 Además, estos aumentos en la velocidad de producción polimérica pueden lograrse cuando el metaloceno componente catalítico I contiene un resto alqueno y/o cuando el polímero olefínico producido mediante el proceso es un copolímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,89 a 0,93 g/cm³ (como alternativa, de 0,90 a 0,92 g/cm³), y/o cuando el polímero olefínico producido mediante el proceso es un copolímero etilénico que tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 min (como alternativa, de 0,5 a 1,5 g/10 min).
- 40 Además, los solicitantes contemplan que aspectos de esta invención pueden proporcionar los aumentos de velocidad de producción anteriormente mencionados y pueden beneficiar tangiblemente los procesos de polimerización continua (p.ej., suspensión en bucle, fase gaseosa, disolución y similares, o combinaciones de los mismos), en que los ciclos de producción de una pureza polimérica particular (p.ej., una pureza de resina polimérica deseada que tiene un índice de fluidez y densidad dianas) son generalmente superiores a aproximadamente 8-12 horas. Adicionalmente, los ciclos de producción más largos de una pureza polimérica particular, tales como
- 45 superiores a 24 horas, o 36 horas, o 48 horas, o 72 horas, o 96 horas, o 120 horas, o 144 horas y demás, pueden beneficiarse aún más de los métodos de aumento de la velocidad de producción polimérica y de los procesos de polimerización olefínica dados a conocer en la presente memoria.
- 50 La concentración de reactantes que entran en el reactor de polimerización puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina polimérica y el método de formación de ese producto pueden determinar en última instancia las propiedades y atributos poliméricos deseados. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación del estrés y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en estado
- 55 fundido, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.
- 60 Esta invención está también dirigida a, y engloba, los polímeros producidos mediante cualesquiera de los procesos

de polimerización dados a conocer en la presente memoria. Pueden formarse artículos de fabricación a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos de acuerdo con esta invención.

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

5 Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse por diversas técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de las poliolefinas. Pueden formarse artículos de fabricación a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros etilénicos de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

10 Los procesos dados a conocer en la presente memoria, utilizando los sistemas catalíticos duales anteriormente descritos, pueden dar como resultado un polímero que tiene un peso molecular aumentado, por ejemplo un peso molecular medio ponderado (Mw) aumentado. En algunos aspectos de esta invención, el Mw de un polímero olefínico producido mediante el proceso (que comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II, etc.) es al menos un 10 % mayor que el Mw de un polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. Por ejemplo, el Mw del polímero olefínico producido mediante el proceso puede ser de 10 a 100 %, de 15 a 100 % mayor, de 15 a 75% mayor o de 15 a 50 % mayor que el Mw del polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. En otro aspecto, el Mw de polímero olefínico producido mediante el proceso es de 10 a 40 % mayor que el Mw del polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. De acuerdo con todavía otro aspecto de esta invención, estos aumentos de Mw (p.ej., de 10 a 100 %) pueden conseguirse con una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en el intervalo de 10:1 a 75:1, de 10:1 a aproximadamente 50:1, de 10:1 a 25:1, o de 10:1 a aproximadamente 15:1, por ejemplo.

25 Iguualmente, los procesos de polimerización dados a conocer en la presente memoria pueden dar como resultado polímeros que tienen un menor índice de fluidez (MI) y/o índice de fluidez a carga alta (HLMI). En un aspecto de esta invención, el M F y/o HLMI de un polímero olefínico producido mediante el proceso (que comprende el componente catalítico I, el componente catalítico II, etc.) es al menos un 10 % menor que el MI y/o HLMI de un polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. Por ejemplo, el MI y/o HLMI del polímero olefínico producido mediante el proceso puede ser de 15 a 80 % menor, de 15 a 70 % menor, de 15 a 60% menor o de 15 a 50 % menor que el MI y/o HLMI de un polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. En otro aspecto, el MI y/o HLMI del polímero olefínico producido mediante el proceso es de 20 a 60 % menor que el MI y/o HLMI del polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II. De acuerdo con todavía otro aspecto de esta invención, estos descensos de MI y/o HLMI (p.ej., de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 %) pueden conseguirse con una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en el intervalo de 10:1 a 75:1, de 10:1 a 50:1, de 10:1 a 25:1 o de 10:1 a aproximadamente 15:1, por ejemplo.

35 Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con los procesos de esta invención tienen generalmente un índice de fluidez de 0,01 a 20 g/10 min. Se contemplan índices de fluidez en el intervalo de 0,1 a 15 g/10 min, o de 0,1 a 10 g/10 min, en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 5, de 0,25 a 2 o de 0,5 a 1,5 g/10 min.

40 La densidad de los polímeros basados en etileno producidos usando la combinación de compuestos de metaloceno dada a conocer en la presente memoria entra típicamente dentro del intervalo de 0,89 a 0,94 g/cm³ tal como, por ejemplo, de 0,89 a 0,92 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero etilénico está en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cm³. Sin embargo, en otro aspecto, la densidad está en el intervalo de 0,91 a 0,94 g/cm³ o, como alternativa, de 0,91 a 0,93 g/cm³.

45 Los polímeros de etileno, tanto homopolímeros y copolímeros como terpolímeros y demás, pueden formar diversos artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero sin limitación, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o envase de empaquetado de alimentos, un artículo de servicio de comidas, un tanque de combustible, una geomembrana, un envase doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta o un juguete. Pueden emplearse diversos procesos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil y termoconformación. Adicionalmente, se añaden a menudo aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar un procesamiento polimérico beneficioso o atributos del producto de uso final.

EJEMPLOS

55 La invención se ilustra además mediante los ejemplos siguientes, que no deben interpretarse en modo alguno como imposición de limitaciones sobre el alcance de esta invención. Pueden ocurrírsele diversos otros aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos después de la lectura de la descripción de la presente memoria a un especialista en la materia sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

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

Se determinó el índice de fluidez a carga alta (HLMI, g/10 minutos) de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.

- 5 Se determinó la densidad del polímero en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) sobre una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 minutos a temperatura ambiente de acuerdo con las normas ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

10 Se obtuvieron los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares usando una unidad de cromatografía a alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de 145 °C. Se usó BHT (2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l como estabilizador en TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 μl con una concentración polimérica nominal de 1,5 mg/ml. Se llevó a cabo la disolución de la muestra en TCB estabilizado calentando a 150 °C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8x300mm) y se calibraron con un patrón de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex[®] BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

15 Se formó alúmina sulfatada mediante un proceso en el que se trataba químicamente alúmina con una fuente de sulfato o bisulfato. Dicha fuente de sulfato o bisulfato puede incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfato de amonio o bisulfato de amonio. En un procedimiento ejemplar, se sulfató una alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alumina A mediante impregnación con una disolución acuosa que contiene aproximadamente 15-20 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o H_2SO_4 . Se calcinó esta alúmina sulfatada a 550 °C al aire (240 °C/h de velocidad de calentamiento) con un periodo de mantenimiento de 3 h a esta temperatura. Después de ello, se recogió la alúmina sulfatada, se almacenó bajo nitrógeno seco y se usó sin exposición a la atmósfera.

20 Se realizaron los Ejemplos 1-35 en un reactor semicontinuo de acero inoxidable de 3,8 l. Se usaron isobutano y cocatalizador de alquilaluminio en todos los experimentos de polimerización. Se realizó el procedimiento de polimerización típico como sigue: se añadieron alquilaluminio (TIBA, triisobutilaluminio), el activador-soporte (alúmina sulfatada) y el metaloceno en orden a través de un puerto de carga mientras se ventilaba con vapor de isobutano. Se cerró el puerto de carga y se añadieron aproximadamente 2 l de isobutano. Se agitaron los contenidos del reactor, se calentaron a la temperatura de ciclo deseada y se introdujo entonces etileno junto con la cantidad deseada de 1-hexeno. Se alimentó etileno a demanda para mantener la presión especificada para la duración especificada del ciclo de polimerización. Se mantuvo el reactor y se controló a la temperatura de ciclo deseada a lo largo de la polimerización. Tras la terminación, o en un momento deseado durante el ciclo, se detuvo el flujo de etileno y se retiró una muestra de la fase de vapor del reactor. Después de ello, se descargó lentamente la presión del reactor. Como alternativa, se introdujo de nuevo el flujo de etileno en el reactor y se dejó ejecutar la reacción un tiempo adicional hasta el final de la reacción y la descarga anteriormente mencionada. Se abrió el reactor, se recogió el producto polimérico y se secó a vacío aproximadamente a 50 °C durante al menos 2 horas.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 1-2

Hidrógeno generado por la materia prima etileno, alúmina sulfatada y TIBA

40 Las condiciones empleadas fueron una temperatura de reacción de 95 °C, 2.344 kPa de alimentación de etileno, 2 l de isobutano, 100 mg de alúmina sulfatada, 0,5-1,0 mg de metaloceno y 0,5 ml de TIBA 1 M. Los cálculos basados en estas condiciones condujeron a un volumen de vapor inicial estimado de 1,27 l y un volumen de líquido de 2,5 l (para el recipiente de reacción de 3,8 l). Usando esta información, la muestra de vapor del reactor y una micro-CG calibrada capaz de detectar pequeños niveles de hidrógeno en el espacio de vapor del reactor, puede determinarse el nivel de ppm molares de hidrógeno en el reactor.

45 En el Ejemplo 1, no se cargó metaloceno, alúmina sulfatada ni TIBA al reactor. Se analizó que la cantidad de hidrógeno observada en la muestra en fase de vapor era de aproximadamente 6 ppm a la presión de 2.344 kPa.

En el Ejemplo 2, no se cargó metaloceno en el reactor. Se determinó que la cantidad de hidrógeno debida a alúmina sulfatada y TIBA era de aproximadamente 13 ppm.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 3-6

Hidrógeno generado por MET-I-A en polimerización olefínica

50 Bajo las condiciones del Ejemplo 1, las polimerizaciones de los Ejemplos 3-6 utilizaban 0,5 mg de MET-I-A y los tiempos de reacción y cantidad de comonomero 1-hexeno enumerados en la **Tabla I**. Se generó hidrógeno incluso sin comonomero 1-hexeno presente, pero se generaron mayores niveles de hidrógeno cuando estaba presente el comonomero, y cuando aumentaba el tiempo de reacción.

Tabla I. Generación de hidrógeno de los Ejemplos de referencia 3-6.

Ejemplo	Tiempo de reacción (min)	1-Hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
3	60	0	213
4	60	5	287
5	120	0	297
6	140	5	370

EJEMPLOS DE REFERENCIA 7-20

Hidrógeno generado por MET-I-B, MET-II-A y catálisis dual usando MET-I-B y MET-II-A en polimerización olefínica

- 5 Bajo las condiciones del Ejemplo 1, las polimerizaciones de los Ejemplos de Referencia 7-20 utilizaban 1 mg de MET-I-B, 1 mg de MET-II-A o 1 mg total del catalizador dual (0,5 mg de cada uno de MET-I-B y MET-II-A). La **Tabla II** enumera las ppm de hidrógeno generadas por cada sistema catalítico después de un tiempo de reacción de 1 hora a cargas de comonómero 1-hexeno específicas. De forma interesante, el hidrógeno generado por el sistema catalítico dual parece alinearse estrechamente con el del catalizador MET-II-A y no con el del catalizador MET-I-B.
- 10 **Tabla II.** Generación de hidrógeno de los Ejemplos de referencia 7-20.

Ejemplo	Catalizador	1-Hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
7	MET-I-B	0	197
8	MET-I-B	5	226
9	MET-I-B	10	254
10	MET-II-A	0	30
11	MET-II-A	5	38
12	MET-II-A	10	45
13	MET-II-A	20	57
14	MET-II-A	40	75
15	MET-II-A	80	94
16	DUAL	0	61
17	DUAL	5	80
18	DUAL	10	80
19	DUAL	20	100
20	DUAL	40	143

EJEMPLOS DE REFERENCIA 21-30

Hidrógeno consumido por MET-I-A y catalizadores duales usando MET-I-A y MET-II-F o MET-II-E en polimerización olefínica

- 15 Los Ejemplos 21-30 utilizaban sustancialmente las mismas condiciones que el Ejemplo de referencia 1, excepto porque se usaban 4,2 micromoles de MET-I-A y 45 g de 1-hexeno a una temperatura de polimerización de 80 °C, 3.102 kPa de etileno y un tiempo de reacción de 30 minutos. No se hizo ningún esfuerzo por aumentar o maximizar

la producción del polímero en los Ejemplos de referencia 21-30. Para los Ejemplos de referencia 24-27, se añadieron aproximadamente 17 mg de hidrógeno al reactor antes de la polimerización (la adición de aproximadamente 17 mg de hidrógeno dio como resultado aproximadamente 1800 ppm de hidrógeno en la fase de vapor). Se usó un reactor diferente para los Ejemplos de referencia 28-30, pero se emplearon las mismas condiciones de polimerización usadas en los Ejemplos de referencia 24-27. La **Tabla III** enumera las ppm de concentración de hidrógeno final después de 30 minutos en las condiciones, cantidad de polímero producido y/o MI, HLMI o Mw especificados del polímero producido.

Tabla III. Compendio de los Ejemplos de referencia 21-30.

Ejemplo	1º catalizador	2º catalizador	Catalizador 2 (micromolar)	Hidrógeno (ppm)	MI	HLMI	Mw/ 1000	Polímero (g)
21	MET-I-A	--	0	175	0,06	2,59	203	404
22	MET-I-A	MET-II-F	0,4	53	--	0,26	316	323
23	MET-I-A	MET-II-F	4	1	--	0,07	440	98
24	MET-I-A	--	0	--	1,10	19,7	123	237
25	MET-I-A	MET-II-E	0,06	--	0,25	5,1	174	181
26	MET-I-A	MET-II-E	0,4	--	--	0,20	437	104
27	MET-I-A	MET-II-E	4	--	--	0,13	484	64
28	MET-I-A	--	0	483	1,23	20,6	--	468
29	MET-I-A	MET-II-E	0,4	40	--	0,53	--	223
30	MET-1-A	MET-II-F	0,4	78	--	0,46	--	93

10 EJEMPLOS DE REFERENCIA 31-35

Consumo de hidrógeno por diversos 2º catalizadores

Los Ejemplos de referencia 31-35 utilizaban sustancialmente las mismas condiciones que las de los Ejemplos de referencia 24-27, excepto porque no se empleó 1º catalizador. La adición de aproximadamente 17 mg de hidrógeno dio como resultado aproximadamente 1800 ppm de hidrógeno en la fase de vapor. La **Tabla IV** enumera las ppm de hidrógeno restantes (concentración de hidrógeno) después de 30 minutos en las condiciones especificadas.

Tabla IV. Consumo de hidrógeno de los Ejemplos de referencia 31-35.

Ejemplo	1º catalizador	2º catalizador	Catalizador 2 (micromolar)	Hidrógeno (ppm)
31	Ninguno	MET-II-F	4	<1
32	Ninguno	MET-II-G	4	13
33	Ninguno	MET-II-H	4,4	78
34	Ninguno	Ti(nBuO) ₄	4	1040
35	Ninguno	cat. NiBr	4	1394

Notas sobre la **Tabla IV**:

- El 2º catalizador en el Ejemplo de referencia 34 era butóxido de titanio (IV).
- El 2º catalizador en el Ejemplo de referencia 35 era (Ph₃P)₂NiBr₂.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 36-40

Ciclos de polimerización olefínica con MET-I-A y MET-I-A + MET-II-A

Se realizaron los ciclos de polimerización de los Ejemplos de referencia 36-40 en un reactor de bucle como sigue. Se empleó un reactor de bucle en suspensión de 103,3 l o 118 l como reactor de polimerización. Se llevaron a cabo ciclos de polimerización bajo condiciones de proceso de formación continua de partículas en el reactor de bucle (también conocido como proceso en suspensión) poniendo en contacto una disolución del metaloceno o metalocenos en 1-hexeno con triisobutilaluminio (TIBA) y un activador-soporte de alúmina sulfatada en un autoclave agitado de 300, 500 o 1.000 ml con salida continua al reactor de bucle.

Se llevaron a cabo la puesta en precontacto/puesta en postcontacto de la siguiente manera. Se alimentaron una disolución de TIBA en isobutano y la disolución o disoluciones de metaloceno en 1-hexeno como corrientes separadas a un colector más adelante de la salida del alimentador de activador-soporte, donde se pusieron en contacto entre sí y se combinaron con el lavado de isobutano. Se lavó el activador-soporte con la disolución combinada en el autoclave y se puso brevemente en contacto el TIBA/metaloceno justo antes de entrar en el autoclave. Se fijó el lavado de disolución combinada usado para transportar el activador-soporte al autoclave a una velocidad que daría como resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 10-30 minutos en el autoclave, controlado ajustando el caudal de isobutano. Entró entonces el flujo total del autoclave en al reactor de bucle.

El etileno usado era etileno de pureza de polimerización (obtenido en AirGas Specialty Gases) que se purificó a través de una columna de alúmina A201 y se activó a 343 °C en nitrógeno. El 1-hexeno usado era 1-hexeno de pureza de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company), que se purificó además por destilación y se pasó posteriormente a través de una columna AZ300, un híbrido de alúmina-tamiz molecular, y se activó a 343 °C en nitrógeno. El reactor de bucle era un reactor de bucle de 15,2 cm de diámetro lleno de líquido con un volumen de 103,3 l o 118 l. Se usó isobutano líquido como diluyente. Se añadió hidrógeno a una velocidad controlada basada en la velocidad de alimentación de etileno. El isobutano era isobutano de pureza de polimerización (obtenido en Enterprise Products) que se purificó además por destilación, se pasó posteriormente a través de una columna de tamices moleculares AZ300 y se activó a 343 °C en nitrógeno.

La presión del reactor era de aproximadamente 4.067 kPa. Las temperaturas de reacción empleadas se enumeran en la **Tabla V**. Adicionalmente, se hizo funcionar el reactor para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1,1 a 1,2 horas. Se añadió el activador-soporte a través de un alimentador de bola con circulación de 0,35 ml y se alimentó al autoclave de 300, 500 o 1.000 ml como se describe anteriormente. Las concentraciones de metaloceno en el reactor estaban en el intervalo de aproximadamente 2,4-3,6 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. Se retiró el polímero del reactor a las velocidades indicadas en la **Tabla V** y se recuperó en una cámara de evaporación. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80 °C para el reactor de menor volumen. Se usó el reactor mayor junto con una columna de purgado que funciona en el mismo intervalo de temperatura.

La concentración de TIBA en el reactor estaba en el intervalo de aproximadamente 39-49 ppm del diluyente en el reactor de polimerización, como se enumera en la **Tabla V**. Se añadió aproximadamente la mitad del TIBA al autoclave y se alimentó el resto directamente al reactor. Para evitar la acumulación de estática en el reactor, se añadió una pequeña cantidad (menos de 5 ppm basado en el peso del diluyente) de un agente antiestático comercial, tal como Octastat 3000, según fuera necesario. Se enumeran en la **Tabla V** las condiciones de polimerización y propiedades poliméricas resultantes para los Ejemplos de referencia 36-40. No se hizo ningún esfuerzo por aumentar o maximizar la producción del polímero en los Ejemplos de referencia 36-40.

La adición de MET-II-A – incluso a relaciones molares muy bajas– dio como resultado un aumento sustancial del peso molecular polimérico y, por consiguiente, un descenso sustancial del índice de fluidez polimérica. De forma interesante, este resultado ocurría aunque el peso molecular (Mw, Mn) del polímero producido por MET-II-A fuera menor que el peso molecular del polímero producido por MET-I-A en los Ejemplos de referencia 37 y 39-40. Debería observarse también que los solicitantes creen que el peso molecular del polímero que se produciría si se usara solo MET-II-A en lugar de MET-I-A en los Ejemplos de referencia 36 y 38 sería menor que el peso molecular del polímero producido por MET-I-A en los Ejemplos de referencia 36 y 38.

Tabla V. Condiciones de polimerización y propiedades poliméricas de los Ejemplos de referencia 36-40.

Ejemplo	36	37	38	39	40
ACTIVADOR-SOPORTE	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
MET-I-A al reactor (ppm)	3,31	2,77	2,92	2,53	2,45
MET-II-A al reactor (ppm)	0	0,25	0	0,17	0,16

ES 2 582 396 T3

Ejemplo	36	37	38	39	40
Relación molar MET-I-A:MET-II-A	--	8,3:1	--	11,2:1	11,5:1
Tiempo de residencia en el autoclave (min)	15,4	17,6	14,9	15,9	16,1
Tipo de cocatalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Cocatalizador en el reactor (ppm)	43,37	44,01	40,56	4,9 (46,7)	46,48
Temp. de Rx (°C)	77,44	77,39	77,61	77,67	77,67
Hidrógeno (% en moles)	0,021	0,011	0,013	0,010	0,011
Etileno (% en moles)	10,4	10,3	9,9	10,1	10,2
1-hexeno (% en moles)	1,66	1,57	1,50	1,74	1,73
Velocidad de alimentación de hidrógeno (g/h)	1,04	1,04	0,73	0,73	0,73
Velocidad de alimentación de etileno (kg/h)	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/h)	2,59	2,44	2,43	2,69	2,69
Caudal de isobutano total (kg/h)	30,9	30,7	30,9	30,8	30,8
Concentración de sólidos % en peso	39,5	38,6	38,6	38,2	38,2
Producción polimérica (kg/h)	21,3	20,6	20,7	20,5	20,5
Densidad (aglomerados) (g/cm ³)	--	0,9137	--	0,9136	0,9136
Densidad (esponjado) (g/cm ³)	0,9139	0,9119	0,9145	0,9121	0,9120
HLMI (aglomerado)	--	14,6	--	17	17,3
MI (aglomerado)	--	0,88	--	1,01	1,05
HLMI (esponjado)	44,18	15,7	31,16	16,96	17,75
MI (esponjado)	2,62	0,95	1,82	1,05	1,04
Mn/1000 (aglomerado)	40,0	38,4	43,9	44,7	44,1
Mw/1000 (aglomerado)	101,3	131,2	112,8	126,0	125,3

Ejemplo	36	37	38	39	40
Mw/Mn (aglomerado)	2,53	3,42	2,57	2,82	2,84

EJEMPLOS DE CONSTRUCCIÓN 41-44

Ciclos de polimerización de construcción con MET-I-A, MET-I-A + MET-II-B y MET-I-A + MET-II-C

5 Se realizan los Ejemplos de construcción 41-44 sustancialmente de la misma manera y utilizando los mismos procedimientos, condiciones, etc. que en los Ejemplos de construcción 36-40. Para los Ejemplos de construcción 41-44, la presión del reactor es de aproximadamente 4.067 kPa, la temperatura del reactor está en el intervalo de 76,7-79,4 °C, y el reactor se hace funcionar para tener un tiempo de residencia en el intervalo de 1,1-1,2 horas. Las concentraciones de metaloceno en el reactor están en el intervalo de aproximadamente 2,4-3,6 ppm, y la concentración de TIBA en el reactor está en el intervalo de aproximadamente 39-49 ppm del diluyente en el reactor de polimerización. Otras condiciones de polimerización son similares a las dadas a conocer en la **Tabla V**. No se hace ningún esfuerzo por aumentar o maximizar la producción del polímero en los Ejemplos de construcción 41-44.

10 El Ejemplo de construcción 41 utiliza aproximadamente 3 ppm de MET-I-A y el Ejemplo de construcción 42 utiliza aproximadamente 2,5 ppm de MET-I-A junto con MET-II-B a una relación molar de MET-I-A:MET-II-B en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, por ejemplo aproximadamente 9:1. De forma similar, el Ejemplo de construcción 43 utiliza aproximadamente 3,3 ppm de MET-I-A y el Ejemplo de construcción 44 utiliza aproximadamente 2,8 ppm de MET-I-A junto con MET-II-C a una relación molar de MET-I-A:MET-II-C en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, por ejemplo aproximadamente 15:1.

15 Se espera que la adición de, respectivamente, MET-II-B y MET-II-C – incluso a relaciones molares muy bajas– dé como resultado un aumento sustancial del peso molecular polimérico y, por consiguiente, un descenso sustancial del índice de fluidez polimérica.

EJEMPLOS DE CONSTRUCCIÓN 45-46

Ciclos de polimerización de construcción con componente catalítico I y componente catalítico II

20 El Ejemplo de construcción 45 utiliza una composición catalítica que contiene componente catalítico I (p.ej., MET-I-A), alúmina sulfatada y TIBA pero no componente catalítico II. Se produce un polímero que tiene un índice de fluidez diana seleccionado del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 g/10 min, por ejemplo un índice de fluidez diana de 1 g/10 min, usando un reactor en suspensión de bucle a escala de producción comercial bajo condiciones de polimerización estándares. El tamaño del reactor es de aproximadamente 102.206 l, la temperatura del reactor está en el intervalo de 76,7-96,1 °C (p.ej., 76,7-85 °C), la presión del reactor está en el intervalo de 3.792 a 5.171 kPa (p.ej., 4.136 a 4.481 kPa) y el porcentaje en peso de etileno está en el intervalo de 3-9,5 % (p.ej., 5-7 %). Puede añadirse hidrógeno, pero en los Ejemplos de construcción 45-46 no se añade hidrógeno. Se añade el comonomero 1-hexeno al reactor de polimerización, produciendo un polímero olefínico que tiene una densidad en el intervalo de 0,89-0,94 g/cm³, por ejemplo una densidad de aproximadamente 0,91 g/cm³. La velocidad de producción para este polímero olefínico diana (concretamente, que tiene un MI de 1 y una densidad de 0,9) se espera que esté en el intervalo de aproximadamente 12.701 a aproximadamente 15.422 kg/h.

35 El Ejemplo de construcción 46 emplea una composición catalítica que contiene componente catalítico I (p.ej., MET-I-A), alúmina sulfatada y TIBA pero contiene también componente catalítico II (p.ej., MET-II-A). La relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II está en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 75:1, por ejemplo aproximadamente 10:1. Se produce el mismo polímero olefínico diana en el reactor en suspensión de bucle bajo las mismas condiciones de polimerización: un índice de fluidez de aproximadamente 1 g/10 min y una densidad de aproximadamente 0,91 g/cm³. Se espera que la velocidad de producción para este polímero olefínico diana con el sistema catalítico dual aumente a una velocidad de aproximadamente 17.237 a aproximadamente 19.958 kg/h.

EJEMPLOS 47-48

Ciclo de polimerización experimental a gran escala con componente catalítico I y componente catalítico II

45 El Ejemplo de construcción 47 utilizaba una composición catalítica que contenía componente catalítico I (p.ej., MET-I-A), alúmina sulfatada y TIBA, pero no componente catalítico II. Se produjo un polímero que tenía un índice de fluidez nominal de aproximadamente 1,5 g/10 min, y una densidad nominal de aproximadamente 0,916 g/cm³. Se empleó un reactor de suspensión de bucle a escala de producción comercial que funciona bajo condiciones de polimerización estándares. El tamaño del reactor era de aproximadamente 102.206 l, la temperatura del reactor estaba en el intervalo de 76,7-78,3 °C, la presión del reactor estaba en el intervalo de 3.930 a 4.240 kPa, y el porcentaje en peso de etileno estaba en el intervalo de 5-6 % en peso. Se añadió hidrógeno al reactor a una velocidad dentro del intervalo de 0,23-0,27 kg/h. Se realizó la producción continua del polímero del Ejemplo 47

durante más de 48 horas. La velocidad de producción máxima para este polímero usando solo componente catalítico I, promediada durante el periodo de 24 h máximo, fue de aproximadamente 13.971 kg/h.

5 El Ejemplo 48 utilizaba una composición catalítica que contenía componente catalítico I (p.ej., MET-I-A), alúmina sulfatada y TIBA, pero contenía también componente catalítico II (MET-II-A). La relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica era de aproximadamente 10:1. La velocidad de alimentación de metalloceno combinado (MET-I-A más MET-II-A) al reactor en el Ejemplo 48 era la misma que la velocidad de alimentación de metalloceno MET-I-A al reactor en el Ejemplo de referencia 47. Se produjo un polímero que tenía un índice de fluidez nominal de aproximadamente 1,3 g/10 min, y una densidad nominal de aproximadamente 0,914 g/cm³. Se empleó un reactor de suspensión de bucle a escala de producción comercial que
10 funciona bajo condiciones de polimerización estándares. El tamaño del reactor era de aproximadamente 102.206 l, la temperatura del reactor estaba en el intervalo de 76,7-78,3 °C, la presión del reactor estaba en el intervalo de 3.930 a 4.240kPa y el porcentaje en peso de etileno estaba en el intervalo de 5-6 % en peso. Se añadió hidrógeno al reactor a una velocidad dentro del intervalo de 0,27-0,34 kg/h. Se realizó la producción continua del polímero del Ejemplo 48 durante más de 48 horas. La velocidad de producción máxima para este polímero usando componente
15 catalítico I y componente catalítico II, promediada durante el periodo de 24 h máximo, fue de aproximadamente 17.010 kg/h. La adición del componente catalítico II a la composición catalítica dio como resultado un aumento de la velocidad de producción polimérica de más de un 21 %.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización olefínica, comprendiendo el proceso:

5 poner en contacto una composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico bajo condiciones de polimerización, produciendo un polímero olefínico, en el que la composición catalítica comprende componente catalítico I, componente catalítico II, activador-soporte y un compuesto de organoaluminio;

en el que la cantidad de polímero olefínico producida por hora por el proceso es al menos un 10 % mayor que la cantidad de polímero olefínico obtenida por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II;

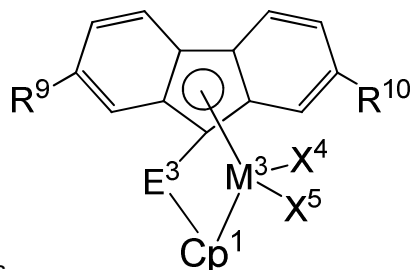
10 en el que la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica está en el intervalo de 10:1 a 75:1;

en el que el componente catalítico I comprende:

un compuesto que tiene la fórmula (C);

un compuesto que tiene la fórmula (D); o

cualquier combinación de los mismos, en la que:



15 la fórmula (C) es ; en la que:

M³ es Zr o Hf;

X⁴ y X⁵ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

20 E³ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono;

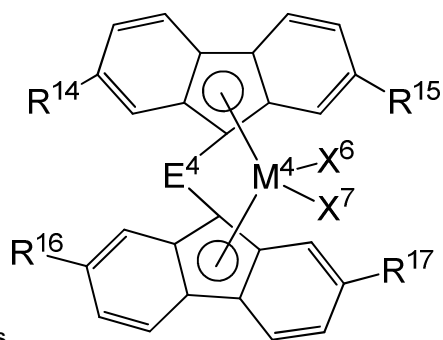
un grupo puente que tiene la fórmula >E³AR⁷AR⁸A, en la que E³A es C o Si, y R⁷A y R⁸A son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

25 un grupo puente que tiene la fórmula —CR⁷BR⁸B—CR⁷CR⁸C—, en la que R⁷B, R⁸B, R⁷C y R⁸C son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; o

un grupo puente que tiene la fórmula —SiR⁷DR⁸D—SiR⁷ER⁸E—, en la que R⁷D, R⁸D, R⁷E y R⁸E son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R⁹ y R¹⁰ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

30 Cp¹ es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente de Cp¹ es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y



la fórmula (D) es

; en la que:

M⁴ es Zr o Hf;

X⁶ y X⁷ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

5

E⁴ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

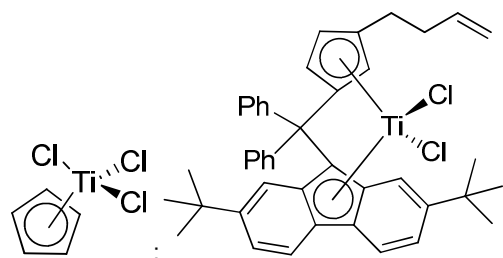
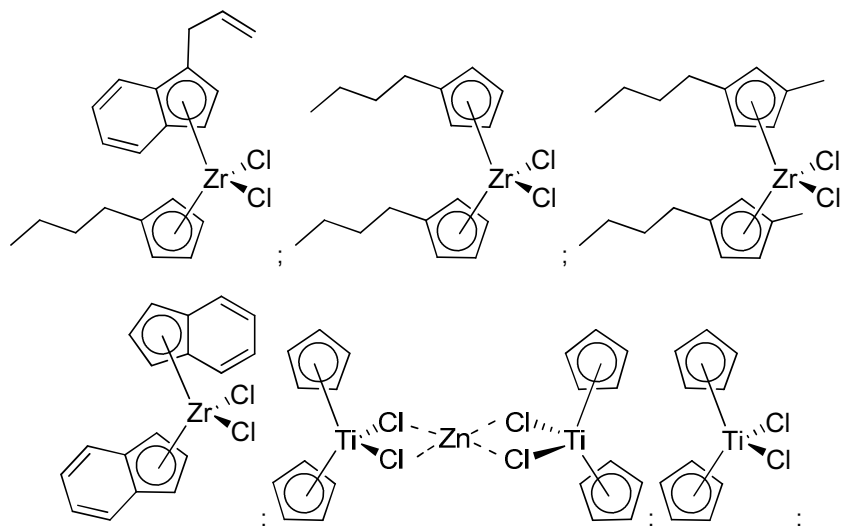
un grupo puente que tiene la fórmula >E^{4A}R^{12A}R^{13A}, en la que E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

10 un grupo puente que tiene la fórmula —CR^{12B}R^{13B}—CR^{12C}R^{13C}—, en la que R^{12B}, R^{13B}, R^{12C} y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

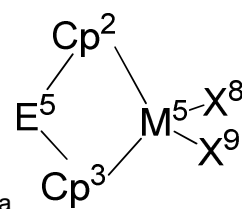
un grupo puente que tiene la fórmula —SiR^{12D}R^{13D}—SiR^{12E}R^{13E}—, en la que R^{12D}, R^{13D}, R^{12E} y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

15 en el que el componente catalítico II comprende:



cualquier combinación de los mismos, en la que:



(E); o

M⁵ es Zr o Hf;

X⁸ y X⁹ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en los que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

- 5 Cp² y Cp³ son independientemente un ciclopentadienilo o indenilo, siendo cualquier sustituyente en Cp² y Cp³ independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

E⁵ es un grupo puente que tiene la fórmula $-(CH_2)_n-$, en la que n es un entero de 2 a 8 inclusive.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la cantidad de polímero olefínico producida por hora por el proceso es de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % mayor que la cantidad de polímero olefínico obtenida por hora bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que:
el peso molecular medio ponderado (Mw) del polímero olefínico producido por el proceso es al menos un 10 % mayor que el peso molecular medio ponderado (Mw) de un polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II; o

- 15 el índice de fluidez (MI) del polímero olefínico producido por el proceso es al menos un 10 % menor que el MI de un polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II; o

el índice de fluidez a alta carga (HLMI) del polímero olefínico producido por el proceso es al menos un 10 % menor que el HLMI de un polímero olefínico obtenido bajo las mismas condiciones de polimerización sin el componente catalítico II; o

- 20 cualquier combinación de los mismos.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que:

el índice de fluidez del polímero olefínico producido mediante el proceso está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 g/10 min; o

la densidad del polímero olefínico producido mediante el proceso está en el intervalo de 0,89 a 0,94 g/cm³; o

- 25 ambos.

5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno a una relación en peso de hidrógeno a monómero olefínico en el intervalo de 10 ppm a 200 ppm.

6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en el que:

- 30 el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropoliovolframato, titanía, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, un óxido mixto de los mismos o cualquier mezcla de los mismos; y

- 35 el anión aceptor de electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfowolframato o cualquier combinación de los mismos.

7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el activador-soporte comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titanía fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada o cualquier combinación de los mismos.

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos.

9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica comprende además un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos.

10. El proceso de la reivindicación 1, en el que el componente catalítico I comprende un compuesto que tiene la

fórmula (C), y en la que:

X^4 y X^5 son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo;

E^3 es un grupo puente seleccionado de:

un grupo ciclopentilo o ciclohexilo,

- 5 un grupo puente que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en la que E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo o bencilo;

un grupo puente que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en la que R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} y R^{8C} son independientemente H o metilo; o

- 10 un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en la que R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} y R^{8E} son independientemente H o metilo; y

R^9 y R^{10} son independientemente H o *terc*-butilo.

11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el componente catalítico I comprende un compuesto que tiene la fórmula (D), y en la que:

- 15 X^6 y X^7 son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo;

E^4 es un grupo puente seleccionado de:

un grupo ciclopentilo o ciclohexilo,

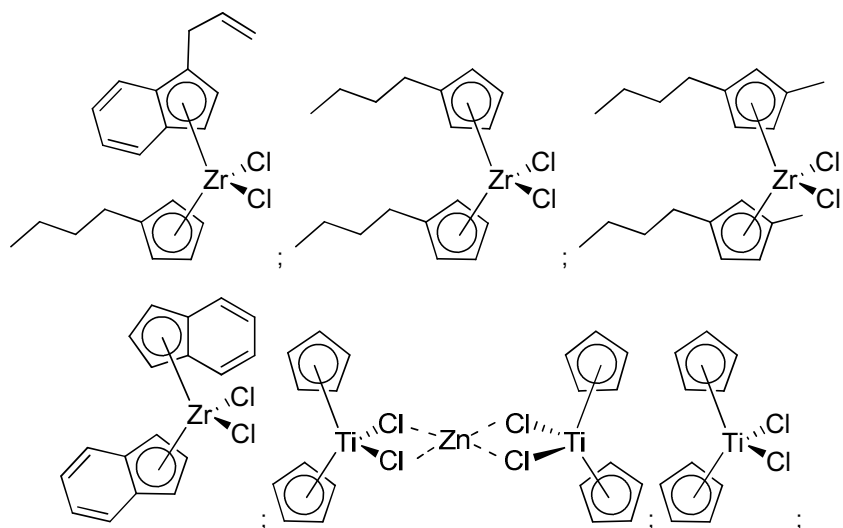
- 20 un grupo puente que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en la que E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo o toliilo;

un grupo puente que tiene la fórmula $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$, en la que R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} y R^{13C} son independientemente H o metilo; o

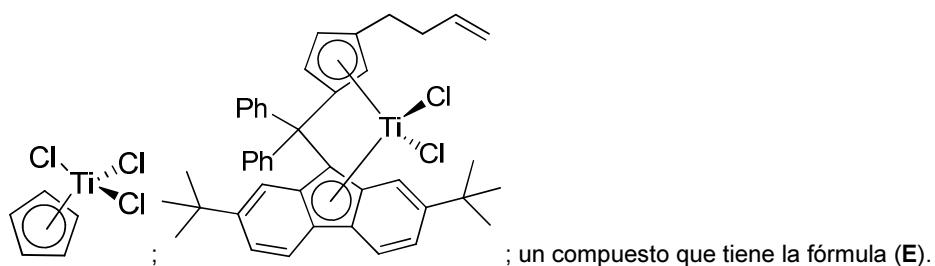
un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en la que R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} son independientemente H o metilo; y

- 25 R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son independientemente H o *terc*-butilo.

12. El proceso de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica comprende un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, solo un compuesto que tiene la fórmula (C) o la fórmula (D) y solo un compuesto seleccionado de



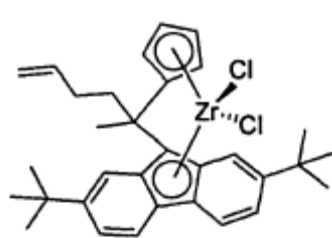
30



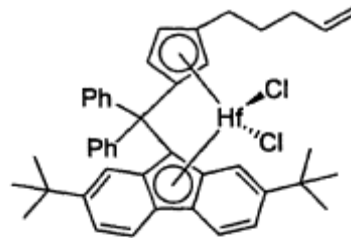
13. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso se realiza en un reactor por lotes, reactor en suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor en disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave o una combinación de los mismos.

- 5 14. El proceso de la reivindicación 1, en el que el monómero olefínico es etileno y el comonómero olefínico comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una mezcla de los mismos.

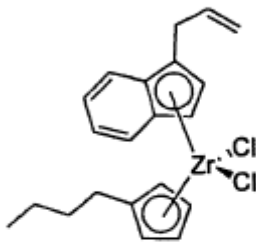
FIG. 1



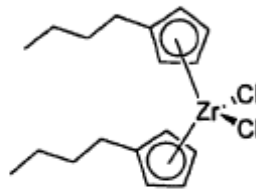
MET-I-A



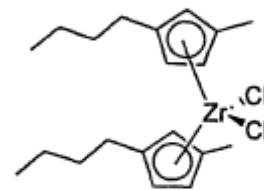
MET-I-B



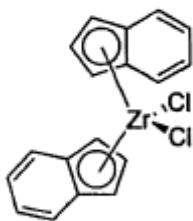
MET-II-A



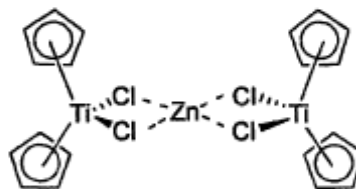
MET-II-B



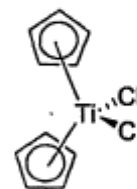
MET-II-C



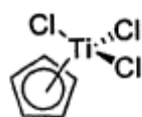
MET-II-D



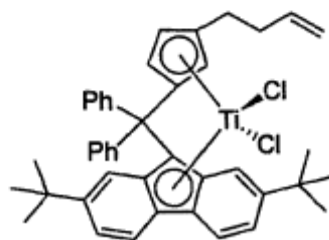
MET-II-E



MET-II-F



MET-II-G



MET-II-H