

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 684**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2013 PCT/US2013/068785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14074622**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2013 E 13811638 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2917267**

54 Título: **Resinas de poliolefina de baja densidad y películas preparadas a partir de éstas**

30 Prioridad:

07.11.2012 US 201261723335 P

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

27.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX, P.;
SUKHADIA, ASHISH, M.;
DING, ERRUN;
TSO, CHUNG, CHING;
MASINO, ALBERT, P.;
YANG, QING;
GUATNEY, LLOYD, W.;
ST.JEAN, GUYLAINE y
HERT, DANIEL,G.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 606 684 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

Resinas de poliolefina de baja densidad y películas preparadas a partir de éstas

Esta solicitud está siendo presentada el 6 de noviembre, 2013, como una solicitud de patente internacional PCT y reivindica prioridad sobre la Solicitud Provisional U.S. No. de Serie 61/723.335, presentada el 7 de noviembre, 2012.

5 Antecedentes de la invención

El mercado de las películas de polietileno lineal está compuesto principalmente por dos tipos principales de resinas de película: polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de alto peso molecular, de alta densidad (HMWPE). Los grados LLDPE tienen típicamente una densidad de 0,913 a 0,928 g/cm³ y una distribución estrecha de pesos moleculares. La mayor parte de estas resinas se preparan con catalizadores Ziegler, que rinden frecuentemente una polidispersidad (Mw/Mn) de 3,5 a 5. Sin embargo, un segmento más pequeño de este grupo se prepara con catalizadores metalloceno, que producen típicamente una polidispersidad de 2 a 4. Como los polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares tienen una resistencia de fundido pobre y son más difíciles de extruir, las resinas de película LLDPE tienen típicamente un índice de fusión relativamente alto, tal como 0,8 a 3 g/10 min, y se soplan en películas de un espesor de aproximadamente 1-mil con una abertura de la boquilla ancha, una altura de la línea de enfriamiento cercana a cero (también denominada "en el bolsillo"), y una relación de soplado baja. Estas condiciones se refieren habitualmente como "condiciones de baja densidad" o "condiciones LLDPE".

Por el contrario, los grados HMWPE tienen una alta densidad, típicamente 0,948 a 0,955 g/cm³, y una distribución amplia de pesos moleculares, que permite un procesamiento fácil a peso molecular muy alto. El polímero fundido tiene una resistencia de fundido excelente, y el alto peso molecular resulta en propiedades físicas mejoradas, incluyendo tenacidad y resistencia al desgarre. Típicamente, estos polímeros tienen un alto índice de fusión de carga (HLMI) de 5 a 15 g/10 min, y una polidispersidad mayor de 20. La distribución amplia de pesos moleculares y alto peso molecular significa que estas películas tienen una resistencia de fundido mayor y pueden soplar más fácilmente, y frecuentemente se eligen condiciones de línea conocidas como "condiciones de alta densidad", que son bastante diferentes de las "condiciones de baja densidad" descritas anteriormente. Generalmente, la abertura de la boquilla es menor, la relación de soplado es mayor, y la altura de la línea de enfriamiento es bastante alta, produciendo una burbuja expandida grande durante el proceso de soplado de la película.

Los grados de película HMWPE tienen habitualmente una distribución de pesos moleculares bimodal. Normalmente, un catalizador Ziegler se pasa a través de dos zonas de reacción para producir dos componentes de distribución de pesos moleculares estrecha, uno de mayor peso molecular y el otro de menor peso molecular. Cuando la ramificación se concentra en el componente de mayor peso molecular, habitualmente la resistencia de la película mejora. Así, estos polímeros tienen a tener la mayor parte de la ramificación en las cadenas largas. Por el contrario, los grados de película LLDPE tienden a tener más ramificación (o al menos una cantidad igual) en la parte de menor peso molecular de la distribución de pesos moleculares.

La alta densidad de las películas HMWPE significa que tienen frecuentemente mayor módulo y límite elástico que las películas LLDPE. De acuerdo con esto, las películas HMWPE pueden ser muchos menos propensas a combarse y estirarse cuando se cargan, tal como cuando se forman en una bolsa de plástico. Sin embargo, el mayor peso molecular y las diferentes condiciones de soplado tienden a introducir más orientación en las películas HMWPE, comparado con las películas LLDPE. Una mayor orientación puede producir una resistencia al desgarre desequilibrada. Esto es, la resistencia al desgarre en la dirección transversal (TD) es mucho mayor que en las películas LLDPE, mientras la resistencia al desgarre en la dirección de la máquina (MD) es generalmente mucho peor. Esto puede ser una ventaja, o una desventaja, dependiendo de la aplicación de uso final. Aunque el mayor peso molecular de las resinas HMWPE tiene a incrementar la resistencia a la perforación, la mayor densidad tiende a disminuirla. Así, la resistencia a la perforación puede ser comparable a veces con LLDPE, aunque esto depende de la elección de las muestras que se están comparando.

45 En resumen, sería beneficioso producir polímeros LLDPE que tengan la distribución amplia de pesos moleculares y el mayor peso molecular asociados normalmente con resinas de película HMWPE, pero con densidades (por ejemplo, 0,910-0,926 g/cm³) asociadas normalmente con resinas de película LLDPE. De acuerdo con esto, la presente invención está dirigida a estos fines.

Resumen de la invención

50 Este resumen se proporciona para introducir una selección de conceptos de una forma simplificada que se describen adicionalmente más adelante en la descripción detallada.

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que resulta en homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, pueden usarse para producir varios artículos de fabricación. Un ejemplo representativo y no limitativo de un polímero de olefina (por ejemplo, un copolímero de etileno) consistente con aspectos de esta invención puede comprender un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular, y este polímero de olefina puede tener una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,895 a aproximadamente 0,930 g/cm³, una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 35, un HLMI en un intervalo de

aproximadamente 4 a aproximadamente 50 g/10 min, menos de aproximadamente 0,008 LCB por 1.000 átomos de carbono totales, y una distribución inversa de comonomero.

Descripción breve de las figuras

5 La FIG. 1 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta esperadas del polímero del Ejemplo Constructivo 2.

La FIG. 2 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 9.

La FIG. 3 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 10.

10 La FIG. 4 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 11.

La FIG. 5 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 12.

15 La FIG. 6 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 13.

La FIG. 7 presenta un gráfico de la distribución pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 14.

La FIG. 8 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 15.

20 La FIG. 9 presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 16.

Definiciones

25 Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las definiciones siguientes. A no ser que se indique otra cosa, las definiciones siguientes son aplicables a esta descripción. Si un término se usa en esta descripción pero no se define específicamente en la presente memoria, puede aplicarse la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª Ed (1977), siempre que esa definición no entre en conflicto con ninguna otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o convierta en indefinida o no permitida cualquier reivindicación a la que se aplica esa definición.

30 Respecto a los términos o expresiones transicionales de reivindicación, el término transicional "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene", o "caracterizado por" es de final abierto y no excluye elementos o etapas de método adicionales, no recitados. La expresión transicional "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión transicional "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los componentes o etapas especificados y a aquellos que no afectan materialmente a la o las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. Una reivindicación "que
35 consiste esencialmente en" ocupa un lugar intermedio entre las reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato "que consiste en" y las reivindicaciones totalmente abiertas que se redactan en un formato "que comprende". Por ejemplo, una materia prima base que consiste esencialmente en el componente A puede incluir impurezas presentes típicamente en una muestra de componente A producida comercialmente o disponible comercialmente. Cuando una reivindicación incluye características y/o clases de características diferentes (por
40 ejemplo, una etapa de un método, características de materia prima base, y/o características de producto, entre otras posibilidades), los términos transicionales que comprende, que consiste esencialmente en, y que consiste en, sólo se aplican a la clase de característica con la que se utiliza y es posible tener diferentes términos o expresiones transicionales utilizadas con diferentes características en una reivindicación. Por ejemplo, un método puede consistir en determinadas etapas, pero utilizan un sistema de catalizador que comprende los componentes recitados y otros
45 componentes no recitados. Aunque las composiciones y métodos se describen en la presente memoria en términos de "que comprende" varios componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" varios componentes o etapas, a no ser que se afirme otra cosa. Por ejemplo, una composición de catalizador consistente con aspectos de la presente invención puede comprender, alternativamente, puede consistir esencialmente en, o alternativamente puede consistir en; (i) componente catalizador I, (ii)
50 componente catalizador II, (iii) un activador, y (iv) opcionalmente, un co-catalizador.

Los términos "un", "una", "el" y "la" pretenden incluir alternativas plurales, por ejemplo, al menos una, a no ser que se especifique otra cosa. Por ejemplo, la descripción de "un soporte activador" o "un compuesto de metaloceno" pretende englobar un, o mezclas o combinaciones de más de un, soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a no ser que se especifique otra cosa.

Los grupos de elementos se indican usando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de elementos publicada en *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, un grupo de elementos puede indicarse usando un nombre común asignado al grupo, por ejemplo, metales alcalinos para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos del Grupo 3-12, y halógenos o haluros para los elementos del Grupo 17.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, la estructura o nombre general presentado también se pretende que englobe todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales, y estereoisómeros que puedan surgir a partir de un conjunto particular de sustituyentes, a no ser que se indique otra cosa. Así, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a no ser que explícitamente se indique otra cosa; por ejemplo, una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano, y 2,2-dimetilpropano, mientras una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo, y un grupo terc-butilo. Además, la referencia a una estructura o nombre general engloba todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos, ya estén en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado también engloba todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que puedan surgir a partir de un conjunto particular de sustituyentes.

Un "grupo" químico se describe según cómo ese grupo se derive formalmente de un compuesto de referencia o "parental", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno que se eliminan formalmente del compuesto parental para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esa manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinados o unidos a átomos metálicos. Como ejemplo, un "grupo alquilo" puede derivar formalmente de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un "grupo alquileo" puede derivar formalmente de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, se puede usar un término más general para englobar una variedad de grupos que derivan formalmente de la eliminación de cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto parental, que en este ejemplo se puede describir como un "grupo alcano", y que engloba un "grupo alquilo", un "grupo alquileo", y materiales que tienen tres o más átomos de hidrógeno, según sea necesario para la situación, eliminados del alcano. La descripción de que un sustituyente, ligando, u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que se siguen las reglas muy conocidas de estructura y enlace químico cuando ese grupo se emplea como se describe. Cuando se describe un grupo como que "deriva por", "deriva a partir de", "se forma por", o "se forma a partir de", dichos términos se usan en un sentido formal y no pretenden reflejar ningún método o procedimiento sintético específico, a no ser que se especifique otra cosa o el contexto requiera otra cosa.

El término "sustituido" cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo particular, se pretende que describa cualquier resto distinto de hidrógeno que reemplaza formalmente a un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que no sea limitativo. Un grupo o grupos también puede referirse en la presente memoria como "insustituido" o por términos equivalentes tales como "no sustituido", que se refiere al grupo original en el que un resto distinto de hidrógeno no reemplaza a un hidrógeno en ese grupo. A no ser que se especifique otra cosa, "sustituido" se pretende que no sea limitativo e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos como entiende un experto en la técnica.

El término "hidrocarburo" siempre que se usa en esta especificación y reivindicaciones se refiere a un compuesto que contiene sólo carbono e hidrógeno. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene sólo carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen etilo, fenilo, toloilo, propenilo. De forma similar, un "grupo hidrocarbilenilo" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Por lo tanto, según la terminología usada en la presente memoria, un "grupo hidrocarburo" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo", y "grupo hidrocarburo" pueden ser alifáticos o aromáticos, acíclicos o cíclicos, y/o lineales o ramificados. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo", y "grupo hidrocarburo" pueden incluir anillos, sistemas de anillos, anillos aromáticos, y sistemas de anillos aromáticos, que contienen sólo carbono e hidrógeno. Los "grupos hidrocarbilo", "grupos hidrocarbilenilo", y "grupos hidrocarburo" incluyen, como ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, grupo alquilo, alquileo, alcano, grupos cicloalquilo, cicloalquileo, cicloalcano, grupos aralquilo, aralquileo, y aralcano, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

Un compuesto alifático es una clase de compuestos de carbono acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados, excluyendo compuestos aromáticos, por ejemplo, un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático. Un "grupo alifático" es un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un átomo de carbono de un compuesto alifático. Los compuestos alifáticos y, por lo tanto, los grupos alifáticos, pueden contener grupo o grupos orgánicos funcionales y/o átomo o átomos distintos de carbono e hidrógeno.

El término "alcano" siempre que se usa en esta especificación y reivindicaciones se refiere a un compuesto hidrocarburo saturado. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). El término "grupo alquilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano. De forma similar, un "grupo alquileo" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano (ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es un término general que se refiere a un grupo formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", "grupo alquileo", y "grupo alcano" puede ser acíclico o cíclico, y/o lineal o ramificado a no ser que se especifique otra cosa. Los grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios se derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario, y terciario, respectivamente, de un alcano. Un grupo n-alquilo puede derivar de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($\text{R} \neq \text{H}$), R_2CH ($\text{R} \neq \text{H}$), y R_3C ($\text{R} \neq \text{H}$) son grupos alquilo primarios, secundarios, y terciarios, respectivamente.

Un cicloalcano es un hidrocarburo saturado cíclico, con o sin cadenas laterales, por ejemplo, ciclobutano. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el cicloalcano (por ejemplo, cicloalcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el cicloalcano). Los hidrocarburos insaturados cíclicos que tienen un doble o un triple enlace endocíclico se denominan cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Aquellos que tienen más de uno de dichos enlaces múltiples con cicloalcadienos, cicloalcatrienos, y así sucesivamente. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en los cicloalquenos, cicloalcadienos, cicloalcatrienos, y así sucesivamente.

Un grupo "cicloalquilo" es un grupo univalente derivado de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de un cicloalcano. Por ejemplo, un grupo 1-metilciclopropilo y un grupo 2-metilciclopropilo se ilustran como sigue.



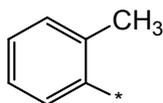
De forma similar, un "grupo cicloalquileo" se refiere a un grupo derivado de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un cicloalcano, al menos uno de los cuales es un carbono del anillo. Así, un "grupo cicloalquileo" incluye un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente del mismo carbono del anillo, un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente de dos carbonos del anillo diferentes, y un grupo derivado de un cicloalcano en el que un primer átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un carbono del anillo y un segundo átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono que no es un carbono del anillo. Un "grupo cicloalcano" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono del anillo) de un cicloalcano.

El término "alqueno" siempre que se usa en esta especificación y reivindicaciones se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene un doble enlace carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n} . Los alcadienos se refieren a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene dos dobles enlaces carbono-carbono y la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, y los alcatrienos se refieren a olefinas hidrocarbonadas lineales o ramificadas que tienen tres enlaces carbono-carbono y la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$. Los alquenos, alcadienos, y alcatrienos pueden identificarse adicionalmente por la posición del o de los dobles enlaces carbono-carbono. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un alqueno, alcadieno, o alcatrieno. Por ejemplo, un haloalqueno se refiere a un alqueno que tiene uno o más átomos de hidrógeno reemplazados con un átomo de halógeno.

Un "grupo alqueno" es un grupo univalente derivado de un alqueno por la eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Así, "grupo alqueno" incluye grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono de hibridación sp^2 (olefínico) y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo y a no ser que se especifique otra cosa, los grupos 1-propenilo ($-\text{CH}=\text{CHCH}_3$), 2-propenilo [$(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$], y 3-propenilo ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) están englobados en el término "grupo alqueno". De forma similar, un "grupo alqueno" se refiere a un grupo formado por la eliminación formal de dos átomos de hidrógeno de un alqueno, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo alqueno" se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alqueno. Cuando el átomo de hidrógeno se elimina de un átomo de carbono que participa en un doble enlace carbono-carbono, se puede especificar tanto la regioquímica del carbono del que se elimina el átomo de hidrógeno como la regioquímica del doble enlace carbono-carbono. Pueden utilizarse otros identificadores para

indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un grupo alqueno. Los grupos alqueno también pueden identificarse adicionalmente por la posición del doble enlace carbono-carbono.

Un areno es un hidrocarburo aromático, con o sin cadenas laterales (por ejemplo, benceno, tolueno, o xileno, entre otros). Un "grupo arilo" es un grupo derivado de la eliminación formal de un átomo de hidrógeno de un carbono de anillo aromático de un areno. Debe indicarse que el areno puede contener un único anillo hidrocarburo aromático (por ejemplo, benceno o tolueno), contener anillos aromáticos fusionados (por ejemplo, naftaleno o antraceno), y contener uno o más anillos aromáticos aislados unidos covalentemente mediante un enlace (por ejemplo, bifenilo) o grupo o grupos hidrocarburos no aromáticos (por ejemplo, difenilmetano). Un ejemplo de un "grupo arilo" es *orto*-tolilo (*o*-tolilo), cuya estructura se muestra aquí.



Un "grupo aralquilo" es un grupo alquilo sustituido con arilo que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo, un grupo bencilo, o un grupo 2-fenilet-1-ilo, entre otros.

Un "haluro" tiene su significado habitual. Los ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

El término "polímero" se usa en la presente memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina, y así sucesivamente. Un copolímero deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras un terpolímero deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. De acuerdo con esto, "polímero" engloba copolímeros, terpolímeros, derivados de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente memoria. De forma similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y semejantes. Como un ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno, ó 1-octeno. Si el monómero y comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante podría clasificarse como copolímero de etileno/1-hexeno.

De una manera semejante, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización. Por lo tanto, un proceso de copolimerización podría implicar poner en contacto un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término "co-catalizador" se usa generalmente en la presente memoria para hacer referencia a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, que pueden constituir un componente de una composición de catalizador, cuando se usa, por ejemplo, además de un soporte activador. El término "co-catalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el que el compuesto pueda operar.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto óxido sólido tratado", y semejantes, se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de relativamente alta porosidad, que puede presentar comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que se ha tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptor de electrones. Así, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptor de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto óxido sólido ácido. El "soporte activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para afirmar que estos componentes son inertes, y dichos componentes no deben considerarse como un componente inerte de la composición de catalizador. El término "activador", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere generalmente a una sustancia que es capaz de convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) en el metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprende ya dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente del mecanismo activador real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes activadores, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y semejantes. Los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes generalmente se refieren como activadores si se usan en una composición de catalizador en la que no está presente un soporte activador. Si la composición de catalizador contiene un soporte activador, entonces el aluminóxano, organoboro u organoborato, y los materiales iónicos ionizantes se refieren típicamente como co-catalizadores.

El término "compuesto de fluoroórgano boro" se usa en la presente memoria con su significado habitual para hacer referencia a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término "compuesto fluoroórgano borato" también tiene su significado habitual para hacer referencia a las sales monoaniónicas de un compuesto fluoroórgano boro de la forma

[cación]⁺[BY₄], en el que Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se refieren generalmente y colectivamente como "compuestos de órganoboro u órganoborato".

5 El término "metalloceno", tal y como se usa en la presente memoria, describe compuestos que comprenden 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 ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y semejantes, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de éstos. Los sustituyentes posibles en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado. En algunos contextos, el metalloceno se refiere simplemente como el "catalizador",
10 de manera muy similar el término "co-catalizador" se usa en la presente memoria para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de órganoaluminio.

15 Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema de catalizador reivindicada, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador, el o los compuestos de metalloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o el activador (por ejemplo, el soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", engloban los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualesquiera productos que pueden resultar de la puesta en contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto incluye tanto sistemas o composiciones de catalizador heterogéneos como homogéneos. Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador",
20 "sistema de catalizador", se usan indistintamente a lo largo de esta descripción.

25 El término "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto conjuntamente en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier duración de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto mediante combinación o mezclado. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones de sólidos, productos de reacción, o combinaciones de éstos. 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 combinarse, mezclarse, ponerse en suspensión de sólidos, disolverse, hacerse reaccionar, tratarse, o ponerse en contacto de otra forma de alguna otra manera.
30

35 El término mezcla "precontactada" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una segunda mezcla o "postcontactada" de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de un compuesto de metalloceno (uno o más de uno), monómero (o monómeros) de olefina, y compuesto (o compuestos) de órganoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un o unos soportes activadores y compuesto de órganoaluminio adicional opcional. Así, precontactado describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla postcontactada. De acuerdo con esto, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, según esta descripción, es posible para el compuesto de órganoaluminio precontactado, una vez se pone en contacto con el compuesto de metalloceno y el monómero de olefina, haber reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente del compuesto de órganoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de órganoaluminio precontactado se describe como que comprende un compuesto de órganoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.
40
45

50 Adicionalmente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuesto(s) de metalloceno y compuesto(s) de órganoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con un o unos soportes activadores. Esta mezcla precontactada también puede describir una mezcla de compuesto(s) de metalloceno, monómero(s) de olefina, y soporte(s) activador(es), antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos co-catalizadores de órganoaluminio.

55 De forma similar, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente de la cual es la primera mezcla o "precontactada" de componentes de catalizador que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de compuesto(s) de metalloceno, monómero(s) de olefina, compuesto(s) de órganoaluminio, y soporte(s) activador(es), formada a partir de la puesta en contacto de la mezcla precontactada de una parte de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales añadidos para preparar la mezcla postcontactada. Frecuentemente, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para preparar la mezcla postcontactada puede ser un óxido sólido tratado
60

químicamente (uno o más de uno), y opcionalmente, puede incluir un compuesto de órganoaluminio que es el mismo que o diferente de el compuesto de órganoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. De acuerdo con esto, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

Aunque pueden usarse cualesquiera métodos, dispositivos, y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la invención, los métodos, dispositivos, y materiales típicos se describen en la presente memoria.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, el intento de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que pudiera englobar razonablemente dicho intervalo, incluyendo puntos finales del intervalo así como cualesquiera sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos englobados en ellos. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un resto químico que tiene un determinado número de átomos de carbono, el intento de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que pudiera englobar dicho intervalo, consistente con la descripción de la presente memoria. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o en lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo hidrocarbilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, ó 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8), y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y C_{12} a C_{16}).

De forma similar, otro ejemplo representativo sigue para el peso molecular promedio en número (M_n) de un polímero de olefina producido en un aspecto de esta invención. Por una descripción de que el M_n puede estar en un intervalo de 8.000 a 25.000 g/mol, los solicitantes pretenden recitar que el M_n puede ser igual a aproximadamente 8.000, aproximadamente 9.000, aproximadamente 10.000, aproximadamente 11.000, aproximadamente 12.000, aproximadamente 13.000, aproximadamente 14.000, aproximadamente 15.000, aproximadamente 16.000, aproximadamente 17.000, aproximadamente 18.000, aproximadamente 19.000, aproximadamente 20.000, aproximadamente 21.000, aproximadamente 22.000, aproximadamente 23.000, aproximadamente 24.000, o aproximadamente 25.000 g/mol. Adicionalmente, el M_n puede estar en cualquier intervalo de 8.000 a 25.000 (por ejemplo, de 10.000 a 22.000), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre 8.000 y 25.000 (por ejemplo, el M_n puede estar en un intervalo de 8.000 a 10.000, o de 15.000 a 25.000). Asimismo, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria deben interpretarse de una manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de descartar o excluir cualesquiera miembros individuales de cualquiera de dichos grupos, incluyendo cualesquiera sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos en el grupo, que pueden reivindicarse según un intervalo o de cualquier manera similar, si por alguna razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes desconocieran en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de descartar o excluir cualesquiera sustituyentes, análogos, compuestos, ligandos, estructuras individuales, o grupos de éstos, o cualesquiera miembros de un grupo reivindicado, si por alguna razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes desconocieran en el momento de la presentación de la solicitud.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida generalmente a nuevas composiciones de catalizador, a métodos para preparar composiciones de catalizador, a métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas de polímero producidas usando dichas composiciones de catalizador, y artículos producidos usando estas resinas de polímero. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de catalizador de componente dual, a procesos de polimerización utilizando dichas composiciones de catalizador, y a polímero de olefina de baja densidad y artículos de película que resultan de éstos.

Un objeto de la presente invención es producir un polímero de alto peso molecular amplio bimodal como un grado de película HMWPE, pero que tiene una baja densidad como un grado de película LLDPE, consiguiendo así los mejores atributos de ambos tipos de grados de película. El resultado sería un polímero con procesabilidad beneficiosa y propiedades físicas mejoradas, tales como resistencia al impacto y al desgarre.

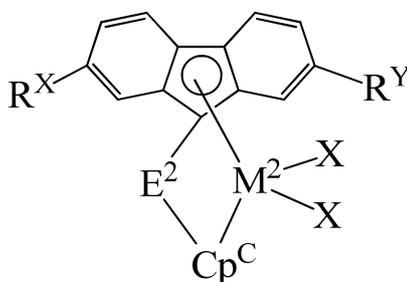
Los reactores de suspensión de sólidos pueden producir polímeros HMWPE bimodales, pero los polímeros de menor densidad presentan frecuentemente dificultades debido al hinchamiento y/o disolución parcial del polímero, dando lugar generalmente a ensuciamiento. En el caso de los polímeros bimodales, sin embargo, estos asuntos pueden volverse más problemáticos porque uno de los componentes del polímero puede prepararse a una densidad mucho menor que el otro componente con el fin de conseguir una densidad del polímero final, por ejemplo, de menos de $0,920 \text{ g/cm}^3$.

El uso de dos compuestos de metaloceno distintos puede resolver estos asuntos. Un compuesto de metaloceno puede seleccionarse para producir un componente de mayor peso molecular generalmente, y este compuesto de

metaloceno puede ser un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo y, además, puede ser un incorporador de comonomero eficiente. El otro compuesto de metaloceno puede ser un compuesto de metaloceno sin puente o un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos que es más respondedor a hidrógeno, produce el componente de menor peso molecular generalmente, y este compuesto puede incorporar comonomero menos eficientemente que el compuesto de metaloceno con puente de un único átomo, aunque esto no es un requisito.

Componente catalizador I

El componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno con puente con un sustituyente alqueniilo, y más particularmente, un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo basado en circonio, hafnio, o titanio con un sustituyente alqueniilo. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo basado en circonio con un grupo ciclopentadieniilo y un grupo fluoreniilo, y con un sustituyente alqueniilo en el grupo de puente y/o en el grupo ciclopentadieniilo. En otro aspecto, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo basado en hafnio con un grupo ciclopentadieniilo y un grupo fluoreniilo, y con un sustituyente alqueniilo en el grupo de puente y/o en el grupo ciclopentadieniilo. En otro aspecto más, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo que tiene un sustituyente grupo arilo en el grupo de puente. En otro aspecto más de esta invención, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno con puente que tiene la fórmula (A):



(A).

En la fórmula (A), M^2 , Cp^C , E^2 , R^X , R^Y , y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno con puente. De acuerdo con esto, el compuesto de metaloceno con puente que tiene la fórmula (A) puede describirse usando cualquier combinación de M^2 , Cp^C , E^2 , R^X , R^Y , y X descritos en la presente memoria.

A no ser que se especifique otra cosa, la fórmula (A) anterior, cualesquiera otras fórmulas estructurales descritas en la presente memoria, y cualquier complejo, compuesto, o especie de metaloceno descrito en la presente memoria no están diseñados para mostrar la estereoquímica o el posicionamiento isomérico de los diferentes restos (por ejemplo, no se pretende que estas fórmulas presenten isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos están contemplados y englobados por estas fórmulas y/o estructuras.

Según aspectos de esta invención, el metal en la fórmula (A), M^2 , puede ser Ti, Zr, o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M^2 puede ser Zr, mientras en otro aspecto, M^2 puede ser Hf.

Cada X en la fórmula (A) puede ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, H (hidruro), BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36} , $-OBR^1_2$, o $-OSO_2R^1$, en el que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} . Se contempla que cada X puede ser bien el mismo ligando monoaniónico o uno diferente.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} , o un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18} . Alternativamente, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro, OBR^1_2 , o OSO_2R^1 , en el que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{12} , OBR^1_2 , o OSO_2R^1 , en el que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{10} , OBR^1_2 , o OSO_2R^1 , en el que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_8 , OBR^1_2 , o OSO_2R^1 , en el que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 . En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . Por ejemplo, cada X puede ser Cl.

El grupo hidrocarbilo que puede ser una X en la fórmula (A) puede ser un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, incluyendo, pero no limitado a, un grupo alquilo C₁ a C₃₆, un grupo alqueno C₂ a C₃₆, un grupo cicloalquilo C₄ a C₃₆, un grupo arilo C₆ a C₃₆, o un grupo aralquilo C₇ a C₃₆. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alqueno C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈, o un grupo aralquilo C₇ a C₁₈; alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₂, un grupo alqueno C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, un grupo arilo C₆ a C₁₂, o un grupo aralquilo C₇ a C₁₂; alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo alqueno C₂ a C₁₀, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₀, un grupo arilo C₆ a C₁₀, o un grupo aralquilo C₇ a C₁₀; o alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alqueno C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈, o un grupo aralquilo C₇ a C₈.

De acuerdo con esto, en algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser X (uno o ambos) en la fórmula (A) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, o un grupo octadecilo; o alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, o un grupo decilo. En algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser X en la fórmula (A) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo iso-pentilo, un grupo sec-pentilo, o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo, un grupo terc-butilo, o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo iso-propilo; alternativamente, un grupo terc-butilo; o alternativamente, un grupo neopentilo.

Los grupos alqueno adecuados que pueden ser X en la fórmula (I) pueden incluir, pero no están limitados a, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, o un grupo octadecenilo. Dichos grupos alqueno pueden ser lineales o ramificados, y el doble enlace puede estar localizado en cualquier parte de la cadena. En un aspecto, cada X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, o un grupo decenilo, mientras en otro aspecto, cada X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; o alternativamente, un grupo hexenilo. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente un grupo alqueno terminal, tal como un grupo alqueno terminal C₃ a C₁₈, un grupo alqueno terminal C₃ a C₁₂, o un grupo alqueno terminal C₃ a C₈. Los grupos alquenos terminales ilustrativos pueden incluir, pero no están limitados a, un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo bute-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo, un grupo octe-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un grupo dece-9-en-1-ilo, y así sucesivamente.

Cada X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo cicloalquilo, incluyendo, pero no limitado a, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo, o un grupo ciclooctilo sustituido. Por ejemplo, cada X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, o un grupo ciclohexilo sustituido. Además, cada X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo; o alternativamente, un grupo ciclohexilo sustituido. Los sustituyentes que pueden utilizarse para el grupo cicloalquilo sustituido se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser una X en la fórmula (A).

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser una X en la fórmula (A) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo, o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo; alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo; o alternativamente, un grupo naftilo. Los sustituyentes que pueden utilizarse para los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos que pueden ser una X en la fórmula (A).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido que puede ser una X en la fórmula (A) puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 3, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2,4, un grupo fenilo disustituido en 2,6, un grupo fenilo disustituido en 3,5, o un grupo fenilo trisustituido en 2,4,6. En otros

aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2,4, o un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 3 o un grupo fenilo disustituido en 3,5; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 2 o un grupo fenilo sustituido en 4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2,4 o un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 2; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 3; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2,4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 3,5; o alternativamente, un grupo fenilo trisustituido en 2,4,6. Los sustituyentes que pueden utilizarse para estos grupos fenilo sustituidos específicos se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente estos grupos fenilo sustituidos que pueden ser el grupo X (uno o ambos) en la fórmula (A).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser un grupo X en la fórmula (A) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternativamente, un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que pueden utilizarse para el grupo aralquilo sustituido se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente el grupo aralquilo sustituido que puede ser el grupo X (uno o ambos) en la fórmula (A).

En un aspecto, cada sustituyente o sustituyentes distintos de hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido, o grupo aralquilo sustituido que puede ser X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅. Los grupos hidrocarbilo específicos se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir adicionalmente los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos arilo sustituidos, o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser una X en la fórmula (A). Por ejemplo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo, o un grupo neo-pentilo. Además, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, o un grupo xililo.

Un grupo hidrocarboxi se usa genéricamente en la presente memoria para incluir, por ejemplo, grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, y -(alquilo, arilo, o aralquilo)-O-(alquilo, arilo, o aralquilo), y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarboxi C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₀, o C₁ a C₈). Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarboxi que pueden ser una X en la fórmula (A) pueden incluir, pero no están limitados a, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi, un grupo neo-pentoxi, un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi, un grupo benzoxi, un grupo acetilacetato (acac). En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser X en la fórmula (A) puede ser un grupo metoxi; alternativamente, un grupo etoxi; alternativamente, un grupo n-propoxi; alternativamente, un grupo isopropoxi; alternativamente, un grupo n-butoxi; alternativamente, un grupo sec-butoxi; alternativamente, un grupo isobutoxi; alternativamente, un grupo terc-butoxi; alternativamente, un grupo n-pentoxi; alternativamente, un grupo 2-pentoxi; alternativamente, un grupo 3-pentoxi; alternativamente, un grupo 2-metil-1-butoxi; alternativamente, un grupo terc-pentoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-1-butoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-2-butoxi; alternativamente, un grupo neo-pentoxi; alternativamente, un grupo fenoxi; alternativamente, un grupo toloxi; alternativamente, un grupo xiloxi; alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternativamente, un grupo benzoxi; o alternativamente, un grupo acetilacetato.

El término grupo hidrocarbilaminilo se usa genéricamente en la presente memoria para hacer referencia colectivamente a, por ejemplo, grupos alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo, y -(alquilo, arilo, o aralquilo)-N-(alquilo, arilo, o aralquilo), y a no ser que se especifique otra cosa, los grupos hidrocarbilaminilo que pueden ser X en la fórmula (A) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilo C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₀, o C₁ a C₈). De acuerdo con esto, hidrocarbilaminilo se pretende que abarque grupos tanto (mono)hidrocarbilaminilo como dihidrocarbilaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser X en la fórmula (A) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo (-NHCH₃), un grupo etilaminilo (-NHCH₂CH₃), un grupo n-propilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₃), un grupo iso-propilaminilo (-NHCH(CH₃)₂), un grupo n-butilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo t-butilaminilo (-NHC(CH₃)₃), un grupo n-pentilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo neo-pentilaminilo (-NHCH₂C(CH₃)₃), un grupo fenilaminilo (-NHC₆H₅), un grupo toliilaminilo (-NHC₆H₄CH₃), o un grupo xililaminilo (-NHC₆H₃(CH₃)₂); alternativamente, un grupo metilaminilo; alternativamente, un grupo etilaminilo; alternativamente, un grupo propilaminilo; o alternativamente, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser X en la fórmula (A) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo (-N(CH₃)₂), un grupo dietilaminilo (-N(CH₂CH₃)₂), un grupo di-n-propilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-iso-propilaminilo (-N(CH(CH₃)₂)₂), un grupo di-n-butilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-t-butilaminilo (-N(C(CH₃)₃)₂), un grupo di-n-pentilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-neo-pentilaminilo (-N(CH₂C(CH₃)₃)₂), un grupo di-fenilaminilo (-N(C₆H₅)₂), un grupo di-tolilaminilo (-N(C₆H₄CH₃)₂), o un grupo di-xililaminilo (-N(C₆H₃(CH₃)₂)₂); alternativamente, un grupo dimetilaminilo; alternativamente, un grupo di-etilaminilo; alternativamente, un grupo di-n-propilaminilo; o alternativamente, un grupo di-fenilaminilo.

Según algunos aspectos descritos en la presente memoria, cada X puede ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₂₄; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₈. En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alqueno C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈, un grupo aralquilo C₇ a C₈). Tal y como se usa en la presente memoria, hidrocarbilsililo se pretende que abarque grupos (mono)hidrocarbilsililo (–SiH₂R), dihidrocarbilsililo (–SiHR₂), y trihidrocarbilsililo (–SiR₃), con R siendo un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo C₃ a C₃₆ o C₃ a C₁₈, tal como, por ejemplo, un grupo trialquilsililo o un grupo trifenilsililo. Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser el grupo X (uno o ambos) en la fórmula (A) pueden incluir, pero no están limitados a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, aliildimetilsililo.

Un grupo hidrocarbilsililo se usa en la presente memoria para hacer referencia a grupos que contienen al menos un resto hidrocarburo, al menos un átomo de N, y al menos un átomo de Si. Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser X pueden incluir, pero no están limitados a –N(SiMe₃)₂, –N(SiEt₃)₂. A no ser que se especifique otra cosa, los grupos hidrocarbilsililo que pueden ser X pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂, o C₁ a C₈). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alqueno C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈, un grupo aralquilo C₇ a C₈). Además, hidrocarbilsililo se pretende que abarque grupos –NH(SiH₂R), –NH(SiHR₂), –NH(SiR₃), –N(SiH₂R)₂, –N(SiHR₂)₂, y –N(SiR₃)₂, entre otros, con R siendo un grupo hidrocarbilo.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente –OBR¹₂ o –OSO₂R¹, en el que R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. El grupo hidrocarbilo en OBR¹₂ y/o OSO₂R¹ puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alqueno C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈, o un grupo aralquilo C₇ a C₁₈; alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₁₂, un grupo alqueno C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, un grupo arilo C₆ a C₁₂, o un grupo aralquilo C₇ a C₁₂; o alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₈, un grupo alqueno C₂ a C₈, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈, o un grupo aralquilo C₇ a C₈.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH₄, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi, grupo hidrocarbilsililo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilsililo, mientras en otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH₄, o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, grupo hidrocarbilsililo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilsililo. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈. En otro aspecto más, ambos grupos X pueden ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente, BH₄; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈.

Cada X puede ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo, o un hidrocarbilsililo; alternativamente, H, un haluro, metilo, fenilo, o bencilo; alternativamente, un alcoxi, un ariloxi, o acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo, o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbilsililo. En éstos y otros aspectos, el alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, e hidrocarbilsililo puede ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, e hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂, o C₁ a C₈.

Además, cada X puede ser independientemente, en determinados aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo, o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarbilsililo C₁ a C₈; o alternativamente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliolo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo, o aliildimetilsililo.

En la fórmula (A), Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido. En un aspecto, Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, mientras en otro aspecto, Cp^C puede ser un grupo indenilo sustituido.

En algunos aspectos, Cp^C puede no contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, aparte del grupo de puente E^2 , discutido adicionalmente más adelante en la presente memoria. En otros aspectos, Cp^C puede estar sustituido además con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente. Si está presente, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . De forma importante, cada sustituyente en Cp^C puede ser bien el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura de anillo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo respectiva que se ajusta a las reglas de valencia química.

En algunos aspectos, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} ; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 . El haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} que puede ser un sustituyente en Cp^C en la fórmula (A) puede ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria (por ejemplo, como perteneciente a X en la fórmula (A)). Un sustituyente en Cp^C en la fórmula (A) puede ser, en determinados aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , en el que el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado puede ser frecuentemente un grupo alquilo halogenado, un grupo alquenilo halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado, o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenados representativos y no limitativos incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF_3).

Como un ejemplo no limitativo, si está presente, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo; alternativamente, H; alternativamente, Cl; alternativamente, CF_3 ; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; alternativamente, un grupo pentilo; alternativamente, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo heptilo; alternativamente, un grupo octilo, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; alternativamente, un grupo hexenilo; alternativamente, un grupo heptenilo; alternativamente, un grupo octenilo; alternativamente, un grupo nonenilo; alternativamente, un grupo decenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo toliilo; alternativamente, un grupo bencilo; alternativamente, un grupo naftilo; alternativamente, un grupo trimetilsililo; alternativamente, un grupo triisopropilsililo; alternativamente, un grupo trifenilsililo; o alternativamente, un grupo alildimetilsililo.

De forma similar, R^X y R^Y en la fórmula (A) pueden ser independientemente H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria (por ejemplo, como perteneciente a X o sustituyentes en Cp^C en la fórmula (A)). En un aspecto, por ejemplo, R^X y R^Y pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . En otro aspecto más, R^X y R^Y pueden ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo. En otro aspecto más, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, o un grupo bencilo.

El grupo de puente E^2 en la fórmula (A) puede ser (i) un grupo de puente que tiene la fórmula $>E^A R^A R^B$, en la que E^A puede ser un único átomo de C o Si, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; o una cadena de puente de 2 a 5 átomos de carbono o silicio, cada sustituyente en los átomos de la cadena de puente puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} .

En la primera opción, el grupo de puente E^2 puede tener la fórmula $>E^A R^A R^B$, en la que E^A puede ser un único átomo de C o Si, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria. En algunos aspectos de esta invención, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} ; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo alquilo, alquenilo, o arilo que tiene hasta 8 átomos de carbono; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un

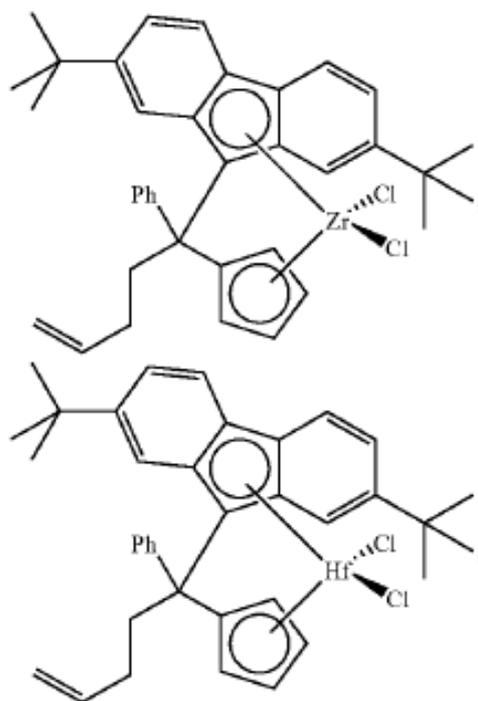
5 grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, o un grupo bencilo; o alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, o un grupo bencilo. En éstos y otros aspectos, R^A y R^B pueden ser bien el mismo o diferente.

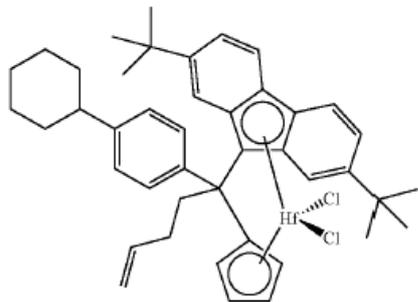
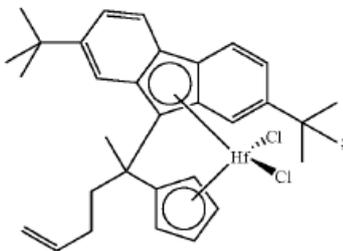
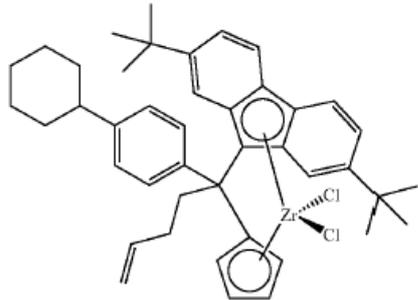
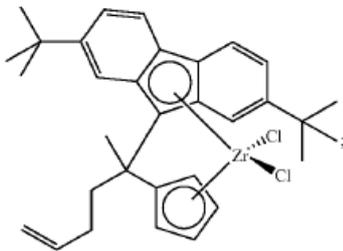
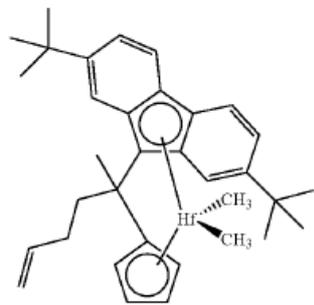
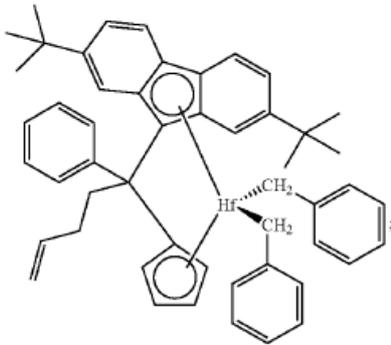
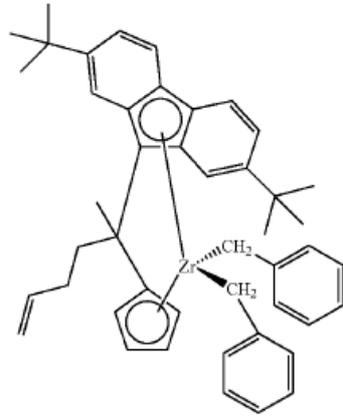
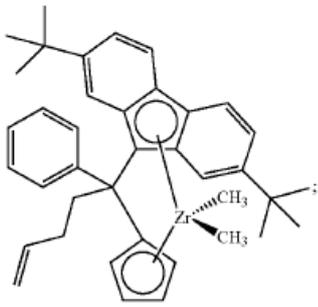
10 En un aspecto particular, E^2 puede ser un grupo de puente que tiene la fórmula $>E^A R^A R^B$, en la que E^A es C o Si, y en la que al menos uno de R^A y R^B puede ser un grupo metilo o un grupo fenilo. Adicionalmente, o alternativamente, al menos uno de R^A y R^B puede ser un grupo alquenilo terminal C_3 a C_8 .

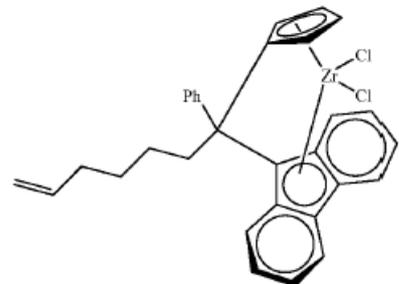
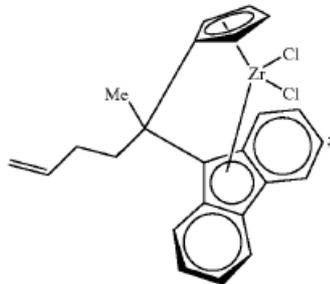
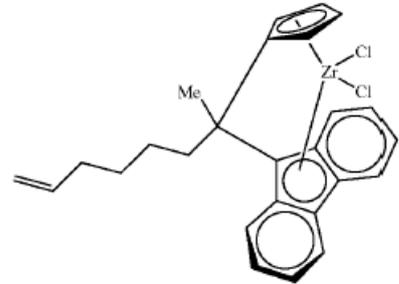
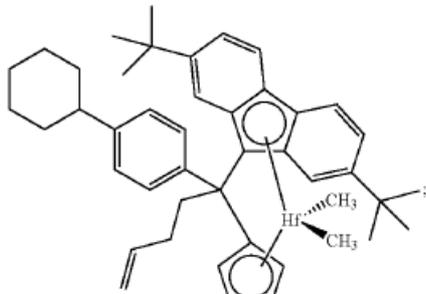
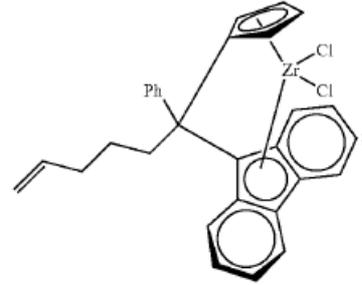
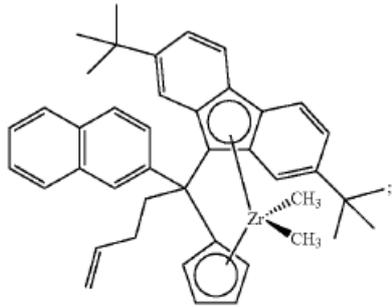
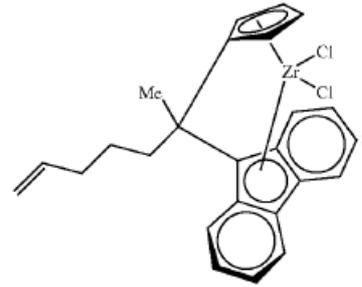
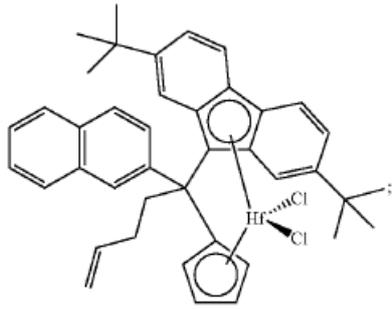
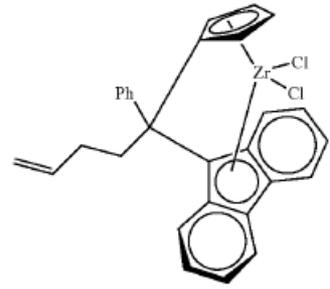
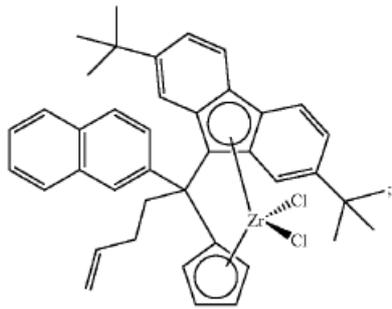
15 En la segunda opción, por ejemplo, E^2 puede ser un grupo de puente que tiene la fórmula $-CR^C R^D - CR^E R^F -$, en la que R^C , R^D , R^E , y R^F pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo de puente que tiene la fórmula $-SiR^G R^H - SiR^I R^J -$, en la que R^G , R^H , R^I , y R^J pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En algunos aspectos, R^C , R^D , R^E , y R^F pueden ser independientemente H o un grupo metilo, y R^G , R^H , R^I , y R^J pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

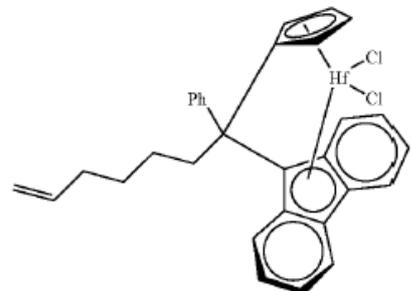
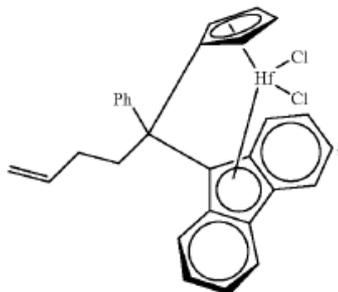
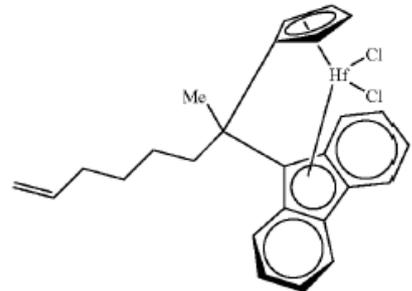
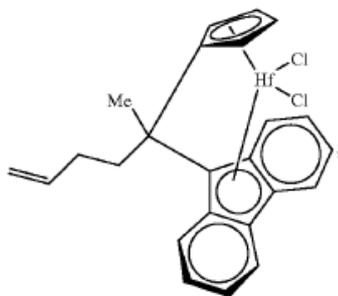
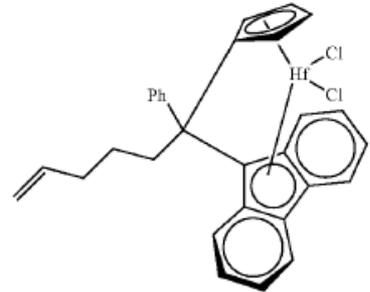
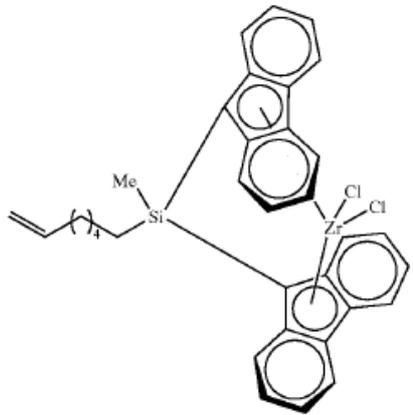
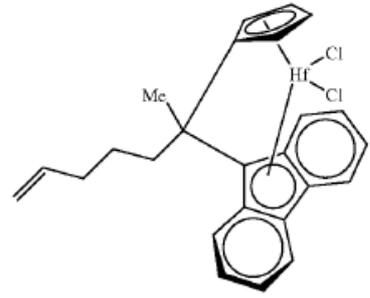
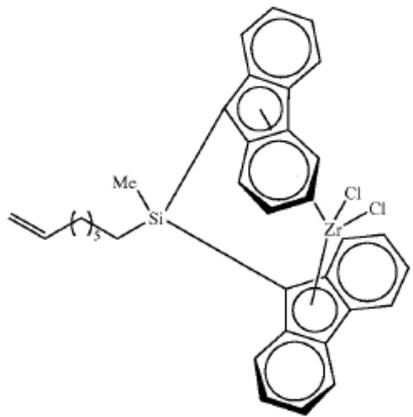
Las opciones para M^2 , Cp^C , E^2 , R^X , R^Y , y X en el compuesto de metalloceno con puente que tiene la fórmula (A) se proporcionan anteriormente. Sin embargo, en determinados aspectos beneficiosos, Cp^C tiene un sustituyente alquenilo y/o E^2 tiene un sustituyente alquenilo.

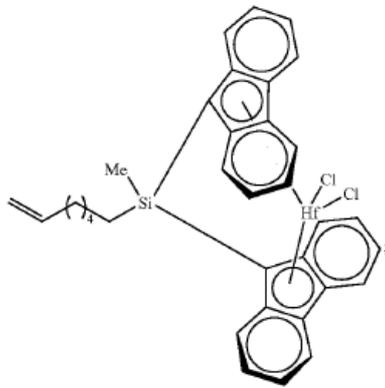
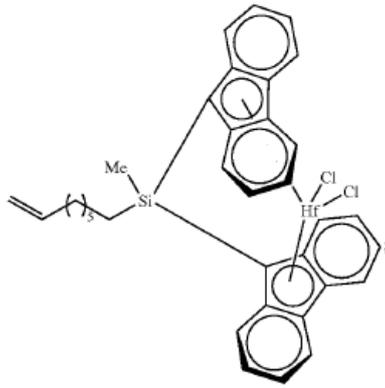
20 Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de compuestos de metalloceno con puente que tienen la fórmula (A) y/o adecuados para uso como componente catalizador I pueden incluir, pero no están limitados a, los compuestos siguientes (Me = metilo, Ph = fenilo, t-Bu = terc-butilo):







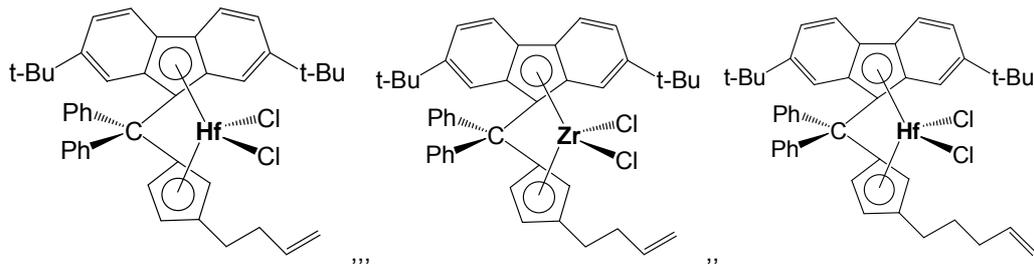


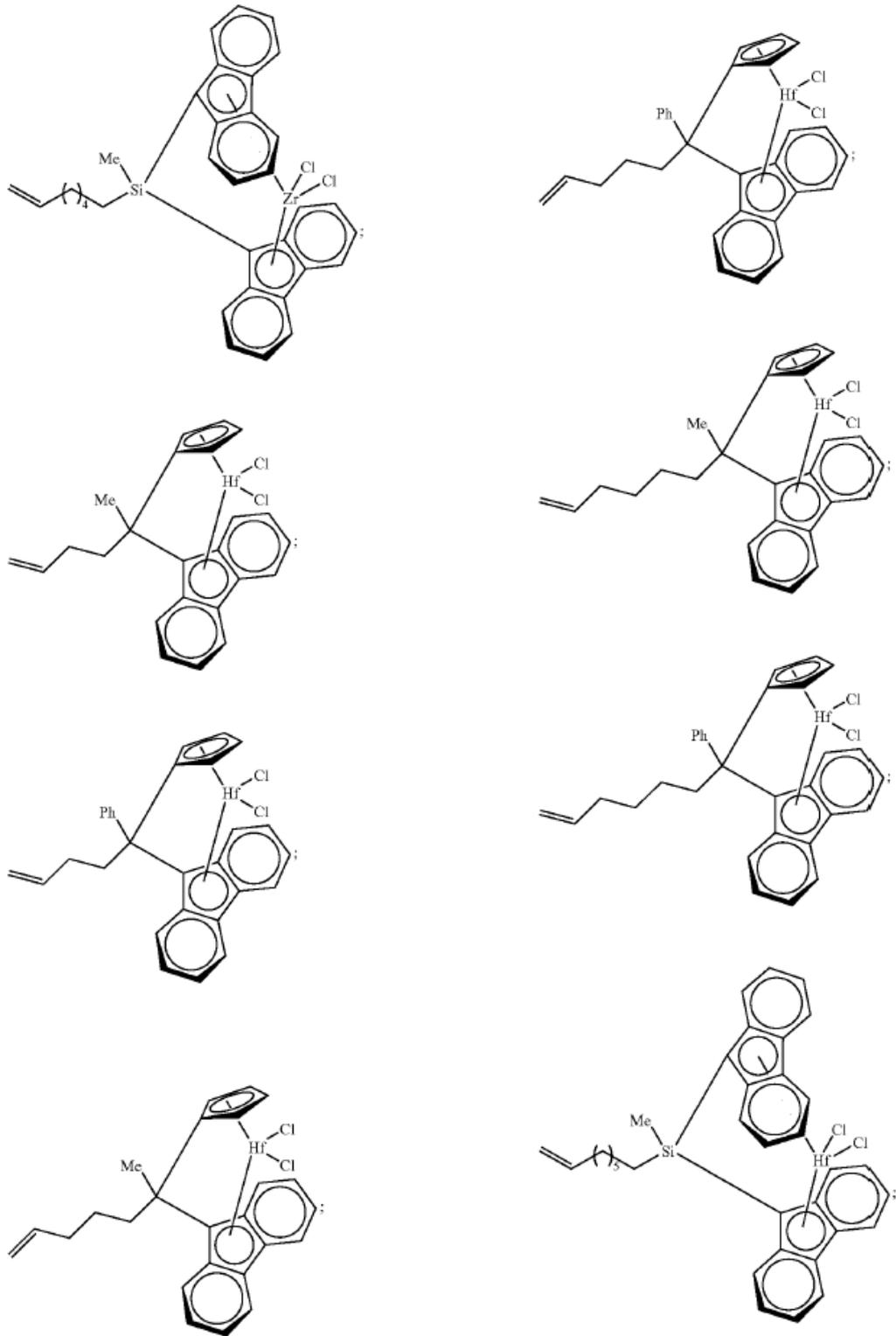


y semejantes, así como combinaciones de éstos.

Los ejemplos no limitativos adicionales de compuestos de metalloceno con puente que tienen la fórmula (A) y/o adecuados para uso como componente catalizador I pueden incluir, pero no están limitados a, los compuestos siguientes:

5



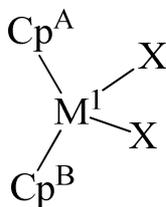


así como combinaciones de éstos.

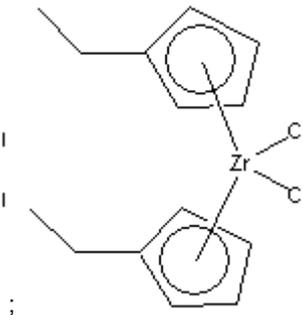
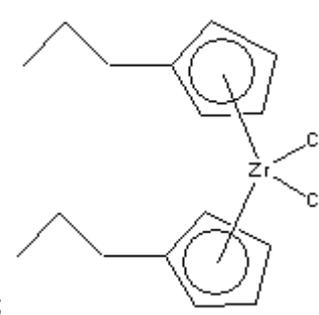
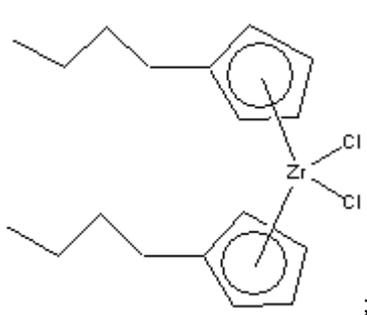
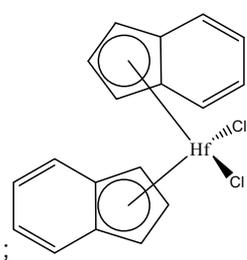
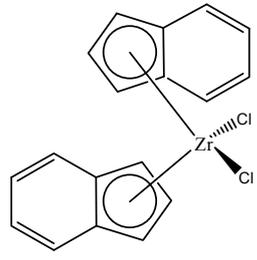
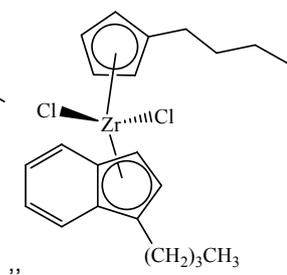
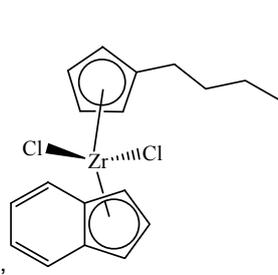
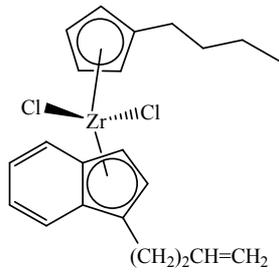
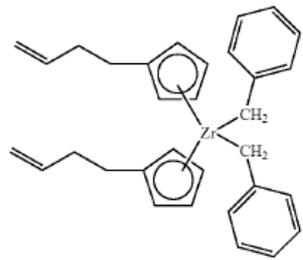
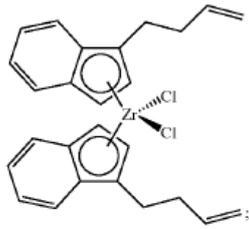
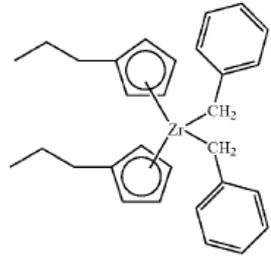
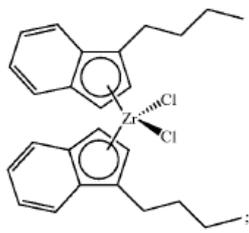
Componente catalizador II

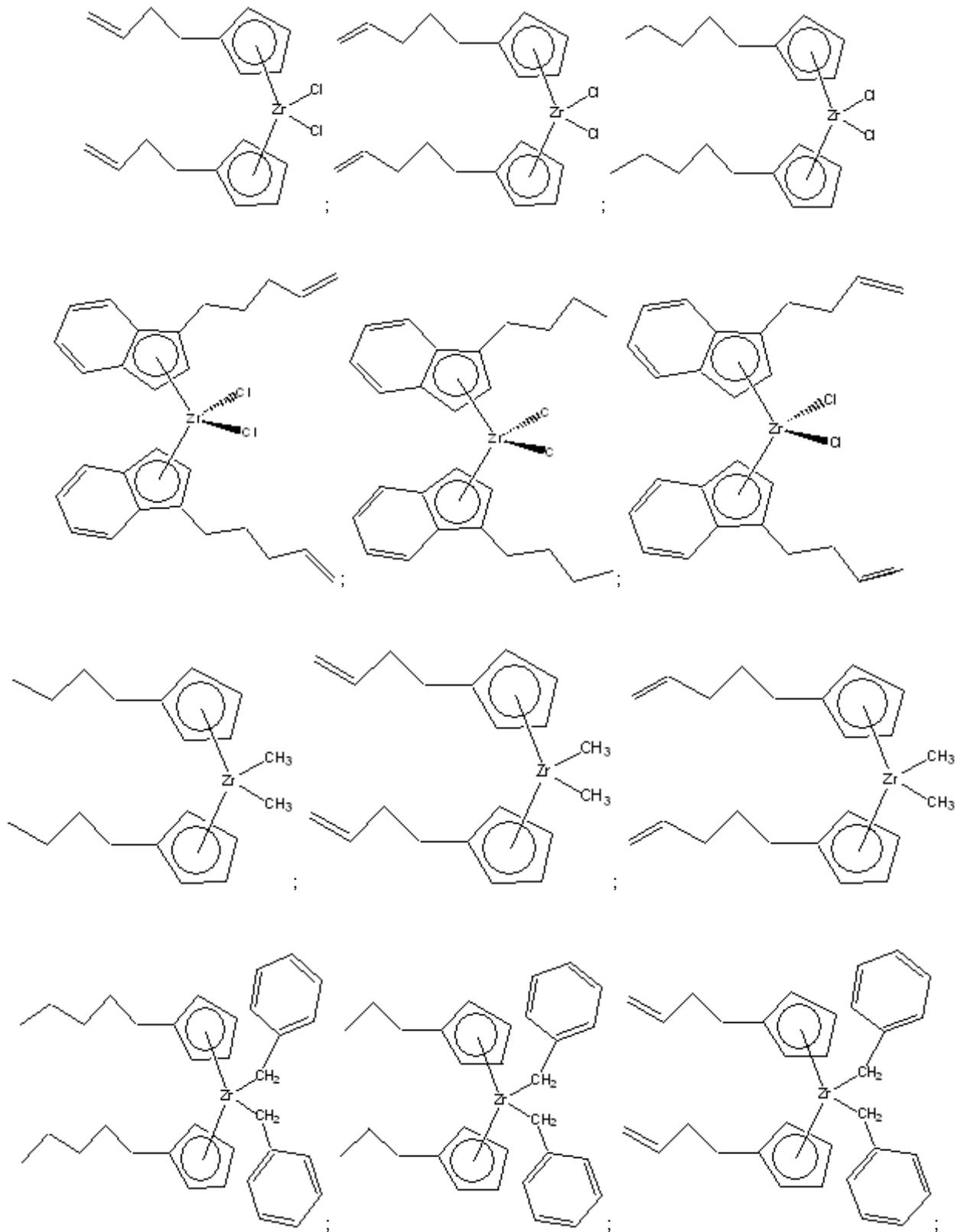
- 5 El componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente basado en circonio o hafnio, o un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos basado en circonio que contiene dos grupos indenilo. En un aspecto, el componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente basado en circonio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo

- 5 ciclopentadienilo y un indenilo. En otro aspecto, el componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente basado en circonio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo ciclopentadienilo y un indenilo. En otro aspecto más de esta invención, el componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos, basado en circonio que contiene dos grupos indenilo. En otro aspecto más de esta invención, el componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula **(B)**.

**(B)**.

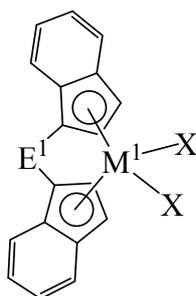
- 10 En la fórmula **(B)**, M^{I} , Cp^{A} , Cp^{B} , y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno sin puente. De acuerdo con esto, el compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula **(B)** puede describirse usando cualquier combinación de M^{I} , Cp^{A} , Cp^{B} , y X descrito en la presente memoria. Las selecciones de ligando monoaniónico para X en la fórmula **(B)** son las mismas que las descritas en la presente memoria anteriormente para la fórmula **(A)**.
- 15 Según aspectos de esta invención, el metal en la fórmula **(B)**, M^{I} , puede ser Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M^{I} puede ser Zr, mientras en otro aspecto, M^{I} puede ser Hf.
- En la fórmula **(B)**, Cp^{A} y Cp^{B} pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Cp^{A} y Cp^{B} pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo no sustituido. Alternativamente, Cp^{A} y Cp^{B} pueden ser independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo sustituido, por ejemplo, que tiene hasta 5 sustituyentes.
- 20 Si está presente, cada sustituyente en Cp^{A} y Cp^{B} puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . De forma importante, cada sustituyente en Cp^{A} y/o Cp^{B} puede ser bien el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura de anillo ciclopentadienilo o indenilo respectiva que se ajusta a las reglas de valencia química. En un aspecto, el número de sustituyentes en Cp^{A} y/o en Cp^{B} y/o las posiciones de cada sustituyente en Cp^{A} y/o en Cp^{B} son independientes entre sí. Por ejemplo, dos o más sustituyentes en Cp^{A} pueden ser diferentes, o alternativamente, cada sustituyente en Cp^{A} puede ser el mismo. Adicionalmente o alternativamente, dos o más sustituyentes en Cp^{B} pueden ser diferentes, o alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^{B} pueden ser el mismo. En otro aspecto, uno o más sustituyentes en Cp^{A} pueden ser diferentes del uno o más sustituyentes en Cp^{B} , o alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^{A} y/o en Cp^{B} pueden ser el mismo. En éstos y otros aspectos, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura de anillo de ciclopentadienilo o indenilo respectiva. Si está sustituido, Cp^{A} y/o Cp^{B} puede tener independientemente un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente.
- 25 30 En la fórmula **(B)**, cada sustituyente en Cp^{A} y/o en Cp^{B} puede ser independientemente H, o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria (por ejemplo, como perteneciente a sustituyentes en Cp^{C} en la fórmula **(A)**). En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp^{A} y Cp^{B} puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, cada sustituyente en Cp^{A} y Cp^{B} puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 . En otro aspecto más, cada sustituyente en Cp^{A} y Cp^{B} puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo.
- 35 40 45 Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de compuestos de metaloceno sin puente que tienen la fórmula **(B)** y/o adecuados para uso como componente catalizador II pueden incluir, pero no están limitados a, los compuestos siguientes:





así como combinaciones de éstos.

- 10 En otros aspectos de esta invención, el componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos que contiene dos grupos indenilo que tiene la fórmula siguiente:



En esta fórmula, las selecciones de ligando monoaniónico para X son las mismas que las descritas anteriormente en la presente memoria para la Fórmula (A), por ejemplo, ambos X pueden ser Cl. El metal en esta fórmula, M¹, puede ser Ti, Zr, o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M¹ puede ser Zr, mientras en otro aspecto, M¹ puede ser Hf.

5 Soportes activadores

La presente invención engloba varias composiciones de catalizador que contienen un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, en otro aspecto, el soporte activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral silicato en capas, un mineral silicato no en capas, un mineral aluminosilicato en capas, un mineral aluminosilicato no en capas, o combinaciones de éstos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez aumentada comparada con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también puede funcionar como un activador de catalizador comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente puede activar un complejo de metalloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte activador puede aumentar la actividad de la composición de catalizador como un todo, comparado con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de compuestos de órganoaluminio, aluminóxanos, compuestos de órganoboro u órganoborato, compuestos iónicos ionizantes.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende la vinculación a la afirmación siguiente, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Así, bien el soporte activador presenta acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un número mayor de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambas. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado puede ser comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas por ácido.

Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención generalmente pueden formarse a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido puede tratarse químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,1 cc/g. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor de aproximadamente 1,0 cc/g.

En otro aspecto, el óxido sólido puede tener un área superficial de 100 a 1.000 m²/g. En otro aspecto más, el óxido sólido puede tener un área superficial de 200 a 800 m²/g. En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede tener un área superficial de 250 a 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, ó 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: 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 sólido que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir, pero no están limitados a, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO,

5 Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , incluyendo óxidos mixtos de éstos, recubrimientos de un óxido con otro, y combinaciones de éstos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de éstos, o cualquier combinación de éstos.

10 El óxido sólido de esta invención engloba materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de ésta tal como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de éstos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el soporte activador de la presente invención, bien de forma única o en combinación, pueden incluir, pero no están limitados a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitos, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia. El óxido sólido de esta invención también engloba materiales de óxido tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la Patente U.S. No. 7.884.163.

15 El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incrementa la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido después de tratamiento (comparado 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 puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, pero no están limitados a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, incluyendo mezclas y combinaciones de éstos. Además, también pueden emplearse 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 puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, o cualquier combinación de éstos, 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 o combinaciones de éstos.

20 Así, por ejemplo, el soporte activador (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones de catalizador 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-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 éstos. En un aspecto, el soporte activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, o cualquier combinación de éstos. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-circonia fluorada; alternativamente, sílice-circonia clorada; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice fluorada.

25 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 nuevo en el ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no están limitados a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones pueden incluir pero no están limitadas a, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$.

30 Además, pueden usarse combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variadas, para personalizar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que rinda la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta invención puede emplear dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

35 Así, un proceso mediante el cual un óxido sólido tratado químicamente puede prepararse es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, puede ponerse en contacto con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla puede calcinarse y después ponerse en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla puede calcinarse para formar un óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y segundo compuestos fuente de aniones aceptores de electrones pueden ser bien el mismo compuesto o compuestos diferentes.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido sólido inorgánico, 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, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitativos del metal o ión metálico pueden incluir cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, o combinaciones de éstos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ión metálico pueden incluir, pero no están limitados a, 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 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 éstos.

Puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no está limitado a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede añadirse a o impregnarse en el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente convertirse en el metal soportado después de calcinación. De acuerdo con esto, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el cinc puede usarse frecuentemente para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar actividad de catalizador mejorada a un bajo coste.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo en el que se trata el óxido sólido con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto sólido, anión aceptor de electrones, y el ión metálico puede calcinarse. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones, y la sal metálica o compuesto que contienen metal pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

Pueden usarse varios 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 aniones aceptores de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de ponerse en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el producto de contacto puede calcinarse bien durante o después de que el óxido sólido se pone en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. El óxido sólido puede calcinarse o no calcinarse. Se han reportado varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes U.S. Nos. 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 puede tratarse químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente puede tratarse químicamente con un ión metálico, y después calcinarse para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de aniones aceptores de electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no está limitado a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro. Así, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión aceptor de electrones, e ión metálico opcional, puede calcinarse.

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

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y

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

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) puede producirse por un proceso que comprende:

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

2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y

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

5 Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede producirse o formarse poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de aniones aceptores de electrones, en el que el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante, o después de ponerse en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones, y en el que hay una ausencia sustancial de aluminos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

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

20 Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ión haluro, ión sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente se trata con un ión metálico, y después se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (denominado un "agente sulfatante"), una fuente de ión bromuro (denominado un "agente bromante"), una fuente de ión cloruro (denominado un "agente clorante"), una fuente de ión fluoruro (denominado un "agente fluorante"), o una combinación de éstos, y calcinarse para proporcionar al activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles pueden incluir, pero no están limitados a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, 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, un arcilla pilarizada, tal como montmorillonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato, alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro, o cloruro, o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede opcionalmente tratarse o impregnarse con un ión metálico.

35 En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la 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 mediante la formación de una suspensión de sólidos del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero no limitado a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, 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), ácido hexafluorotitanico amónico ((NH₄)₂TiF₆), ácido hexafluorocircónico (H₂ZrF₆), AlF₃, NH₄AlF₄, análogos de éstos, y combinaciones de éstos. También pueden emplearse ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH₄HF₂) como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

50 Si se desea, el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto plenamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir, pero no están limitados a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y semejantes, y combinaciones de éstos. Las temperaturas de calcinación generalmente deben ser lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También pueden usarse fluoruro de hidrógeno (HF) o flúor (F₂) en sí mismo gaseosos con el óxido sólido si se florea durante la calcinación. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio (SiF₄) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF₄⁻). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede ser vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

60 De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ión cloruro puede añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión de sólidos 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 una fuente de cloruro y que se ponga en contacto plenamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , incluyendo mezclas de éstos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, determinados freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de éstos. También pueden usarse cloruro de hidrógeno o cloro en sí mismo gaseosos con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante puede ser 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 sólido puede ser generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso, y según otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso. Según otro aspecto más de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halogenado puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración con succión seguida de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y semejantes, 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 puede tener típicamente un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor de aproximadamente 0,8 cc/g, y según otro aspecto de la presente invención, mayor de aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener generalmente un área superficial mayor de aproximadamente 100 m^2/g . Según otro aspecto de esta invención, el área superficial puede ser mayor de aproximadamente 250 m^2/g . Aún, en otro aspecto, el área superficial puede ser mayor de aproximadamente 350 m^2/g .

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención puede tener 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 puede ser de 5 a 50%, o de 8% a 30%, alúmina en peso. En otro aspecto, pueden emplearse compuestos de sílice-alúmina con un alto contenido en alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina varía típicamente de 60% a 90%, o de 65% a 80%, alúmina en peso. Según otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede tratarse además con un ión metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada puede formarse por un proceso en el que la alúmina se trata con una fuente sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso puede realizarse generalmente formando una suspensión de sólidos de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y según otro aspecto más de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración con succión seguida de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y semejantes, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador usado para preparar las composiciones de catalizador de esta invención puede comprender un soporte activador de intercambio iónico incluyendo, pero no limitado a, silicato y compuestos aluminosilicato o minerales, bien con estructuras en capas o sin capas, y combinaciones de éstos. En otro aspecto de esta invención, pueden usarse aluminosilicatos en capas de intercambio iónico tal como arcillas pilarizadas como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador de intercambio iónico, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tal como los descritos en la presente memoria, aunque típicamente el soporte activador de intercambio iónico no se trata con un anión aceptor de electrones.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de esta invención puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de mineral de

arcilla típicos pueden incluir, pero no están limitados a, aluminosilicatos en capas de intercambio iónico tales como arcillas pilarizadas. Aunque se usa el término "soporte", no se pretende que se considere como un componente inerte de la composición de catalizador, sino que puede considerarse una parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación íntima con el o los componentes de metaloceno.

5 Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención pueden englobar materiales bien en su estado natural o que se han tratado con varios iones mediante humectación, intercambio iónico, o pilarización. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta invención puede comprender arcillas que se han sometido a intercambio iónico con cationes grandes, incluyendo cationes de complejos metálicos altamente cargados polinucleares. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta invención también
10 pueden englobar arcillas que se han sometido a intercambio iónico con sales simples, incluyendo, pero no limitado a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III), y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrato.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador puede comprender arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio iónico típicamente con cationes de complejos metálicos altamente cargados polinucleares. Los ejemplos de dichos iones
15 pueden incluir, pero no están limitados a, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Así, el término pilarización puede referirse a una simple reacción de intercambio en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos pueden inmovilizarse entonces en las intercapas de la arcilla y cuando se calinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, soportando eficazmente las
20 capas de arcilla como estructuras semejantes a columnas. Así, una vez la arcilla se seca y calina para producir los pilares de soporte entre las capas de la arcilla, la estructura de red expandida puede mantenerse y la porosidad puede aumentarse. Los poros resultantes pueden variar de forma y tamaño como una función el material de pilarización y el material de arcilla parental usado. Los ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas se encuentran en T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Cap. 3, p. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente U.S. No. 4.452.910; Patente U.S. No. 5.376.611; y Patente U.S. No. 4.060.480.
25

El proceso de pilarización puede utilizar minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilarizada que pueda aumentar la polimerización de olefinas en la composición de catalizador de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para
30 pilarización pueden incluir, pero no están limitados a, alofanos, esmectitas, tanto dioctahédrico (Al) como trioctahédrico (Mg) y derivados de éstos tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas incluyendo, pero no limitado a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de éstas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada puede comprender bentonita o
35 montmorillonita. El componente principal de la bentonita es montmorillonita.

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

El soporte activador usado para preparar las composiciones de catalizador de la presente invención puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero no limitado a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que pueden usarse incluyen, pero no
45 están limitados a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía coprecipitada, mezclas de éstos, o cualquier combinación de éstos.

Según otro aspecto de la presente invención, pueden precontactarse uno o más de los compuestos de metaloceno con un monómero de olefina y un compuesto de órganoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez la mezcla precontactada de complejo(s) de metaloceno, monómero de olefina, y compuesto de órganoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, la composición que comprende además el soporte activador puede denominarse una mezcla "postcontactada". Puede dejarse que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.
50

Según otro aspecto más de la presente invención, pueden precontactarse uno o más de los compuestos de metaloceno con un monómero de olefina y un soporte activador durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de órganoaluminio. Una vez la mezcla precontactada de complejo(s) de metaloceno, monómero de olefina, y soporte activador se pone en contacto con el compuesto de órganoaluminio, la composición que comprende además el compuesto de órganoaluminio puede denominarse una mezcla "postcontactada". Puede dejarse que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un
60 segundo periodo de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

Co-catalizadores

En determinados aspectos dirigidos a composiciones de catalizador que contienen un co-catalizador, el co-catalizador puede comprender un compuesto hidrocarbilo metálico, ejemplos de los cuales incluyen compuestos hidrocarbilos metálicos no haluros, compuestos haluro de hidrocarbilo metálico, compuestos alquilo metálicos no haluros, compuestos haluro de alquilo metálico, y así sucesivamente. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13, ó 14; alternativamente, un metal del grupo 13 ó 14; o alternativamente, un metal del grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo metálico no haluro o haluro de hidrocarbilo metálico) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, cinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio; o alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o alquilo metálico, con o sin un haluro, puede comprender un hidrocarbilo o alquilo de litio, un hidrocarbilo o alquilo de magnesio, un hidrocarbilo o alquilo de boro, un hidrocarbilo o alquilo de cinc, o un hidrocarbilo o alquilo de aluminio.

En aspectos particulares dirigidos a las composiciones de catalizador que contienen un co-catalizador (por ejemplo, el activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), el co-catalizador puede comprender un compuesto aluminoxano, un compuesto de órganoboro u órganoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de órganoaluminio, un compuesto de órganocinc, un compuesto de órganomagnesio, o un compuesto de órganolitio, y esto incluye cualesquiera combinaciones de estos materiales. En un aspecto, el co-catalizador puede comprender un compuesto de órganoaluminio. En otro aspecto, el co-catalizador puede comprender un compuesto aluminoxano, un compuesto de órganoboro u órganoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de órganocinc, un compuesto de órganomagnesio, un compuesto de órganolitio, o cualquier combinación de éstos. En otro aspecto más, el co-catalizador puede comprender un compuesto aluminoxano; alternativamente, un compuesto de órganoboro u órganoborato; alternativamente, un compuesto iónico ionizante; alternativamente, un compuesto de órganocinc; alternativamente, un compuesto de órganomagnesio; o alternativamente, un compuesto de órganolitio.

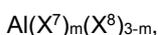
Compuestos de órganoaluminio

En algunos aspectos, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de órganoaluminio. Dichos compuestos pueden incluir, pero no están limitados a, compuestos que tienen la fórmula:



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

Otros compuestos de órganoaluminio que pueden usarse en las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden incluir, pero no están limitados a, compuestos que tienen la fórmula:



en la que cada X^7 puede ser independientemente un hidrocarbilo; cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, un haluro, o un hidruro; y m puede ser de 1 a 3, inclusive. Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo e incluye, por ejemplo, grupos arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, y aralquinilo.

En un aspecto, cada X^7 puede ser independientemente cualquier hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono descrito en la presente memoria. En otro aspecto de la presente invención, cada X^7 puede ser independientemente cualquier alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono descrito en la presente memoria. Por ejemplo, cada X^7 puede ser independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, en otro aspecto más de la presente invención.

Según un aspecto de la presente invención, cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, cada X^8 puede seleccionarse independientemente de flúor y cloro. Aún, en otro aspecto, X^8 puede ser cloro.

En la fórmula, $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$, m puede ser un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m puede ser 3. El valor de m no está restringido a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos sesquihaluro u otros compuestos de agrupación órganoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso según la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a, compuestos de dialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de éstos. Los ejemplos no limitativos específicos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir 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 semejantes, o combinaciones de éstos.

La presente invención contempla un método para precontactar un compuesto de metalloceno (uno o más) con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador para formar una composición de catalizador. Cuando la composición de catalizador se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla precontactada y otra parte del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, puede usarse todo el compuesto de organoaluminio para preparar la composición de catalizador bien en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes del catalizador pueden ponerse en contacto en una única etapa.

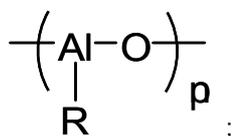
Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio bien en la etapa de precontacto o postcontacto. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descrito en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada tanto en la mezcla de precontactada como postcontactada, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

Compuestos aluminoxano

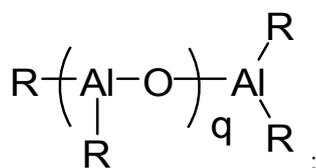
Determinados aspectos de la presente invención proporcionan una composición de catalizador que puede comprender un compuesto aluminoxano. Tal y como se usa en la presente memoria, los términos "aluminoxano" y "compuesto aluminoxano" se refieren a compuestos, composiciones, mezclas, o especies discretas de aluminoxano, independientemente de cómo se preparan, forman o proporcionan de otra manera dichos aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición de catalizador que comprende un compuesto aluminoxano en la que el aluminoxano se proporciona como el poli(óxido de hidrocarbilo de aluminio), o en la que el aluminoxano se proporciona como la combinación de un compuesto de alquilo de aluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos también pueden referirse como poli(óxidos de hidrocarbilo de aluminio) u organoaluminoxanos.

Los demás componentes del catalizador típicamente pueden ponerse en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto hidrocarburo saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que es sustancialmente inerte para los reactantes, intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta manera puede recogerse por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición de catalizador puede introducirse en el reactor de polimerización sin ser aislada.

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



en la que cada R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p en esta fórmula puede ser un número entero de 3 a 20, están englobados por esta invención. El resto AIRO mostrado aquí también puede constituir la unidad repetida en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



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

5 Además, los aluminóxanos pueden tener estructuras en jaula de la fórmula $R^{1}_{5r+\alpha}R^b_{r-\alpha}Al_4O_{3r}$, en la que cada R^1 puede ser independientemente un grupo alquilo terminal lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; cada R^b puede ser independientemente un grupo alquilo de puente lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r puede ser 3 ó 4; y α puede ser igual a $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$, en la que $n_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, y $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

10 Así, los aluminóxanos que pueden emplearse en las composiciones de catalizador de la presente invención pueden representarse generalmente por fórmulas tales como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$. En estas fórmulas, cada grupo R puede ser independientemente un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo. Los ejemplos de compuestos aluminóxano que pueden usarse según la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a, metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, o cualquier combinación de éstos. Metilaluminóxano, etilaluminóxano, e iso-butilaluminóxano pueden prepararse a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se refieren como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio), y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está en el alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la Patente U.S. No. 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena, y usa el órganoaluminóxano, el valor de p y q puede variar en una única muestra de aluminóxano, y dichas combinaciones de órganoaluminóxanos se contemplan en la presente memoria.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) respecto a los moles totales del complejo o complejos de metaloceno en la composición generalmente puede estar entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar puede estar en un intervalo de 5:1 a 15,000:1. Opcionalmente, el aluminóxano puede añadirse a una zona de polimerización en intervalos de 0,01 mg/L a 1.000 mg/L, de 0,1 mg/L a 100 mg/L, o de 1 mg/L a 50 mg/L.

Los órganoaluminóxanos pueden prepararse por varios procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de órganoaluminóxano se describen en las Patentes U.S. Nos. 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquil aluminio, tal como $(R^2)_3Al$, para formar el compuesto órganoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende la vinculación por esta afirmación, se cree que este método sintético puede rendir una mezcla de especies de aluminóxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas de las cuales están englobadas por esta invención. Alternativamente, los órganoaluminóxanos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de alquil aluminio, tal como $(R^2)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

40 Compuestos de órganoboro y organoborato

Según otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender un compuesto de órganoboro u organoborato. Dichos compuestos pueden incluir compuestos de boro neutros, sales borato, o combinaciones de éstos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos de fluoroórgano boro y compuestos fluoroórgano borato.

45 Cualquier compuesto de fluoroórgano boro o fluoroórgano borato puede utilizarse con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluoroórgano borato que pueden usarse en la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a, boratos de arilo 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 éstos. Los ejemplos de compuestos de fluoroórgano boro que pueden usarse como co-catalizadores en la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, o mezclas de éstos. Aunque no se pretende la vinculación a la teoría siguiente, estos ejemplos de compuestos de fluoroórgano borato y fluoroórgano boro, y compuestos relacionados, pueden formar aniones "de coordinación débil" cuando se combinan con un complejo de metal de transición (véase por ejemplo, la Patente U.S. 5.919.983, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad). Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, p. 14756-14768.

Generalmente, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de compuesto de organoboro u organoborato (o compuestos) respecto a los moles totales de compuestos de metaloceno en la composición de catalizador puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usada puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejos de metaloceno. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejos de metaloceno.

Compuestos iónicos ionizantes

En otro aspecto, las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un co-catalizador para aumentar la actividad de la composición de catalizador. Aunque no se pretende la vinculación a teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de metaloceno y convertir el complejo de metaloceno en uno o más complejos de metaloceno catiónicos, o complejos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se pretende la vinculación a teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante mediante la extracción completa o parcial de un ligando aniónico, tal como ligando monoaniónico X, del complejo de metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un co-catalizador independientemente de si ioniza el compuesto de metaloceno, abstrae un ligando X de una manera tal que se forma una par iónico, debilita el enlace metal-X en el metaloceno, coordina simplemente con un ligando X, o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active sólo el compuesto de metaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad aumentada de la composición de catalizador como un todo, comparado con una composición de catalizador que no contiene un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no están limitados a, los compuestos siguientes: 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-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 tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, 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, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, 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, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato 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 éstos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a éstos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes U.S. Nos. 5.576.259 y 5.807.938.

Compuestos de órganocinc, órganomagnesio, y órganolitio

Otros aspectos están dirigidos a las composiciones de catalizador que pueden incluir un compuesto de órganocinc, un compuesto de órganomagnesio, un compuesto de órganolitio, o una combinación de éstos. En algunos aspectos, estos compuestos tienen las fórmulas generales siguientes:



10 En estas fórmulas, X^{10} , X^{12} , y X^{14} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , y X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o hidrocarboxi C_1 a C_{18} . Se contempla que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser el mismo, o que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser diferentes.

15 En un aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} , grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 , o grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 descrito en la presente memoria. En otro aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo alquilo C_1 a C_{18} , grupo alquenilo C_2 a C_{18} , grupo arilo C_6 a C_{18} , o grupo aralquilo C_7 a C_{18} descrito en la presente memoria; 20
alternativamente, cualquier grupo alquilo C_1 a C_{12} , grupo alquenilo C_2 a C_{12} , grupo arilo C_6 a C_{12} , o grupo aralquilo C_7 a C_{12} descrito en la presente memoria; o alternativamente, cualquier grupo alquilo C_1 a C_5 , grupo alquenilo C_2 a C_5 , grupo arilo C_6 a C_8 , o grupo aralquilo C_7 a C_8 descrito en la presente memoria. Así, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, un grupo octadecenilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, o un grupo tolilo. En otro aspecto más, 25
 X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, o pentilo (por ejemplo, neopentilo), o ambos X^{10} y X^{11} (o ambos X^{12} y X^{13}) pueden ser metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o pentilo (por ejemplo, neopentilo).

30 X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o hidrocarboxi C_1 a C_{18} (por ejemplo, cualquier grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , C_1 a C_{10} , o C_1 a C_8 descrito en la presente memoria). En algunos aspectos, X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro (por ejemplo, Cl), o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; alternativamente, H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o hidrocarboxi C_1 a C_8 ; o alternativamente, H, Br, Cl, F, I, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo (por ejemplo, neopentilo), hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, tolilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, fenoxi, toloxi, xiloxi, o benzoxi.

35 En otros aspectos, el compuesto de órganocinc y/o órganomagnesio puede tener uno o dos restos hidrocarbilsililo. Cada hidrocarbilo del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alquenilo C_2 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} , un grupo aralquilo C_7 a C_{18} , etc.). Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo pueden incluir, pero no están limitados a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, 40
alildimetilsililo, trimetilsililmétilo.

Los compuestos de órganocinc ejemplares que pueden usarse como co-catalizadores pueden incluir, pero no están limitados a, dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsilil)cinc, di(trietilsilil)cinc, di(triisopropilsilil)cinc, di(trifenilsilil)cinc, di(alildimetilsilil)cinc, di(trimetilsililmétil)cinc, o combinaciones de éstos.

45 De forma similar, los compuestos de órganomagnesio ejemplares pueden incluir, pero no están limitados a, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, dineopentilmagnesio, di(trimetilsililmétil)magnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de neopentilmagnesio, cloruro de trimetilsililmétilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de neopentilmagnesio, bromuro de trimetilsililmétilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de propilmagnesio, yoduro de butilmagnesio, yoduro de neopentilmagnesio, yoduro de trimetilsililmétilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de propilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de neopentilmagnesio, etóxido de trimetilsililmétilmagnesio, propóxido de metilmagnesio, propóxido de etilmagnesio, propóxido de propilmagnesio, propóxido de butilmagnesio, propóxido de neopentilmagnesio, propóxido de trimetilsililmétilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de propilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de neopentilmagnesio, fenóxido de trimetilsililmétilmagnesio, o cualesquiera 55
combinaciones de éstos.

Asimismo, los compuestos de órganolitio ejemplares pueden incluir, pero no están limitados a, metillitio, etillitio, propillitio, butillitio (por ejemplo, t-butillitio), neopentillitio, trimetilsililmetillitio, fenillitio, tollitio, xillitio, bencillitio, (dimetilfenil)metillitio, alillitio, y semejantes, o combinaciones de éstos.

Monómeros de olefina

5 Los reactantes insaturados que pueden emplearse con las composiciones de catalizador y procesos de
 10 polimerización de esta invención típicamente pueden incluir compuestos de olefina 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 usando una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de
 copolimerización, terpolimerización, usando un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico
 diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros de etileno resultantes, generalmente pueden contener una
 cantidad principal de etileno (>50% en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50% en moles), aunque esto
 no es un requisito. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno pueden tener frecuentemente de 3 a
 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

15 En esta invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales,
 ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos
 insaturados típicos que pueden polimerizarse con las composiciones de catalizador de esta invención pueden incluir,
 pero no están limitados a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-
 20 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 (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco
 decenos normales o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo, pero
 no limitado a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y semejantes, también pueden polimerizarse
 como se ha descrito anteriormente. También puede emplearse el estireno como un monómero en la presente
 invención. En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20} ; alternativamente, el
 25 monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{10} ; alternativamente, el monómero de olefina puede
 comprender etileno; o alternativamente, el monómero de olefina puede comprender propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender,
 por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero. Según un aspecto de esta
 invención, el monómero de olefina en el proceso de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, los
 30 ejemplos de comonómeros de olefina adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, propileno, 1-buteno, 2-
 buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-
 hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y semejantes, o
 combinaciones de éstos. En otro aspecto, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-
 octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de éstos; o alternativamente, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o
 cualquier combinación de éstos. En otro aspecto más, el monómero de olefina puede comprender etileno y el
 35 comonómero de olefina puede comprender un alfa-olefina C_4-C_{10} (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o
 una mezcla de éstos). En otro aspecto más, el monómero de olefina puede comprender etileno y el comonómero de
 olefina puede comprender 1-hexeno.

Generalmente, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor para producir un copolímero puede
 ser de 0,01 a 50 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. Según
 40 otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor puede ser de
 0,01 a 40 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro
 aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor puede ser de 0,1 a 35 por ciento en
 peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. Aún, en otro aspecto, la cantidad de
 45 comonómero introducida en una zona de reactor puede ser de 0,5 a 20 por ciento en peso del comonómero basado
 en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto más, el porcentaje en peso del comonómero basado
 en la cantidad total de monómero y comonómero puede estar en un intervalo de 4 a 20 por ciento en peso, o
 alternativamente, de 8 a 15 por ciento en peso.

Aunque no se pretende la vinculación a esta teoría, cuando se usan como reactantes olefinas ramificadas,
 sustituidas, o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de
 50 polimerización. Así, no se esperaría que la o las partes ramificadas /o cíclicas de la olefina eliminadas de alguna
 manera del doble enlace carbono-carbono impidieran la reacción de la manera en la que lo harían los mismos
 sustituyentes en la olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de
 la presente invención, al menos un monómero/reactante puede ser etileno, de manera que las polimerizaciones son
 bien homopolimerización que implica sólo etileno, o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal,
 55 interna, lineal, ramificada, sustituida, o no sustituida diferente. Además, las composiciones de catalizador de esta
 invención pueden usarse en la polimerización de compuestos de diolefina incluyendo, pero no limitado a, 1,3-
 butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Composiciones de catalizador

En algunos aspectos, la presente invención emplea las composiciones de catalizador que contienen componente catalizador I, componente catalizador II, y un soporte activador (uno o más de uno). Estas composiciones de catalizador pueden utilizarse para producir poliolefinas – homopolímeros, copolímeros, y semejantes– para una variedad de aplicaciones de uso final. El componente catalizador I y componente catalizador II se discuten en la presente memoria anteriormente. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición de catalizador puede contener más de un compuesto de metaloceno con puente de componente catalizador I y/o más de un compuesto de metaloceno de componente catalizador II. Además, pueden emplearse compuestos catalíticos adicionales – distintos de los especificados como componente catalizador I o componente catalizador II – en las composiciones de catalizador y/o los procesos de polimerización, siempre que el o los compuestos catalíticos adicionales no resten valor a las ventajas descritas en la presente memoria. Adicionalmente, también puede utilizarse más de un soporte activador.

Los compuestos de metaloceno del componente catalizador I se discuten anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalizador I puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un metaloceno con puente de un único átomo que tiene la fórmula **(A)**. Los compuestos de metaloceno del componente catalizador II también se discuten anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalizador II puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula **(B)** o un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos que tiene dos grupos indenilo.

Generalmente, las composiciones de catalizador de la presente invención comprenden el componente catalizador I, componente catalizador II, y un soporte activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones). Los soportes activadores útiles en la presente invención se describen anteriormente. Opcionalmente, dichas composiciones de catalizador pueden comprender además uno o más de un compuesto o compuestos co-catalizadores (los co-catalizadores adecuados, tales como compuestos de órganoaluminio, también se describen anteriormente). Así, una composición de catalizador de esta invención puede comprender el componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de órganoaluminio. Por ejemplo, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) 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 éstos. Adicionalmente, el compuesto de órganoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) 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 combinaciones de éstos. De acuerdo con esto, una composición de catalizador consistente con aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno basado en circonio o hafnio con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo, y con un sustituyente alquenilo en el grupo de puente y/o en el grupo ciclopentadienilo; un compuesto de metaloceno sin puente basado en circonio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo ciclopentadienilo y un indenilo, o un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos que contiene dos grupos indenilo; alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende el componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de órganoaluminio, en el que esta composición de catalizador carece sustancialmente de aluminóxanos, compuestos de órganoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y/o otros materiales similares; alternativamente, carece sustancialmente de aluminóxanos; alternativamente, carece sustancialmente de compuestos de órganoboro u organoborato; o alternativamente, carece sustancialmente de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición de catalizador tiene actividad de catalizador, que se va a discutir más adelante, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede consistir esencialmente en componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de órganoaluminio, en el que no están presentes otros materiales en la composición de catalizador que incrementarían/disminuirían la actividad de la composición de catalizador más de aproximadamente 10% de la actividad de catalizador de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/co-catalizadores. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende componente catalizador I, componente catalizador II, y un soporte activador puede comprender además un co-catalizador opcional. Los co-catalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no están limitados a, compuestos de aluminóxano, compuestos de órganoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de órganoaluminio, compuestos de órganozinc, compuestos de órgano magnesio, compuestos de órgano litio, y semejantes, o cualquier combinación de éstos; o alternativamente, compuestos de órganoaluminio, compuestos de órganozinc, compuestos de órgano magnesio, compuestos de órgano litio, o cualquier combinación de éstos. Puede estar presente más de un co-catalizador en la composición de catalizador.

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición de catalizador es una composición de catalizador dual que comprende un soporte activador (uno o más de uno), sólo un compuesto de metaloceno componente catalizador I (por ejemplo, sólo un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo con un sustituyente alquenilo), y sólo un compuesto de metaloceno componente catalizador II (por ejemplo, sólo un compuesto de metaloceno sin puente basado en circonio o hafnio o sólo un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos basado en circonio que contiene dos grupos indenilo). En éstos y otros aspectos, la composición de catalizador puede comprender un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones); sólo un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (A); y sólo un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (B).

Esta invención engloba además métodos para preparar estas composiciones de catalizador, tal como, por ejemplo, poner en contacto los componentes de catalizador respectivos en cualquier orden o secuencia.

El componente catalizador I, componente catalizador II, o ambos, pueden precontactarse con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina que se va a polimerizar, y un compuesto de órganoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el o los compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, y el compuesto de órganoaluminio típicamente varía de un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También pueden emplearse tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el proceso de precontacto puede llevarse a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una única etapa, en las que pueden prepararse múltiples mezclas, comprendiendo cada una un conjunto diferente de componentes de catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes catalizadores pueden ponerse en contacto formando una primera mezcla, seguido de poner en contacto la primera mezcla con al menos un otro componente de catalizador formando una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Las múltiples etapas de precontacto pueden llevarse a cabo en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, pueden llevarse a cabo múltiples etapas de precontacto en serie (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de éstas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes de catalizador puede formarse en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente de catalizador adicional puede formarse en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se pone típicamente aguas abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes de catalizador pueden dividirse y usarse en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente de catalizador puede alimentarse en un primer recipiente de precontacto para precontactar con al menos un otro componente de catalizador, mientras el resto del mismo componente de catalizador puede alimentarse en un segundo recipiente de precontacto para precontactar con al menos un otro componente de catalizador, o puede alimentarse directamente en el reactor, o una combinación de éstos. El precontacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezclado agitados, varios dispositivos de mezclado estáticos, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los varios componentes de catalizador (por ejemplo, un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo con un sustituyente alquenilo, un compuesto de metaloceno sin puente basado en circonio o hafnio o un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos con dos grupos indenilo, un soporte activador, un co-catalizador de órganoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras tiene lugar la reacción de polimerización. Alternativamente, cualquiera de dos o más de estos componentes de catalizador pueden precontactarse en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la que el producto precontactado puede alimentarse continuamente en el reactor, o puede ser un proceso por etapas o discontinuo en el que un lote de producto precontactado puede añadirse para preparar una composición de catalizador. Esta etapa de precontacto puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede variar de unos pocos segundos a tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continua puede durar generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua puede durar de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez la mezcla precontactada de componente catalizador I y/o componente catalizador II, el monómero de olefina, y el co-catalizador de órganoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, esta composición (con la adición del soporte activador) puede denominarse la "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada puede permanecer opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el soporte activador varían generalmente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas, pueden incrementar la productividad del polímero comparado con la misma composición de catalizador que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador, de manera que una parte de los componentes de la mezcla precontactada puede inmovilizarse, adsorberse, o depositarse en él. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla postcontactada puede calentarse generalmente hasta una temperatura de entre aproximadamente -17,8°C (0°F) a aproximadamente 65,6°C (150°F), o de aproximadamente 4,4°C (40°F) a aproximadamente 35°C (95°F).

Según un aspecto de esta invención, la relación en peso de componente catalizador I a componente catalizador II generalmente puede estar en un intervalo de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20. En otro aspecto, la relación en peso puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:8, o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:5. Aún, en otro aspecto, la relación en peso puede estar en un intervalo de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:8, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:5, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:4, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5; de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5, de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 1:1,25, o de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1:1,1.

Cuando se usa una etapa de precontacto, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina respecto a los moles totales de metaloceno(s) en la mezcla precontactada puede estar típicamente en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para tener en cuenta aspectos de esta invención en los que se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metaloceno en una etapa de precontacto. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

Generalmente, la relación en peso de compuesto de órganoaluminio a soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.000. Si se emplea más de un compuesto de órganoaluminio y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de órganoaluminio al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuestos de metaloceno (total de componente catalizador I y componente catalizador II) respecto al soporte activador puede estar en un intervalo de 1:1 a 1:1.000.000. Si se emplea más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total del soporte activador. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en un intervalo de 1:5 a 1:100.000, o de 1:10 a 1:10.000. Aún, en otro aspecto, la relación en peso de los compuestos de metaloceno respecto al soporte activador puede estar en un intervalo de 1:20 a 1:1.000.

Las composiciones de catalizador de la presente invención tienen generalmente una actividad de catalizador mayor de aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según requiera el contexto) por gramo de soporte activador por hora (abreviado g/g/hr). En otro aspecto, la actividad de catalizador puede ser mayor de aproximadamente 150, mayor de aproximadamente 250, o mayor de aproximadamente 500 g/g/hr. En otro aspecto más, las composiciones de catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad de catalizador mayor de aproximadamente 550, mayor de aproximadamente 650, o mayor de aproximadamente 750 g/g/hr. Aún, en otro aspecto, la actividad de catalizador puede ser mayor de aproximadamente 1.000 g/g/hr. Estas actividades se miden bajo condiciones de polimerización de suspensión de sólidos usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión del reactor de aproximadamente 390 psig. Generalmente, la presión del reactor se controla en gran medida por la presión del monómero, pero otros contribuyentes a la presión del reactor pueden incluir hidrógeno (si se usa hidrógeno), vapor de isobutano, y gas o vapor de comonómero (si se usa comonómero). Además, dichas actividades de catalizador pueden conseguirse cuando la composición de catalizador contiene un co-catalizador, tal como un compuesto de órganoaluminio (por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio). Adicionalmente, en algunos aspectos, el soporte activador puede comprender alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada, aunque no se limita a éstas.

Como se ha discutido anteriormente, cualquier combinación de componente catalizador I, componente catalizador II, el soporte activador, el compuesto de órganoaluminio, y el monómero de olefina, puede precontactarse en algunos aspectos de esta invención. Cuando ocurre cualquier precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina que se va a polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes de catalizador durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla precontactada puede usarse en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, pueden usarse uno o más compuestos de metaloceno, el compuesto de órganoaluminio, y 1-hexeno en una etapa de precontacto durante un primer periodo de tiempo, y esta mezcla precontactada puede ponerse en contacto con el soporte activador para formar una mezcla postcontactada que puede ponerse en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del o de los compuestos

de metaloceno, el monómero olefínico, el soporte activador, y el compuesto de órganoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Puede dejarse la mezcla postcontactada opcionalmente permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualesquiera componentes remanentes de catalizador puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

Procesos de polimerización

Las composiciones de catalizador de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y semejantes. Uno de dichos procesos para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina (uno o más) bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición de catalizador puede comprender componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un co-catalizador opcional. Los componentes catalizador I y II se discuten anteriormente. Por ejemplo, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de un único átomo que tiene la (A), y el componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula (B) o un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos que tiene dos grupos indenilo.

Según un aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende componente catalizador I, componente catalizador II, y un soporte activador. Los soportes activadores útiles en los procesos de polimerización de la presente invención se describen anteriormente. La composición de catalizador, opcionalmente, puede comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de órganoaluminio (u otro co-catalizador adecuado). Así, un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador puede emplear una composición de catalizador que comprende componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de órganoaluminio. En algunos aspectos, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) 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 éstos. En algunos aspectos, el compuesto de órganoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) 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 combinaciones de éstos.

Según otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un co-catalizador opcional, en el que el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto órganoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de éstos. Por lo tanto, aspectos de esta invención están dirigidos a un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador, comprendiendo los procesos poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina (uno o más) bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, y la composición de catalizador puede comprender componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de aluminóxano; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto iónico ionizante; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de órganoaluminio; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de organocinc; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de organomagnesio; o alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de organolitio. Además, puede emplearse más de un co-catalizador, por ejemplo, un compuesto de órganoaluminio y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de órganoaluminio y un compuesto iónico ionizante.

Según otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende sólo un compuesto de metaloceno con puente componente catalizador I, sólo un compuesto de metaloceno sin puente componente catalizador II, un soporte activador, y un compuesto de órganoaluminio.

Las composiciones de catalizador de la presente invención se pretenden para cualquier método de polimerización de olefinas usando varios tipos de reactores de polimerización. Tal y como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefina (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden referirse como un reactor discontinuo, reactor de suspensión de sólidos, reactor en fase gas, reactor en disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, o

combinaciones de éstos. Las condiciones de polimerización adecuadas se usan para los varios tipos de reactor. Los reactores en fase gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales de múltiples etapas. Los reactores de suspensión de sólidos 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 discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir reciclado directo parcial o completo del monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado, y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los demás reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores posteriores para polimerización continuada. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, múltiples reactores de bucles, múltiples reactores de fase gas, una combinación de reactores de bucle y de fase gas, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o de fase gas. Los múltiples reactores pueden operarse en serie, en paralelo, o ambas.

Según un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de sólidos de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador, y comonómero pueden alimentarse continuamente en un reactor de bucle en el que ocurre la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede someterse a expansión instantánea del vapor para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación incluyendo pero no limitado a, expansión instantánea del vapor que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica bien en un ciclón o hidrociclón, o separación por centrifugación.

Un proceso de polimerización de suspensión de sólidos típico (también conocido como el proceso en forma de partícula) se describe, por ejemplo, en las Patentes U.S. 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 la polimerización de suspensión de sólidos incluyen, pero no están limitados a, el monómero que está siendo polimerizado e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, 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 a granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente U.S. No. 5.455.314.

Según otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gas. Dichos sistemas pueden empelar una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede tomarse del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. De forma simultánea, el producto polímero puede tomarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gas pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gas con múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización de fase gas independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gas se describe en las Patentes U.S. Nos. 5.352.749, 4.588.790, y 5.436.304.

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

Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de disolución en el que el monómero/comonómero se ponen en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero pueden ponerse en la fase vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de

polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

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

10 Las condiciones de polimerización que se controlan para eficiencia y para proporcionar propiedades deseadas del polímero pueden incluir temperatura, presión, y las concentraciones de varios reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, peso molecular del polímero, y 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, esto incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, o de 60°C a 120°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactores, tal como procesos de suspensión de sólidos, la temperatura de polimerización generalmente puede encontrarse en un intervalo de 60°C a 100 °C, de 65°C a 90°C, o de 60°C a 85°C.

20 Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menos de 1.000 psig (6,9 MPa). La presión para la polimerización en fase de gas es habitualmente a aproximadamente 200 a 500 psig (1,4 MPa a 3,4 MPa). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se opera generalmente a aproximadamente 20.000 a 75.000 psig (138 a 517 MPa). Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que ocurre generalmente a temperaturas y presiones mayores. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

25 Los aspectos de esta invención están dirigidos a procesos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina (por ejemplo, copolímero de etileno) producido por el proceso puede contener un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular, y el polímero de olefina puede tener, por ejemplo, una densidad de menos de aproximadamente 0,930 g/cm³, y/o una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 50, y/o un HLMI en un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 50 g/10 min, y/o menos de aproximadamente 0,008 LCB por 1.000 átomos de carbono totales.

30 Los aspectos de esta invención también están dirigidos a procesos de polimerización de olefinas realizados en ausencia de hidrógeno añadido. Un proceso de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición de catalizador puede comprender componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un co-catalizador opcional, en el que el proceso de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Como reconocerá un experto en la técnica, puede generarse hidrógeno in-situ por composiciones de catalizador de metaloceno en varios procesos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición específica de catalizador y compuesto o compuestos de metaloceno empleados, el tipo de proceso de polimerización usado, las condiciones de la reacción de polimerización utilizadas, y así sucesivamente.

35 En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el proceso de polimerización en presencia de una determinada cantidad de hidrógeno añadido. De acuerdo con esto, un proceso de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición de catalizador comprende componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador, y un co-catalizador opcional, en el que el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido. Por ejemplo, la relación de hidrógeno al monómero de olefina en el proceso de polimerización puede controlarse, frecuentemente por la relación de alimentación de hidrógeno al monómero de olefina que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido a monómero de olefina en el proceso puede controlarse en una relación en peso que se encuentra en un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1.500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 ppm, o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

40 En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o reactante de hidrógeno a monómero de olefina puede mantenerse sustancialmente constante durante la operación de polimerización para un grado de polímero particular. Esto es, la relación hidrógeno:monómero de olefina puede seleccionarse a una relación particular en un intervalo de aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 1.000 ppm o así, y mantenerse a la relación en

aproximadamente +/- 25% durante la operación de polimerización. Por ejemplo, si la relación diana es 100 ppm, entonces el mantener la relación hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante conllevará mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, y generalmente es, sustancialmente constante a lo largo de la operación de polimerización para un grado de polímero particular.

Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que el monómero, comonómero (o comonómeros), y/o hidrógeno pueden pulsarse periódicamente en el reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la Patente U.S. No. 5.739.220 y Publicación de patente U.S. No. 2004/0059070.

La concentración de los reactantes que entran en el reactor de polimerización puede controlarse para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina de polímero y el método para formar ese producto puede determinar finalmente las propiedades y atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, deformación a tensión constante, esfuerzo de relajación, y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena larga, y medidas reológicas.

Esta invención también está dirigida a, y engloba, los polímeros producidos por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

Polímeros y artículos

Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse por varias técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan más adelante. Por ejemplo, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno. En aspectos particulares de esta invención, el polímero de olefina es un copolímero de etileno/1-hexeno.

Los copolímeros de etileno producidos según algunos aspectos de esta invención pueden tener generalmente un índice de fusión de carga alto (HLMI) de aproximadamente 3 a aproximadamente 100 g/10 min. Los HLMI en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 75 g/10 min, de aproximadamente 4 a aproximadamente 50 g/10 min, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 35 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un HLMI en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 75, de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, de aproximadamente 7 a aproximadamente 50, de aproximadamente 5 a aproximadamente 35, de aproximadamente 7 a aproximadamente 35, de aproximadamente 10 a aproximadamente 35, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 g/10 min.

Los copolímeros de etileno producidos según esta invención pueden tener una relación de HLMI/MI de más de aproximadamente 25; alternativamente, más de aproximadamente 30; alternativamente, más de aproximadamente 50; alternativamente, más de aproximadamente 75; alternativamente, más de aproximadamente 100; alternativamente, más de aproximadamente 150; o alternativamente, más de aproximadamente 200. Los intervalos adecuados para HLMI/MI pueden incluir, pero no están limitados a, de aproximadamente 30 a aproximadamente 350, de aproximadamente 30 a aproximadamente 300, de aproximadamente 40 a aproximadamente 350, de aproximadamente 50 a aproximadamente 300, de aproximadamente 70 a aproximadamente 250, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 200, y semejantes.

Las densidades de los copolímeros basados en etileno producidos usando los sistemas de catalizador y procesos descritos en la presente memoria son frecuentemente menores de aproximadamente 0,930 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un copolímero de etileno puede ser menor de aproximadamente 0,925, menor de aproximadamente 0,920, o menor de aproximadamente 0,915 g/cm³. Aún, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,870 a aproximadamente 0,930 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,895 a aproximadamente 0,930 g/cm³, de aproximadamente 0,905 a aproximadamente 0,925 g/cm³, o de aproximadamente 0,910 a aproximadamente 0,922 g/cm³.

Los copolímeros de etileno consistentes con varios aspectos de la presente invención pueden tener generalmente una distribución amplia de pesos moleculares, y frecuentemente con pesos moleculares promedio en peso (Mw) mayores de aproximadamente 100.000 g/mol, mayores de aproximadamente 150.000 g/mol, o mayores de aproximadamente 200.000 g/mol. Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) típicos de estos polímeros pueden estar, por ejemplo, en un intervalo de 100.000 a aproximadamente 600.000 g/mol, de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 600.000 g/mol, de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, o de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 450.000 g/mol. Asimismo, los intervalos no limitativos adecuados del peso molecular promedio en número (Mn) pueden incluir de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 35.000 g/mol, de aproximadamente 8.000 a

aproximadamente 30.000 g/mol, de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 28.000 g/mol, de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 25.000 g/mol, o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 25.000 g/mol.

5 La relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersidad, para los polímeros de esta invención puede estar frecuentemente en un intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 60. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 50, de aproximadamente 8 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 35. En otros aspectos, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 30, de aproximadamente 12 a aproximadamente 25, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 25. En éstos y otros aspectos, el polímero de olefina puede tener una distribución de pesos moleculares bimodal. La relación de Mz/Mw para los polímeros de esta invención puede variar frecuentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 15. Por ejemplo, la relación Mz/Mw puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 12, de aproximadamente 4 a aproximadamente 12, de aproximadamente 4 a aproximadamente 10, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 9.

15 Generalmente, los polímeros de etileno producidos en aspectos de la presente invención tienen niveles bajos de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 átomos de carbono totales, pero mayor de cero. En algunos aspectos, el número de LCB por 1.000 átomos de carbono totales puede ser menos de aproximadamente 0,008, menos de aproximadamente 0,006, menos de aproximadamente 0,005, o menos de aproximadamente 0,003 LCB por 1.000 átomos de carbono totales.

20 Los copolímeros de etileno producidos usando los procesos de polimerización y sistemas de catalizador descritos anteriormente pueden tener, en algunos aspectos, una distribución de comonomero inversa, es decir, un contenido de ramificación de cadena corta que se incrementa al incrementarse el peso molecular, por ejemplo, los componentes de mayor peso molecular del polímero generalmente tienen un mayor incorporación de comonomero que los componentes de menor peso molecular. Típicamente, hay una incorporación de comonomero creciente con peso molecular creciente. Por ejemplo, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1.000 átomos de carbono totales puede ser mayor a Mw que a Mn. En un aspecto, la relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1.000 átomos de carbono totales del polímero a Mw respecto al número de SCB por 1.000 átomos de carbono totales del polímero a Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 5:1, o alternativamente, en un intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 4:1.

30 Como se describe en la presente memoria, los polímeros de peso molecular amplio pueden tener un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular. En algunos aspectos, la relación del Mw del componente de mayor peso molecular respecto al Mw del componente de menor peso molecular puede estar en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 60:1, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 50:1. En otro aspecto, esta relación puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 50:1, de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 50:1, de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 45:1, o de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 40:1.

35 Los copolímeros de esta invención pueden caracterizarse adicionalmente en que la relación de Mw/Mn del componente de mayor peso molecular y/o la relación de Mw/Mn del componente de menor peso molecular puede ser menor de aproximadamente 5; alternativamente, menor de aproximadamente 4; alternativamente, menor de aproximadamente 3,5; o alternativamente, menor de aproximadamente 3. Asimismo, la relación de Mz/Mw del componente de mayor peso molecular y/o la relación de Mz/Mw del componente de menor peso molecular puede ser menor de aproximadamente 4, menor de aproximadamente 3, menor de aproximadamente 2,5, o menor de aproximadamente 2.

45 En algunos aspectos, el componente catalizador I puede incorporar comonomero más eficientemente que el componente catalizador II. De acuerdo con esto, la relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1.000 átomos de carbono totales del componente de mayor peso molecular respecto al número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1.000 átomos de carbono totales del componente de menor peso molecular puede ser mayor de aproximadamente 1,1:1, y en algunos aspectos, mayor de aproximadamente 1,5:1, o en un intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 6:1, y semejantes.

50 Como con el polímero global, el componente de mayor peso molecular puede tener niveles bajos de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 átomos de carbono totales, menos de aproximadamente 0,008, menos de aproximadamente 0,006, menos de aproximadamente 0,005, o menos de aproximadamente 0,003 LCB por 1.000 átomos de carbono totales.

55 Un ejemplo ilustrativo y no limitativo de un copolímero de etileno de la presente invención puede tener un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular, y el copolímero puede caracterizarse por una densidad de menos de aproximadamente 0,930 g/cm³, una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 50, un HLMI en un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 50 g/10 min, y menos de aproximadamente 0,008 LCB por 1.000 átomos de carbono totales.

Otro ejemplo ilustrativo y no limitativo de un copolímero de etileno de la presente invención puede tener un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular, y el copolímero puede

caracterizarse por una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,895 a aproximadamente 0,930 g/cm³, una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 35, un HLMI en un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 50 g/10 min, menos de aproximadamente 0,008 LCB por 1.000 átomos de carbono totales, y una distribución de comonomero inversa.

5 Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y así sucesivamente, pueden formarse en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no están limitados a, una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o contenedor de envase de alimentos, un artículo de servicio de alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete. Pueden emplearse varios procesos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitativos de estos procesos incluyen moldear por inyección, moldear por soplado, moldear rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformado. Adicionalmente, se añaden frecuentemente aditivos y modificadores a estos polímeros con el fin de proporcionar un procesamiento del polímero beneficioso o atributos de producto de uso final. Dichos procesos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, Número de med. noviembre 1995, Vol. 72, No. 12; y *Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992; cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonomero de olefina (uno o más) bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición de catalizador puede comprender componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, y un co-catalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de formado puede comprender mezclado, procesamiento por fusión, extrusión, moldeado, o termoformado, y semejantes, incluyendo combinaciones de éstos.

En algunos aspectos, el artículo producido a partir de y/o que comprende el polímero de etileno de esta invención es un producto de película. En dichos aspectos, la película puede tener una resistencia al impacto por dardo de más de aproximadamente 250 g/mil, una resistencia al impacto por dardo en un intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 2.000 g/mil, o una resistencia al impacto por dardo en un intervalo de aproximadamente 450 a aproximadamente 1.500 g/mil. Adicionalmente o alternativamente, la película puede tener una resistencia al desgarre en MD Elmendorf de más de 100 g/mil, una resistencia al desgarre en MD Elmendorf en un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 750 g/mil, o una resistencia al desgarre en MD Elmendorf en un intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 500 g/mil. Adicionalmente o alternativamente, la película puede tener una resistencia al desgarre en TD Elmendorf de más de aproximadamente 600 g/mil, una resistencia al desgarre en TD Elmendorf en un intervalo de aproximadamente 650 a aproximadamente 2000 g/mil, o una resistencia al desgarre en TD Elmendorf en un intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 1.500 g/mil.

Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos siguientes, que no debe considerarse de ninguna manera que imponen limitaciones al alcance de esta invención. Varios otros aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalentes de éstos, después de leer la descripción en la presente memoria, pueden sugerirse a sí mismos a un experto en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos. El índice de fusión de carga alto (HLMI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente según ASTM D1505 y ASTM D4703.

Los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, una Empresa Agilent) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) operando a 145°C. La velocidad de flujo de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se ajustó a 1 mL/min, y las concentraciones de disolución de polímero estuvieron en el intervalo de 1,0-1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de la muestra se llevó a cabo a 150°C durante nominalmente 4 hr con agitación ocasional y suave, antes de que las disoluciones se transfirieran a viales de muestra para inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 200 µL. Se usó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares usando una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemicals Company, MARLEX® BHB5003, como el estándar amplio. La tabla integral del estándar amplio se pre-determinó en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso, Mz es el peso molecular promedio z, y Mp es el peso molecular máximo.

Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron como sigue. Las mediciones de cizalla oscilatoria de baja amplitud (10%) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. usando geometría de placas paralelas. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190°C. Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a frecuencia (ω) se ajustaron en una curva usando el modelo empírico de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) modificado para obtener la viscosidad de cizalla cero – η_0 , tiempo de relajación viscosa característico – τ_η , y el parámetro de amplitud– a . El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como sigue.

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

en el que: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad compleja de cizalla;

η_0 = viscosidad de cizalla cero;

10 τ_η = tiempo de relajación viscosa (Tau(η));

a = parámetro “de amplitud” (parámetro CY- a);

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

ω = frecuencia angular de la deformación de cizalla oscilatoria.

15 Los detalles de la significancia e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados puede encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

20 Las ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 átomos de carbono totales se calcularon usando el método de Janzen y Colby (*J. Mol. Struct.*, 485/486, 569-584 (1999)), a partir de valores de viscosidad de cizalla cero, η_0 (determinados a partir del modelo de Carreau-Yasuda, descrito en la presente memoria anteriormente), y los valores medidos de Mw obtenidos usando un detector de dispersión de luz multiángulo Dawn EOS (Wyatt). Véanse también Patente U.S. No. 8.114.946; J. Phys. Chem. 1980, 84, 649; y Y. Yu, D. C. Rohlfing, G. R Hawley, y P. J. DesLauriers, *Polymer Preprints*, 44, 49-50 (2003).

25 El contenido de ramificaciones de cadena corta (SCB) y distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) a lo largo de la distribución de pesos moleculares se determinaron mediante un sistema GPC con detector IR5 (IR5-GPC), en el que el sistema GPC fue un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa Agilent) equipado con tres columnas Styragel HMW-6E (Waters, MA) para la separación de polímero. Se conectó un detector con enfriamiento termoeléctrico IR5 MCT (IR5) (Polymer Char, España) a las columnas GPC mediante una línea de transferencia caliente. Los datos cromatográficos se obtuvieron a partir de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica va desde el puerto de salida analógico a un digitalizador antes de conectar al ordenador “A” para las determinaciones de pesos moleculares mediante el software Cirrus (Polymer Labs, ahora una empresa Agilent) y el método de calibración integral usando una resina amplia MWD HDPE Marlex™ BHB5003 (Chevron Phillips Chemical) como el estándar de peso molecular amplio. Las señales digitales, por otra parte, van a través de un cable USB directamente al ordenador “B” en el que se recogen por un software de recogida de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se ajustaron como sigue: temperatura del horno de columna de 145°C; velocidad de flujo de 1 mL/min; volumen de inyección de 0,4 mL; y concentración de polímero de aproximadamente 2 mg/mL, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas tanto para la línea de transferencia caliente como la celda de muestra del detector IR5 se ajustaron a 150°C, mientras la temperatura de la electrónica del detector IR5 se ajustó a 60°C. El contenido de las ramificaciones de cadena corta se determinó mediante un método propio usando la relación de intensidad de CH₃ (I_{CH_3}) respecto a CH₂ (I_{CH_2}) acoplado con una curva de calibración. La curva de calibración fue un gráfico del contenido de SCB (x_{SCB}) como una función de la relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} . Para obtener una curva de calibración, se usó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) de nivel de SCB que varió de cero a aproximadamente 32 SCB/1.000 carbonos totales (estándares de SCB). Todos estos estándares de SCB tienen niveles de SCB conocidos y perfiles planos de SCBD pre-determinados separadamente por métodos de RMN y fraccionamiento con gradiente de disolvente acoplado con RMN (SGF-RMN). Usando curvas de calibración de SCB así establecidas, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta a lo largo de la distribución de pesos moleculares para resinas fraccionadas por el sistema IR5-GPC bajo exactamente las mismas condiciones cromatográficas que las de los estándares de SCB. Una relación entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en distribución de SCB como una función de MWD usando una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} frente a contenido de SCB) y curva de calibración de MW (es decir, peso molecular frente a tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} y el tiempo de elución en contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

Las polimerizaciones en planta piloto se llevaron a cabo en un reactor de bucle de suspensión de sólidos de 87 litros (23 galones) a una velocidad de producción de aproximadamente 11,3 kg (25 libras) de polímero por hora. Las operaciones de polimerización se llevaron a cabo bajo condiciones de proceso de forma de partícula continua en un reactor de bucle (también conocido como proceso de suspensión de sólidos) poniendo en contacto una disolución de metaloceno dual en isobutano, una disolución de órganoaluminio, y un soporte activador en un autoclave agitado de 1 L con salida continua al reactor de bucle. Las disoluciones de órganoaluminio y de metaloceno dual se alimentaron como corrientes separadas en una conexión en T aguas arriba del autoclave donde se pusieron en contacto entre sí. El soporte activador se purga con isobutano en una conexión en T entre la conexión en T mencionada anteriormente y el autoclave, poniendo en contacto la mezcla de órganoaluminio/metaloceno justo antes de entrar en el autoclave. La purga de isobutano usado para transportar el soporte activador en el autoclave se ajustó a una velocidad que resultaría en un tiempo de residencia de aproximadamente 25 minutos en el autoclave. El flujo total desde el autoclave entró entonces en el reactor de bucle.

El etileno usado fue etileno de grado de polimerización que se purificó a través de una columna de alúmina (activada a 250°C en nitrógeno). El 1-hexeno fue 1-hexeno de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company) que se purificó por purga con nitrógeno y almacenamiento sobre tamiz molecular 13-X activado a 250°C (482° F) en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle lleno de líquido, de 15,2 cm de diámetro, que tenía un volumen de 87 litros (23 galones). Se usó isobutano líquido como el diluyente. Se añadió hidrógeno para regular el peso molecular y/o HLMI del producto polímero. El isobutano fue isobutano de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company) que se purificó adicionalmente por destilación y posteriormente se pasó a través de una columna de alúmina (activada a 250°C en nitrógeno).

Las condiciones del reactor incluyeron una presión de alrededor de 580 psi (4 MPa), y una temperatura que se varió de aproximadamente 70°C (158°F) a aproximadamente 100°C (212°F) como se indica en los ejemplos. También, el reactor se operó para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1,25 hr. Las concentraciones de metaloceno en el reactor estuvieron en un intervalo de aproximadamente 1 a 2 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se eliminó del reactor a la velocidad de aproximadamente 11,3 kg/hr (25 lb/hr) y se recuperó en una cámara de expansión súbita. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80°C.

También se usó cocatalizador tri-isobutilaluminio (TIBA, obtenido de Akzo Corporation). El cocatalizador se obtuvo como una disolución uno molar en heptano, pero se diluyó adicionalmente hasta 1 por ciento en peso. El cocatalizador se añadió en una concentración en un intervalo de aproximadamente 50 a 60 partes por millón del diluyente en el reactor de polimerización. Para prevenir la acumulación estática del reactor, se añadió, según fue necesario, una pequeña cantidad (menos de 5 ppm, en peso, de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como "Stadis 450".

El metaloceno A, dicloruro de fenil-3-butenilmetiliden(eta⁵-ciclopentadienil)(eta⁵-9,2-7-di-terc-butilfluorenil)circonio, se preparó como se describe en la Patente U.S. No. 7.312.283. El metaloceno B, dicloruro de bis(indenil)circonio, se adquirió en Witco (Eurecene 5032). El metaloceno C, dicloruro de difenilmetiliden{η⁵-[3-(penten-4-il)ciclopentadien-1-iliden]} [η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]hafnio, se sintetizó como se reporta en la Patente U.S. No. 7.732.542. El metaloceno D, dicloruro de [η⁵-1-(propen-2-il)indenil][η⁵-n-butilciclopentadienil] circonio, se sintetizó como se reporta en la Patente U.S. No. 7.732.542. El metaloceno E fue dicloruro de rac-etileno-bis(indenil) circonio, y el metaloceno F fue dicloruro de difenilmetiliden{η⁵-[3-(penten-4-il)ciclopentadien-1-iliden]} [η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)] circonio.

La alúmina A, de W.R. Grace Company, se impregnó hasta un estado mojado incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, la alúmina tenía un área superficial de aproximadamente 330 m²/gramo y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 mL/g. La cantidad de sulfato de amonio usada fue igual al 20% de la cantidad de partida de alúmina. El volumen de agua usado para disolver el sulfato de amonio se calculó a partir del volumen de poro total de la muestra de partida (por ejemplo, 2,6 mL de agua para cada gramo de alúmina que se va a tratar). Así, se empleó una disolución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por mL de agua. La alúmina sulfatada húmeda resultante se secó en un horno de vacío toda la noche a 120°C., y después se tamizó a través de un tamiz de malla 35. Finalmente, el material se activó en una corriente fluidizante de aire seco a 550°C durante 8 horas. La alúmina sulfatada resultante se almacenó bajo nitrógeno.

Las alúminas recubiertas con sílice fluoradas se prepararon como sigue. La alúmina A se calcinó en primer lugar en aire seco a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, y después se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol hasta el 25% en peso de SiO₂. Después de secar, la alúmina recubierta con sílice se calcinó a 600°C durante 3 horas. La alúmina recubierta con sílice fluorada (7% en peso F) se preparó impregnando la alúmina recubierta con sílice calcinada con una disolución de bifluoruro de amonio en metanol, secando, y después calcinando durante 3 horas a 600°C (a no ser que se indique otra cosa) en aire seco. Posteriormente, la alúmina recubierta con sílice fluorada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Algunas de las muestras de la película soplada se prepararon en una línea de película soplada a escala de laboratorio usando condiciones típicas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) como sigue: 100 mm

- (4 pulgadas) de diámetro de boquilla, 1,5 mm (0,060 pulgadas) de abertura de boquilla, 37,5 mm (1,5 pulgadas) de diámetro de extrusor de un tornillo ajustado con un tornillo de barrera con una sección de mezclador Maddock al final (L/D=24, relación de compresión 2,2:1), aproximadamente 27 kg/hr (60 lb/hr) velocidad de salida, relación de soplado (BUR) 2,5:1, burbuja "en bolsillo" con una "altura de línea de enfriamiento" (FLH) de aproximadamente 28 cm (11 pulgadas), temperaturas de ajuste de cilindro y boquilla 190°C (375°F), y película de 25 micrómetros (1 mil) y película de 75 micrómetros (3 mil). El enfriamiento se consiguió con un anillo de aire de doble labio usando aire ambiente (laboratorio) a aproximadamente 25°C (75-80°F). Estas condiciones particulares de procesamiento se eligieron porque las propiedades de la película así obtenida son típicamente representativas de las obtenidas a partir de condiciones de soplado de película a escala comercial mayor.
- Se prepararon otras muestras de película soplada en la misma línea de película, pero bajo condiciones de polietileno de alta densidad (HDPE). Típicamente, el copolímero se sopló en una película de 1 mil en un boquilla de 5 cm (2 pulgadas), con una abertura de boquilla de 35-mil, a temperaturas de ajuste de cilindro/boquilla de 205°C/220°C, a una velocidad de 28-30 lb/hr, con una relación de soplado 4:1, y una altura de línea de enfriamiento de 35,6 cm (14 pulgadas).
- La resistencia al impacto por dardo se midió según ASTM D-1709 (método A). Las resistencias de desgarre en la dirección de la máquina (MD) y transversales (TD) Elmendorf se midieron en un probador de desgarre de Testing Machines Inc. (Modelo 83-11-00) según ASTM D-1922. La opacidad de la película se determinó según ASTM D1003, el coeficiente de fricción (COF) película a película se determinó según ASTM D1894, las propiedades de contracción de la película se determinaron según ASTM D2732, y el impacto de Spencer se determinó según ASTM D3420.

Ejemplos 1-7

En el Ejemplo 1, se produjo polímero bimodal en el reactor descrito anteriormente usando una disolución que contenía dos metallocenos en las cantidades siguientes: el primer (que produce mayor peso molecular) componente fue metalloceno A al 45%, y el segundo (que produce menor peso molecular) componente fue metalloceno B al 55%. La concentración total de metalloceno en el reactor fue 1,2 ppm, y el soporte activador (alúmina tratada con sulfato, descrito anteriormente) se alimentó en el reactor a la velocidad de aproximadamente 0,11 kg (0,25 lb) por hora, para conseguir un rendimiento de aproximadamente 907 kg (2.000 lb) de polímero por 453 g (1 lb) de alúmina. Se alimentó triisobutilaluminio en el reactor para mantener una concentración de 50 ppm en el isobutano. Se añadió 1-hexeno al reactor para mantener una concentración de aproximadamente 0,6% en peso del diluyente isobutano. Se añadió etileno para mantener una concentración de 15% en moles. Se añadieron aproximadamente 2,05 g (4,5 mlb) de hidrógeno para ajustar el HLMI promedio a 10,3 g/10 min. La temperatura del reactor se ajustó a 99°C, y la concentración del polímero en el reactor se ajustó a 20-30% en peso. Se prepararon aproximadamente 68 kg (150 lb) de polímero bajo estas condiciones, que tenía un HLMI promedio de 10,3 g/10 min y una densidad promedio de 0,9502 g/cm³. La relación HLMI/MI fue 56, el Mw (peso molecular promedio en peso) fue 190 kg/mol, la polidispersidad (Mw/Mn) fue 15,3, y el polímero global tenía 2,5 ramificaciones de cadena larga por millón de carbonos según el método de Janzen-Colby.

A partir del análisis de las curvas de GPC bimodales, se estimó que el componente de menor peso molecular tenía un Mw de 31 kg/mol, mientras se estimó que el componente de mayor peso molecular tenía un Mw de 840 kg/mol. Así, el componente de mayor peso molecular tenía un Mw que era 27 veces mayor que el del componente de menor peso molecular.

Cuando se operó separadamente, el metalloceno A produjo un polímero que tenía un Mw de aproximadamente 220 kg/mol, una polidispersidad de 2,7, un Mz/Mw de 1,9, y 2,3 ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de carbono totales. El polímero preparado con metalloceno A, cuando se operó solo bajo las condiciones descritas anteriormente y se analizó por FTIR, contenía 1,8 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, mientras el metalloceno B generó 0,5 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, proporcionando así una relación de $1,8/0,5 = 3,6$ (es decir, más ramificaciones en el componente de mayor peso molecular que en el componente de menor peso molecular).

En el Ejemplo Constructivo 2, el polímero puede producirse sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto como sigue. La temperatura del reactor se ajusta a 80°C, la alimentación de 1-hexeno se incrementa hasta igualar el 4,5% en peso del diluyente isobutano, y se añaden 1,86 g (4,1 mlb) de hidrógeno para ajustar el HLMI promedio a 8,8. La densidad promedio puede ser 0,9271 g/cm³, la relación HLMI/MI puede ser 75, el Mw puede ser 205 kg/mol, y la polidispersidad puede ser 16,2. El polímero global puede tener 1,5 ramificaciones de cadena larga por millón de carbonos según el método de Janzen-Colby.

Puede realizarse el análisis de GPC del polímero, y el componente de menor peso molecular puede tener un Mw estimado de 36 kg/mol, mientras el componente de mayor peso molecular puede tener un Mw estimado de 745 kg/mol. Así, el Mw del componente de mayor peso molecular puede ser 21 veces mayor que el del Mw del componente de menor peso molecular.

Cuando se opera separadamente, el metalloceno A puede producir un polímero que tiene un Mw de aproximadamente 201 kg/mol, una polidispersidad de 2,7, un Mz/Mw de 1,8, y 1,8 ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de carbono totales. El polímero preparado con el metalloceno A, cuando se opera solo bajo las

condiciones descritas anteriormente y se analiza por FTIR, puede contener 13,3 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, mientras el metaloceno B puede generar 3,6 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, proporcionando una relación de $13,3/3,6 = 3,7$ (es decir, se esperan más ramificaciones en el componente de mayor peso molecular que en el componente de menor peso molecular). Usando análisis SEC-FTIR, puede medirse la distribución de ramificaciones de cadena corta para el polímero del Ejemplo Constructivo 2, y los resultados esperados se muestran en la **FIG. 1** como una función del peso molecular.

El polímero bimodal del Ejemplo 1 se sopló en película bajo las condiciones de alta densidad (HD) descritas anteriormente y después de nuevo bajo las condiciones de baja densidad lineales (LL) descritas anteriormente. La película se produjo con un grosor de 1-mil y se ensayó para resistencia al impacto y al desgarre. Las propiedades del polímero y la película del Ejemplo 1 se muestran en la **Tabla I** y **Tabla II**, respectivamente. Las propiedades del polímero proyectadas del Ejemplo Constructivo 2 se muestran en la **Tabla I**, mientras las propiedades de la película proyectadas/estimadas del Ejemplo Constructivo 2 se muestran en la **Tabl II**. El Ejemplo 3 fue una resina de película de alto peso molecular disponible comercialmente de Equistar Corporation (L5005). El Ejemplo 4 fue una resina de película LLDPE monomodal amplia disponible comercialmente de Chevron-Phillips Chemical Company LP (TR257). La menor densidad del Ejemplo Constructivo 2 se espera que mejore en gran medida las propiedades mecánicas.

En el Ejemplo 5, se produjo polímero bimodal sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1. Para el Ejemplo 5, se alimentó una disolución que contenía dos metalocenos en el reactor en las cantidades siguientes: el primer (que produce mayor peso molecular) componente fue metaloceno C al 57%, y el segundo (que produce menor peso molecular) componente fue metaloceno D al 43%. La concentración total de metaloceno en el reactor fue 1,6 ppm, y el soporte activador (alúmina tratada con sulfato, descrito anteriormente) se alimentó en el reactor a la velocidad de aproximadamente 0,11 kg (0,25 lb) por hora, para conseguir un rendimiento de aproximadamente 907 kg (2.000 lb) de polímero por 453 g (1lb) de alúmina. Se alimentó triisobutilaluminio en el reactor para mantener una concentración de 55 ppm en el isobutano. Se añadió 1-hexeno al reactor para mantener una concentración de aproximadamente 0,5% en peso del diluyente isobutano. Se añadió etileno para mantener una concentración de 15% en moles. Se añadieron aproximadamente 2,05 g (4,5 mlb) de hidrógeno para ajustar el HLMI promedio a 9,5 g/10 min. La temperatura del reactor se ajustó a 100°C, y la concentración de polímero en el reactor se ajustó a 28% en peso. Se prepararon aproximadamente 113,4 kg (250 lb) de polímero bajo estas condiciones, que tenía un HLMI promedio de 9,5 g/10 min y una densidad promedio de 0,9511 g/cm³. La relación HLMI/MI fue 185, el Mw (peso molecular promedio en peso) fue 240 kg/mol, la polidispersidad (Mw/Mn) fue 22,4, y el polímero global tenía 1,5 ramificaciones de cadena larga por millón de carbonos según el método de Janzen-Colby.

A partir del análisis de las curvas de GPC bimodales, se estimó que el componente de menor peso molecular tenía un Mw de 26 kg/mol, mientras se estimó que el componente de mayor peso molecular tenía un Mw de 1.200 kg/mol. Así, el componente de mayor peso molecular tenía un Mw que era 46 veces mayor que el del componente de menor peso molecular.

Cuando se operó separadamente, el metaloceno C produjo un polímero que tenía un Mw de aproximadamente 190 kg/mol, una polidispersidad de 2,8, un Mz/Mw de 1,8, y 1,5 ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de carbono totales. El polímero preparado con metaloceno C, cuando se operó solo bajo las condiciones descritas anteriormente y se analizó por FTIR, contenía 2 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, mientras el metaloceno D generó 0,4 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, proporcionando así una relación de $2/0,4 = 5$ (es decir, más ramificaciones en el componente de mayor peso molecular que en el componente de menor peso molecular).

En el Ejemplo Constructivo 6, el polímero puede producirse sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto como sigue. La temperatura del reactor se ajusta a 80°C, la alimentación de 1-hexeno se incrementa hasta igual al 5% en peso del diluyente isobutano, y se añaden 1,77 g (3,9 mlb) de hidrógeno para ajustar el HLMI promedio a 9,6 g/10 min. La densidad promedio puede ser aproximadamente 0,9243 g/cm³, la relación HLMI/MI puede ser 210, el Mw puede ser 253 kg/mol, y la polidispersidad puede ser 26,1. El polímero global puede tener 0,7 ramificaciones de cadena larga por millón de carbonos según el método de Janzen-Colby.

Puede realizarse el análisis de GPC del polímero, y el componente de menor peso molecular puede tener un Mw estimado de 24 kg/mol, mientras el componente de mayor peso molecular puede tener un Mw estimado de 955 kg/mol. Así, el Mw del componente de mayor peso molecular puede ser 40 veces mayor que el del Mw del componente de menor peso molecular.

Cuando se opera separadamente, el metaloceno C puede producir un polímero que tiene un Mw de aproximadamente 193 kg/mol, una polidispersidad de 2,8, un Mz/Mw de 1,9, y 0,8 ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de carbono totales. El polímero preparado con el metaloceno C, cuando se opera solo bajo las condiciones descritas anteriormente y se analiza por FTIR, puede contener 18 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, mientras el metaloceno D puede generar 4 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, proporcionando una relación de $18/4 = 4,5$ (es decir, se esperan más ramificaciones en el componente de mayor peso molecular que en el componente de menor peso molecular).

El polímero bimodal del Ejemplo 5 se sopló en película bajo las condiciones de alta densidad (HD) descritas anteriormente y después de nuevo bajo las condiciones de baja densidad lineales (LL) descritas anteriormente. La

película se produjo con un grosor de 1-mil y se ensayó para resistencia al impacto y al desgarre. Las propiedades del polímero y la película del Ejemplo 5 se muestran en la **Tabla I** y **Tabla II**, respectivamente. Las propiedades del polímero proyectadas del Ejemplo Constructivo 6 se muestran en la **Tabla I**, mientras las propiedades de la película proyectadas/estimadas del Ejemplo Constructivo 6 se muestran en la **Tabla II**. La menor densidad del Ejemplo Constructivo 6 se espera que mejore en gran medida las propiedades mecánicas, tal como resistencia al impacto por dardo y resistencia al desgarre Elmendorf. Se espera que el impacto por dardo y resistencia al desgarre en MD del Ejemplo Constructivo 6 serán comparables a o superiores a las del Ejemplo 4.

En el Ejemplo Constructivo 7, el polímero puede producirse sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto como sigue. La temperatura del reactor se ajusta a 74°C, la alimentación de 1-hexeno se incrementa hasta igual al 7,6% en peso del diluyente isobutano, y se añaden 1,09 g (2,4 mlb) de hidrógeno para ajustar el HLMI promedio a 12,1 g/10 min. La densidad promedio puede ser aproximadamente 0,9151 g/cm³, la relación HLMI/MI puede ser 168, el Mw puede ser 202 kg/mol, y la polidispersidad puede ser 18,1. El polímero global puede tener 0,6 ramificaciones de cadena larga por millón de carbonos según el método de Janzen-Colby.

Puede realizarse el análisis de GPC del polímero, y el componente de menor peso molecular puede tener un Mw estimado de 23 kg/mol, mientras el componente de mayor peso molecular puede tener un Mw estimado de 845 kg/mol. Así, el Mw del componente de mayor peso molecular puede ser 37 veces mayor que el del Mw del componente de menor peso molecular.

Cuando se opera separadamente, el metaloceno C puede producir un polímero que tiene un Mw de aproximadamente 187 kg/mol, una polidispersidad de 2,7, un Mz/Mw de 1,9, y 0,8 ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de carbono totales. El polímero preparado con el metaloceno C, cuando se opera solo bajo las condiciones descritas anteriormente y se analiza por FTIR, puede contener 24 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, mientras el metaloceno D puede generar 5 ramificaciones butilo por 1.000 carbonos, proporcionando una relación de 24/5 = 4,8 (es decir, se esperan más ramificaciones en el componente de mayor peso molecular que en el componente de menor peso molecular).

Las propiedades proyectadas del polímero del Ejemplo Constructivo 7 se muestran en la **Tabla I**, mientras las propiedades de la película proyectadas/estimadas del Ejemplo Constructivo 7 se muestran en la **Tabla II**. La menor densidad del Ejemplo Constructivo 7 se espera que mejore en gran medida las propiedades mecánicas, tal como resistencia al impacto por dardo y resistencia al desgarre Elmendorf. Se espera que el impacto por dardo y resistencia al desgarre en MD del Ejemplo Constructivo 7 serán una mejora significativa sobre las del Ejemplo 4.

Tabla I. Propiedades del polímero de los Ejemplos 1-7, (ejemplos 1, 3 y 5 no según la invención)

Ejemplo	Muestra	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	Densidad (g/cm ³)	Mw/Mn
1	Trabajo	10,3	56	0,9502	15,3
2	Constructivo	8,8	75	0,9271	16,2
3	Trabajo	8,0	185	0,9511	22,1
4	Trabajo	18,7	91	0,9241	18,2
5	Trabajo	9,5	185	0,9511	22,4
6	Constructivo	9,6	210	0,9243	26,1
7	Constructivo	12,1	168	0,9151	18,1

Tabla II. Propiedades de la película de los Ejemplos 1-7.

Ejemplo	Muestra	Condiciones de la línea de película	Impacto por dardo (g)	Desgarre en MD (g)	Desgarre en TD (g)
1	Trabajo	HD	195	25	320
2	Constructivo	HD	350	100	700
3	Trabajo	HD	220	30	210

Ejemplo	Muestra	Condiciones de la línea de película	Impacto por dardo (g)	Desgarre en MD (g)	Desgarre en TD (g)
4	Trabajo	HD	530	100	650
5	Trabajo	HD	290	30	650
6	Constructivo	HD	500	150	800
7	Constructivo	HD	700	250	600

Tabla II. Propiedades de la película de los Ejemplos 1-7 (continuación).

Ejemplo	Muestra	Condiciones de la línea de película	Impacto por dardo (g)	Desgarre en MD (g)	Desgarre en TD (g)
1	Trabajo	LL	130	25	230
2	Constructivo	LL	400	150	800
3	Trabajo	LL	23	10	1.300
4	Trabajo	LL	80	20	800
5	Trabajo	LL	150	20	1.000
6	Constructivo	LL	300	100	1.000
7	Constructivo	LL	500	100	1.000

Ejemplos 8-16 (ejemplo 8 no según la invención)

5 El Ejemplo 8 fue una resina de película LLDPE monomodal amplia, que tenía un índice de fusión nominal 0,2 y una densidad de 0,924 g/cm³, disponible comercialmente en Chevron-Phillips Chemical Company LP. Cada uno de los Ejemplos 9-16 utilizó un sistema de catalizador dual que contenía un compuesto de metaloceno con puente de dos carbonos basado en circonio que contenía dos grupos indenilo (Metaloceno E) y un compuesto de metaloceno con puente de un único carbono basado en circonio que contenía un grupo ciclopentadienilo y un fluorenilo (Metaloceno F).

10 En el Ejemplo 9, se produjo un polímero bimodal en el reactor descrito anteriormente usando una disolución que contenía Metalocenos E y F a una relación en peso E:F de 8:1. La concentración total de metaloceno en el reactor fue 0,8 ppm en peso, y el soporte activador (alúmina recubierta con sílice fluorada, descrito anteriormente) se alimentó en el reactor a la velocidad de aproximadamente 0,11 kg (0,25 lb) por hora, para conseguir un rendimiento de aproximadamente 907 kg (2.000 lb) de polímero por 453 g (1 lb) de la alúmina recubierta con sílice fluorada. Se alimentó triisobutilaluminio en el reactor para mantener una concentración de 50 ppm en peso en el isobutano. Se añadió 1-hexeno al reactor para mantener una concentración de aproximadamente 2,5% en moles, y se añadió etileno para mantener una concentración de aproximadamente 12% en moles (sobre la base del diluyente isobutano). Se añadieron aproximadamente 2,05 g (4,5 mlb) de hidrógeno al reactor por hora. La temperatura del reactor se ajustó a 79-80°C, el tiempo de residencia del reactor fue aproximadamente 1,2 hr, y el % de sólidos en el reactor fue 29,4-30,3%. Los Ejemplos 10-16 se produjeron de la misma manera que el Ejemplo 9, generalmente a 11,4-12,4% en moles de etileno y 2,5-2,9% en moles de 1-hexeno, y con las cantidades diferentes siguientes de los catalizadores de metaloceno: Ejemplo 10 (1,12 ppm de metalocenos a una relación en peso 12:1 de E:F), Ejemplo 11 (0,92 ppm de metalocenos a una relación en peso 8:1 de E:F), Ejemplo 12 (1,02 ppm de metalocenos a una relación en peso 20:1 de E:F), Ejemplo 13 (1,6 ppm de metalocenos a una relación en peso 20:1 de E:F), Ejemplo 14 (0,83 ppm de metalocenos a una relación en peso 20:1 de E:F), Ejemplo 15 (0,79 ppm de metalocenos a una relación en peso 20:1 de E:F), y Ejemplo 16 (0,66 ppm de metalocenos a una relación en peso 30:1 de E:F)

15 La **Tabla III** resume las propiedades del polímero de los Ejemplos 8-16. Por ejemplo, los polímeros de los Ejemplos 9-14 presentaron una combinación única de densidad, Mw/Mn, HLMI, contenido de LCB, y distribución de SCB. La distribución amplia de pesos moleculares y la distribución inversa de comonomero de los polímeros producidos usando los sistemas de catalizador basados en metaloceno duales descritos en la presente memoria se ilustran en

las **FIGS. 2-9** para los polímeros de los Ejemplos 9-16, respectivamente (por ejemplo, hay relativamente más ramificaciones de cadena corta (SCB) a los mayores pesos moleculares; asume 2 extremos de cadena metilo (CE)). En las **FIGS. 2-9**, el número de SCB por 1.000 átomos de carbono totales (TC) del polímero a M_z (o M_w) es mayor que a M_n .

5 La **Tabla IV** resume las propiedades del componente de menor peso molecular (LMW) y el componente de mayor peso molecular (HMW) de los polímeros de los Ejemplos 9-15. Las propiedades respectivas del componente LMW y HMW se determinaron deconvolucionando la distribución de pesos moleculares (véanse las **FIGS. 2-8**) de cada polímero. Las cantidades relativas de los componentes LMW y HMW (porcentajes de área) en el polímero, y M_p del componente LMW y M_p del componente HMW, se determinaron usando un programa de software comercial (Systat Software, Inc., Peak Fit™ v. 4.05). Los demás parámetros de peso molecular para los componentes LMW y HMW (por ejemplo, M_n , M_w , M_z , etc., de cada componente) se determinaron usando los datos deconvolucionados del programa Peak Fit™, y aplicando una función matemática de distribución de Schulz-Flory y un ajuste de pico Gaussiano, como se describe generalmente en la Patente U.S. No. 7.300.983.

15 Los LCB de los polímeros de los Ejemplos 9-16 se determinaron usando el método de Janzen-Colby, como se describe en la presente memoria. El LCB del componente HMW se determinó produciendo en primer lugar un polímero usando Metaloceno F solo en condiciones adecuadas para producir un polímero que tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo 100-125 kg/mol, y después determinando el contenido de LCB usando el método de Janzen-Colby. El LCB del componente LMW se determinó asimismo produciendo en primer lugar un polímero usando Metaloceno E solo en condiciones adecuadas para producir un polímero que tiene un M_w en el intervalo 100-125 kg/mol, y después determinando el contenido de LCB usando el método de Janzen-Colby. Las operaciones de polimerización usadas para producir estos polímeros se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 3,78 L (1 galón) con 1,8 L de isobutano. Se añadieron aproximadamente 1 mmol de triisobutilaluminio, 100 mg de alúmina recubierta con sílice fluorada, y 3 mg del compuesto de metaloceno respectivo en ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventaba lentamente vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadió isobutano. 20 Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron hasta la temperatura de polimerización de 80°C, y se introdujeron etileno y 40 mL de 1-hexeno en el reactor. El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión diana de 400 psig durante la duración de 30 min de la operación de polimerización. Si fue necesario, se añadió hidrógeno con la alimentación de etileno para producir un polímero con un M_w en el intervalo 100-125 kg/mol. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada a lo largo de la operación mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento automatizado. Usando Metaloceno E, se produjeron polímeros a un M_w de 110 kg/mol y un M_w de 112 kg/mol, y estos polímeros tenían 12,4 y 12,3 LCB, respectivamente, por millón de átomos de carbono. Usando Metaloceno F, se produjeron polímeros a un M_w de 107 kg/mol y a 122 kg/mol, y ambos polímeros tenían 1,1 LCB por millón de átomos de carbono. Por lo tanto, la relación del número de LCB del componente LMW al número de LCB del componente HMW, por millón de átomos de carbono, fue aproximadamente 11:1.

35 Se produjeron películas sopladas bajo las condiciones HDPE proporcionadas anteriormente en la presente memoria a una velocidad de salida de 28-30 lb/hr y una temperatura de fusión de 191-192°C. En la **Tabla V**, se prepararon películas sopladas marcadas con una "A" sin una ayuda de procesamiento de polímero (por ejemplo, Ejemplo 10A), mientras aquellas marcadas con una "B" se prepararon con 400-800 ppm de una ayuda de procesamiento de polímero (por ejemplo, Ejemplo 10B). Se midieron los geles usando una máquina de recuento de geles basada en cámara automatizada hecha por Optical Control System (OCS), Modelo FS-5. El sistema consistió en una fuente de luz y un detector. La película se pasó a través del sistema, entre la fuente de luz y el detector, con una anchura de inspección de 150 mm (6 pulgadas). Se inspeccionó un total de 10 metros cuadrados de área de película y se analizaron los geles con tamaños menores de o mayores de 200 micrómetros. Los números en la tabla representan los números de cada categoría de tamaños de gel contados por 0,09 metros cuadrados (1 pie cuadrado). Las películas preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos 9-13, como se muestra en la **Tabla V**, presentaron una combinación única de resistencia al impacto por dardo, resistencia al desgarre en MD, opacidad, COF, y propiedades de contracción. En particular, las películas preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos 9-13 tenían resistencias al impacto por dardo 3-7 veces mayores que las de la película producida a partir del polímero del Ejemplo 8.

50 Se produjeron películas sopladas bajo las condiciones LLDPE proporcionadas anteriormente en la presente memoria a una velocidad de salida de aproximadamente 27 kg/hr (60 lb/hr) y una temperatura de fusión de 179-184°C, excepto para el Ejemplo 9, que se produjo a una velocidad de salida de 20,4-21,8 kg/hr (45-48 lb/hr) debido a limitaciones de presión. En las **Tablas VI-VII**, se prepararon películas sopladas con una "A" sin una ayuda de procesamiento de polímero (por ejemplo, Ejemplo 10A), mientras aquellas con una "B" se prepararon con 400-800 ppm de una ayuda de procesamiento de polímero (por ejemplo, Ejemplo 10B). Las películas preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos 9-15, como se muestra en la **Tabla VI**, presentaron una combinación única de resistencia al impacto por dardo, resistencia al desgarre en MD, opacidad, COF, y propiedades de contracción. En particular, las películas preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos 9-15 tenían geles menores y mayores resistencias al impacto por dardo que las de la película producida a partir del polímero del Ejemplo 8.

Tabla III. Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 8-16.

	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Índice de Fusión	0,16	0,04	0,08	0,14	0,18	0,07	0,31	0,57	1,01
HLMI	15,9	5,1	12,7	9,6	15,7	6,7	24,0	59,6	92,9
HLMI/MI	99	128	159	69	87	95	77	105	92
Densidad	0,9246	0,9223	0,9242	0,9189	0,9220	0,9219	0,9249	0,9243	0,9252
Parámetros de peso molecular (kg/mol)									
Mn	11,6	16,6	16,1	17,5	15,7	17,3	14,1	14,4	14,7
Mw	181	214	189	181	167	192	149	138	123
Mz	896	759	764	644	657	72	727	729	673
Mw/Mn	15,6	12,9	11,7	10,3	10,7	11,1	10,6	9,6	8,4
Mz/Mw	5,0	3,5	4,1	3,6	3,9	3,8	4,9	5,3	5,5
Mp	77,5	26,2	28,0	120,4	55,1	55,1	36,6	37,6	36,6
Reología dinámica a 190°C									
η_0 (Pa-sec)	6,3E+05	1,5E+05	1,0E+05	7,4E+04	8,2E+04	1,7E+05	6,3E+04	4,3E+04	3,4E+04
Tau(η) (sec)	2,30	1,33	1,11	0,41	0,52	1,18	0,54	0,27	0,12
CY-a	0,176	0,415	0,385	0,330	0,290	0,300	0,250	0,228	0,193
Contenido de LCB (por 1.000.000 átomos de carbono) y distribución de SCB (SCBD)									
Contenido de LCB	12,7	3,7	3,6	3,3	4,5	4,6	7,4	7,4	10,1
SCBD	inverso								

Tabla IV. Propiedades del componente de menor peso molecular y mayor peso molecular de los Ejemplos 9-15.

	Propiedades del componente de menor peso molecular (kg/mol)							Propiedades del componente de mayor peso molecular (kg/mol)							
	%	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/ Mn	Mz/ Mw	%	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/ Mn	Mz/ Mw	Mp(HMW)/M p(LMW)
9	54	10,5	38,4	113,7	20,1	3,7	3,0	46	164,4	406,1	736,7	258,4	2,5	1,8	13
10	62	10,8	39,8	111,5	20,8	3,7	2,8	38	178,0	424,8	762,9	275,0	2,4	1,8	13
11	45	11,0	45,2	185,9	22,3	4,1	4,1	55	99,6	438,7	746,4	186,4	4,4	1,7	8
12	58	11,4	46,6	115,0	23,0	4,1	2,5	42	120,8	362,5	715,4	209,3	3,0	2,0	9
13	56	9,4	52,3	213,0	22,1	5,6	4,1	44	116,9	367,7	780,6	267,3	3,1	2,1	12
14	72	12,8	47,6	133,1	24,7	3,7	2,8	28	123,7	417,8	831,5	227,3	3,4	2,0	9
15	75	15,3	58,3	134,2	29,9	3,8	2,3	25	151,1	453,2	812,1	261,6	3,0	1,8	9

Tabla V. Propiedades de las películas de los Ejemplos 8-13 a 1 mil - condiciones de procesamiento HDPE

HDPE	8	9A	9B	10A	10B	11A	11B	12B	13A	13B
Geles <200 µm	289	82	120	93	80	121	197	433	83	119
Geles >200 µm	49	49	141	40	42	46	75	121	32	54
Impacto por dardo (g)	173	1003	936	965	741	1274	1128	861	634	978
Desgarre en MD (g)	41	111	84	108	85	121	91	107	99	82
Desgarre en TD (g)	473	206	232	310	257	333	296	288	243	249
Opacidad, %	43,5	86,0	85,8	83,3	84,7	68,2	66,9	69,4	78,7	80,4
Impacto de Spencer (J)	0,51	1,94	1,91	1,88	1,85	1,86	1,85	1,82	1,86	1,87
COF cinético (in/in)	0,315	0,350	0,331	0,345	0,341	0,379	0,410	0,381	0,364	0378
COF estático (in/in)	0,334	0,401	0,378	0,438	0,416	0,480	0,464	0,441	0,401	0,440
Contracción aceite a 250 F										
MD (%)	35	53	53	45	57	52	42	43	40	35
TD (%)	27	45	42	40	40	42	28	33	27	23
Contracción aceite a 275 F										
MD (%)	73	65	67	68	65	58	58	67	65	62
TD (%)	43	55	48	48	45	43	40	52	47	47
Contracción aceite a 300 F										
MD (%)	80	72	75	70	70	70	70	75	70	70
TD (%)	43	52	50	50	50	48	45	45	52	47

Tabla VI. Propiedades de las películas de los Ejemplos 8-15 a 1 mil - condiciones de procesamiento LLDPE.

LLDPE	8	9A	9B	10A	10B	11A	11B	12B	13A	13B	14B	15A
Geles <200 µm	87	84	3	3	3	35	2	63	6	2	33	21
Geles >200 µm	43	55	2	1	2	11	2	27	2	1	17	6
Impacto por dardo (g)	53	513	984	378	603	1285	1376	685	1305	1225	120	109
Desgarre en MD (g)	35	23	67	40	75	63	97	74	89	62	82	112
Desgarre en TD (g)	817	678	752	855	874	543	634	688	518	674	466	419
Opacidad, %	42,1	91,3	94,1	91,9	91,0	75,6	68,9	75,3	85,7	86,1	85,9	77,9
Impacto Spencer (J)	1,12	1,90	1,93	1,88	1,92	1,90	1,91	1,90	1,92	1,93	0,39	0,39
COF cinético (in/in)	0,328	0,338	0,340	0,336	0,343	0,398	0,372	0,373	0,347	0,353	0,346	0,372
COF estático (in/in)	0,352	0,408	0,393	0,406	0,427	0,425	0,453	0,451	0,393	0,404	0,391	0,448
Contracción aceite a 250 F												
MD (%)	20	33	33	42	38	57	48	38	35	27	25	30
TD (%)	8	15	13	13	17	13	12	12	15	13	12	13
Contracción aceite a 275 F												
MD (%)	80	80	70	72	75	77	77	73	70	75	75	70
TD (%)	13	3	13	25	13	10	20	8	28	13	13	13
Contracción aceite a 300 F												
MD (%)	84	80	80	77	80	80	80	80	75	80	80	80
TD (%)	10	15	20	13	15	15	20	15	30	15	20	15

Tabla VII. Propiedades de las películas de los Ejemplos 8-15 a 3 mils - condiciones de procesamiento LLDPE.

LLDPE	8	9A	9B	10A	10B	11A	11B	12B	13A	13B	14B	15A
Impacto por dardo (g)	253	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400	107	353
Desgarre en MD (g)	255	284	415	433	514	520	516	565	487	384	433	652
Desgarre en TD (g)	1792	1201	1260	1346	1293	1127	1100	1282	1165	1100	900	1201
Haze, %	47,6	95,4	95,4	91,2	89,8	79,2	72,9	71,2	88,7	88,2	82,4	76,1
Impacto de Spencer (J)	1,29	2,18	2,20	2,20	2,19	2,17	2,15	2,18	2,18	2,16	0,84	0,88
COF cinético (in/in)	0,317	0,327	0,335	0,327	0,327	0,365	0,373	0,354	0,332	0,349	0,335	0,347
COF estático (in/in)	0,323	0,396	0,464	0,457	0,448	0,466	0,496	0,463	0,425	0,425	0,407	0,479
Contracción aceite a 250 F												
MD (%)	10	40	25	13	20	15	12	18	18	28	40	20
TD (%)	5	13	12	3	3	5	10	13	8	15	8	8
Contracción aceite a 275 F												
MD (%)	52	53	55	63	62	58	65	60	55	60	65	53
TD (%)	15	13	10	15	20	15	15	15	18	13	12	15
Contracción aceite a 300 F												
MD (%)	75	70	65	65	65	65	70	70	70	70	70	57
TD (%)	15	25	25	15	25	15	20	20	20	17	15	20

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de olefina que comprende un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular, en el que el polímero de olefina tiene:
 - una densidad en un intervalo de 0,895 a 0,930 g/cm³ (ASTM D1505 y ASTM D4703);
- 5 una relación de Mw/Mn en un intervalo de 8 a 35 (GPC);
 - un HLMI en un intervalo de 4 a 50 g/10 min (ASTM D1238);
 - menos de 0,008 LCB por 1.000 átomos de carbono totales; y
 - una distribución de comonomeros inversa.
- 10 2. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero de olefina tiene una relación de HLMI/MI en un intervalo de 50 a 300.
3. El polímero de la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero de olefina tiene:
 - un Mw en un intervalo de 100.000 a 600.000 g/mol; y
 - un Mn en un intervalo de 10.000 a 25.000 g/mol.
- 15 4. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero de olefina tiene una densidad en un intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³.
5. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero de olefina tiene un HLMI en un intervalo de 4 a 35 g/10 min.
6. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de olefina tiene menos de 0,005 LCB por 1.000 átomos de carbono totales.
- 20 7. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero de olefina tiene una relación de HLMI/MI en un intervalo de 70 a 250.
8. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero de olefina tiene un Mw en un intervalo de 150.000 a 500.000 g/mol.
- 25 9. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero de olefina tiene una relación de Mz/Mw en un intervalo de 3 a 12.
10. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero de olefina tiene una relación del Mw del componente de mayor peso molecular al Mw del componente de menor peso molecular en un intervalo de 5:1 a 50:1.
- 30 11. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que una relación de Mw/Mn del componente de mayor peso molecular y una relación de Mw/Mn del componente de menor peso molecular son menores de 5.
12. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que una relación de Mz/Mw del componente de mayor peso molecular y una relación de Mz/Mw del componente de menor peso molecular son menores de 4.
13. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el componente de mayor peso molecular tiene menos de 0,003 LCB por 1.000 átomos de carbono totales.
- 35 14. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el polímero de olefina es un copolímero de etileno /1-buteno, un copolímero de etileno /1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno.
15. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el polímero de olefina es un copolímero de etileno/1-hexeno.
16. Un artículo que comprende el polímero de olefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 40 17. El artículo de la reivindicación 16, en el que el artículo es una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, a tambor, una fibra o tela, una película o contenedor de envase de alimentos, a artículo de servicio de alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, o un juguete.
18. Una película que comprende el polímero de olefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

ES 2 606 684 T3

19. Una película que comprende el polímero de olefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la película tiene una resistencia al impacto por dardo (ASTM D1709) mayor de 250 g/mil.

20. Una película que comprende el polímero de olefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la película tiene una resistencia al impacto por dardo en un intervalo de 300 a 2.000 g/mil.

FIG. 1

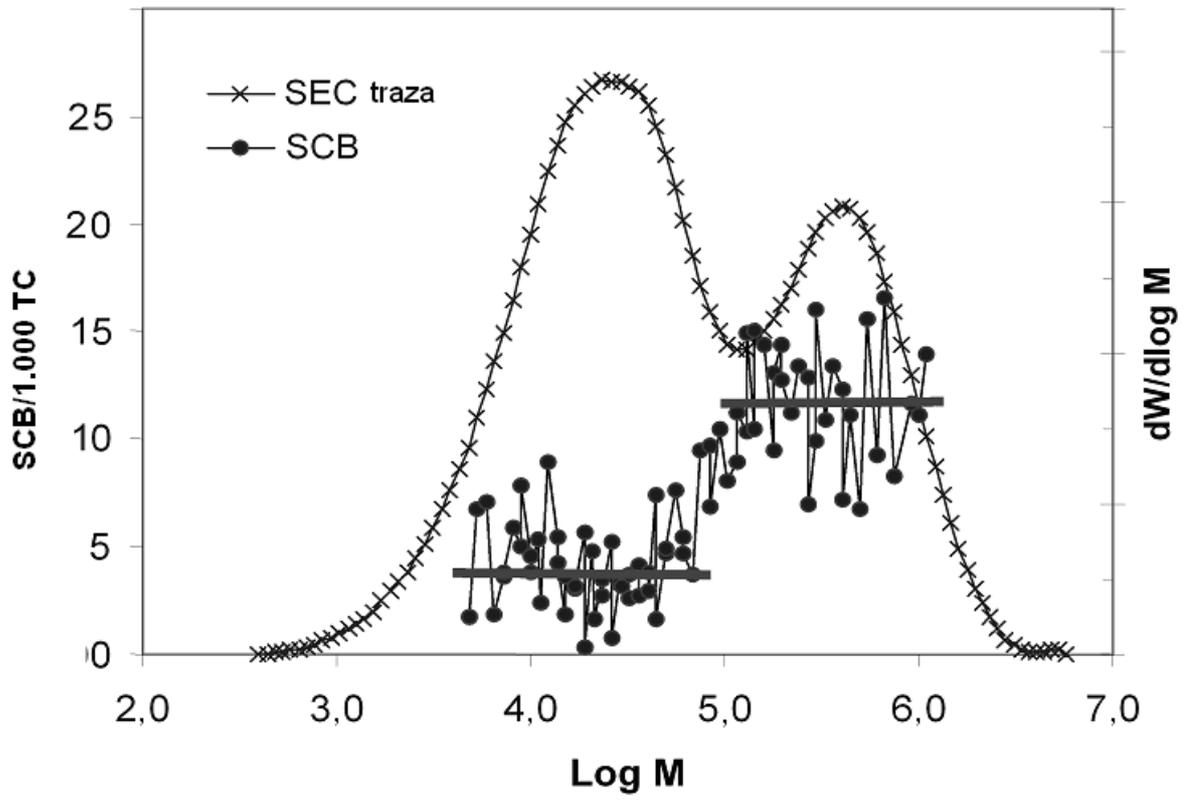


FIG. 2

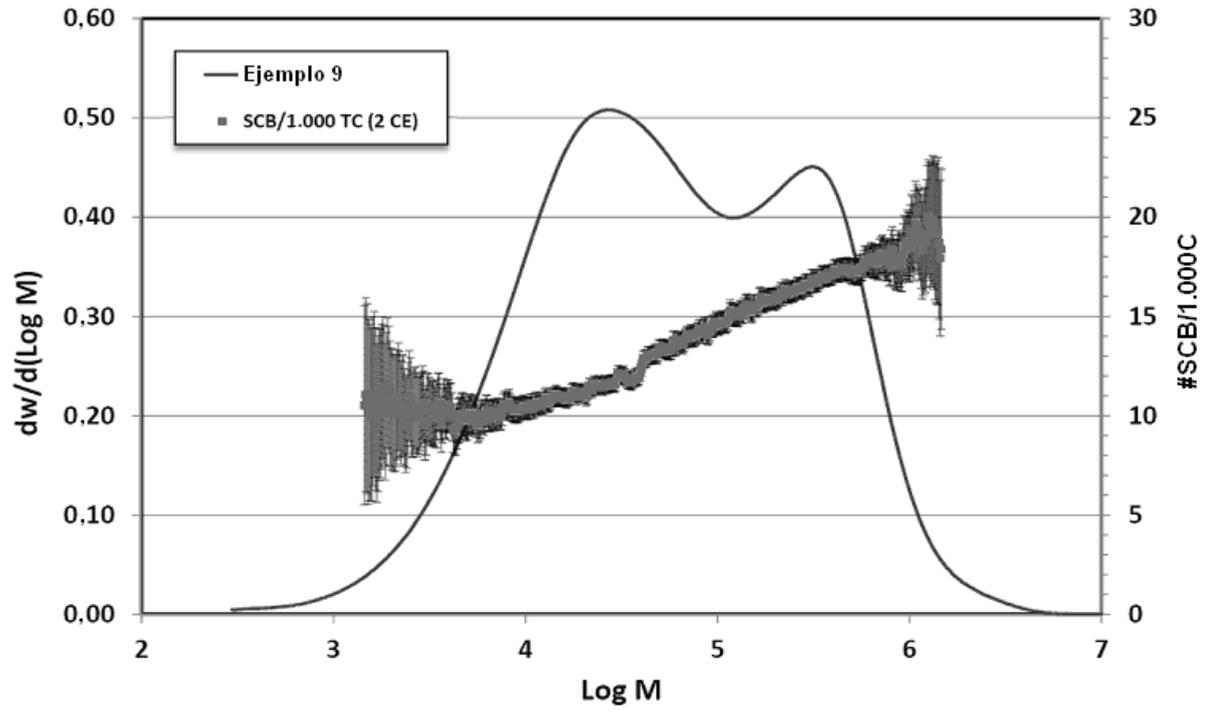


FIG. 3

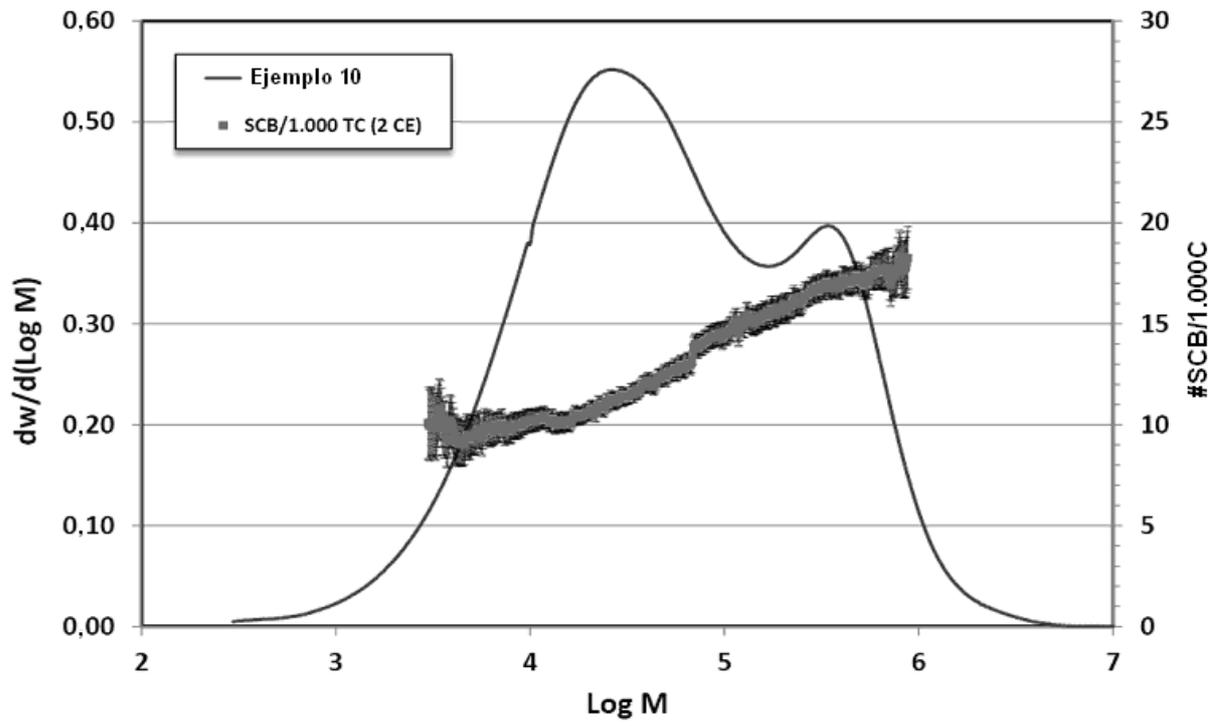


FIG. 4

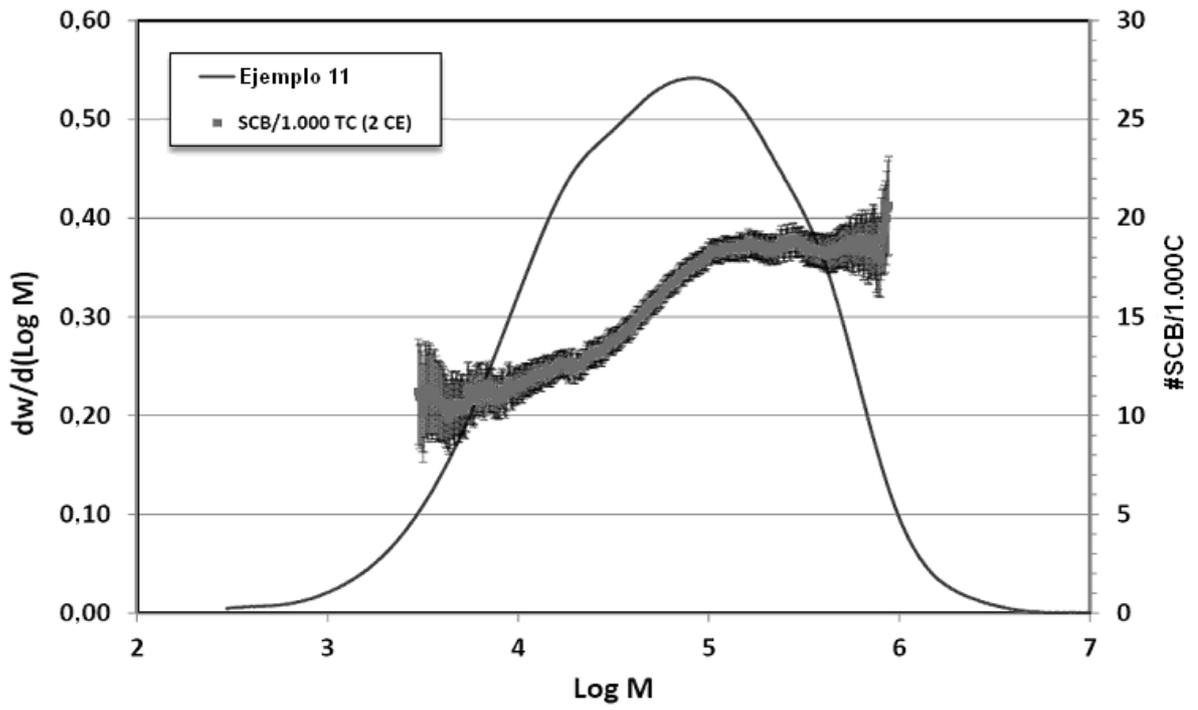


FIG. 5

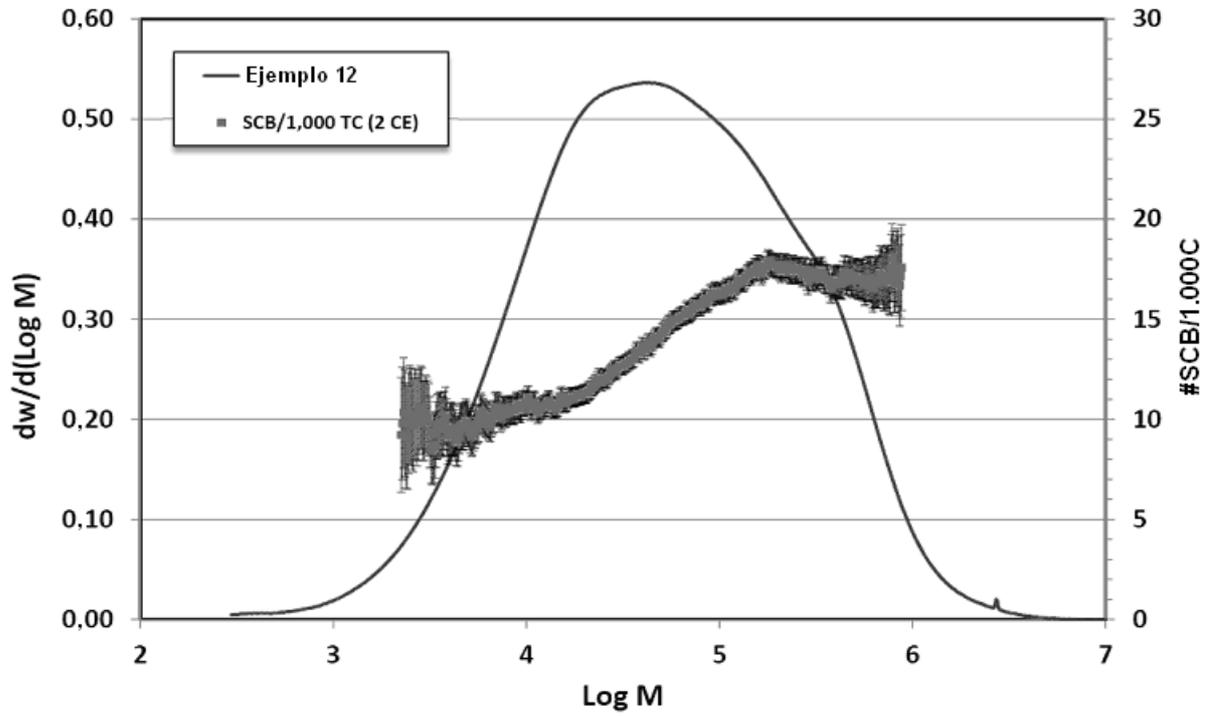


FIG. 6

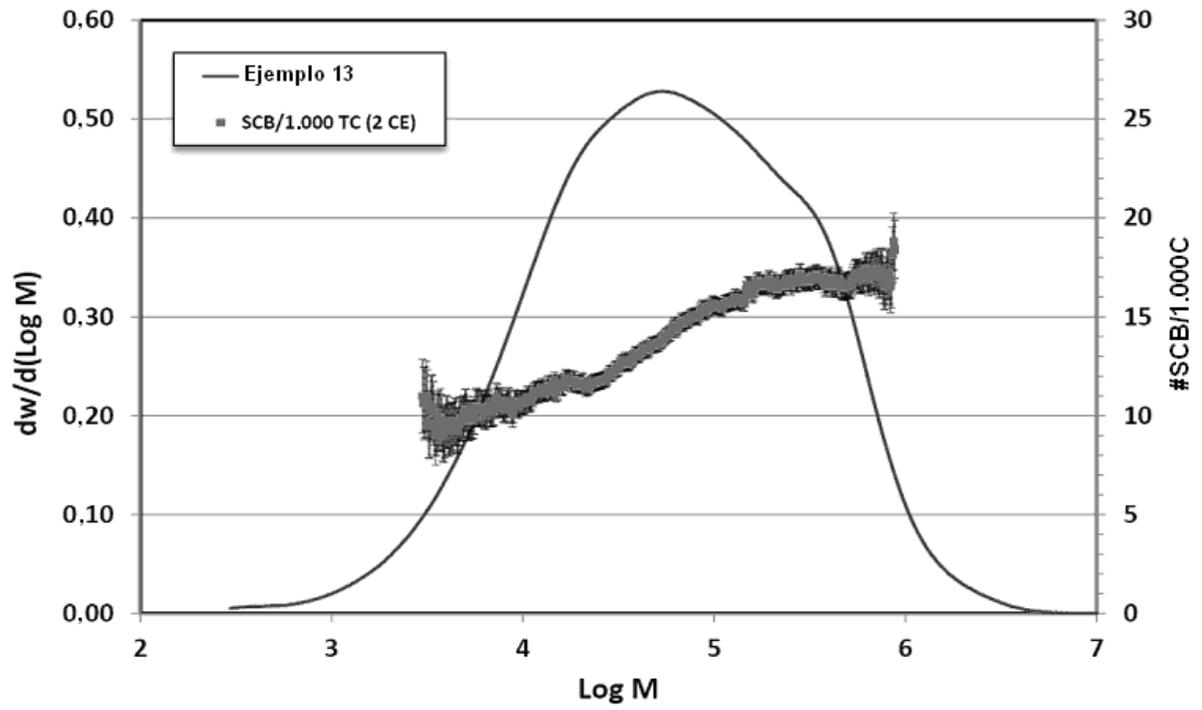


FIG. 7

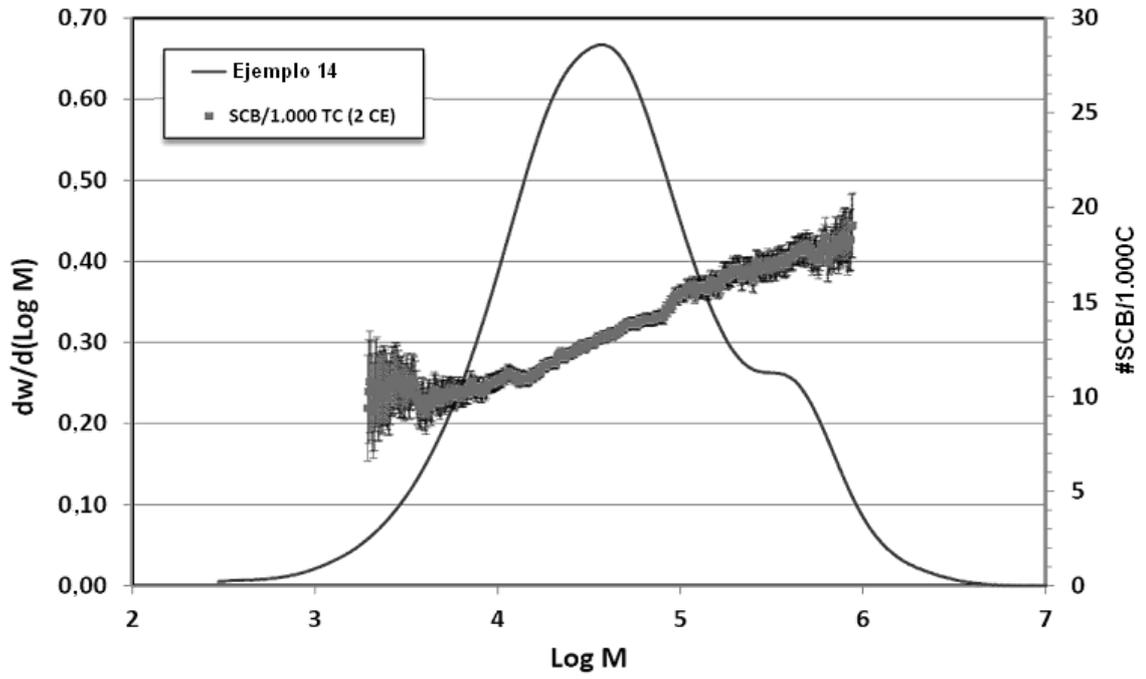


FIG. 8

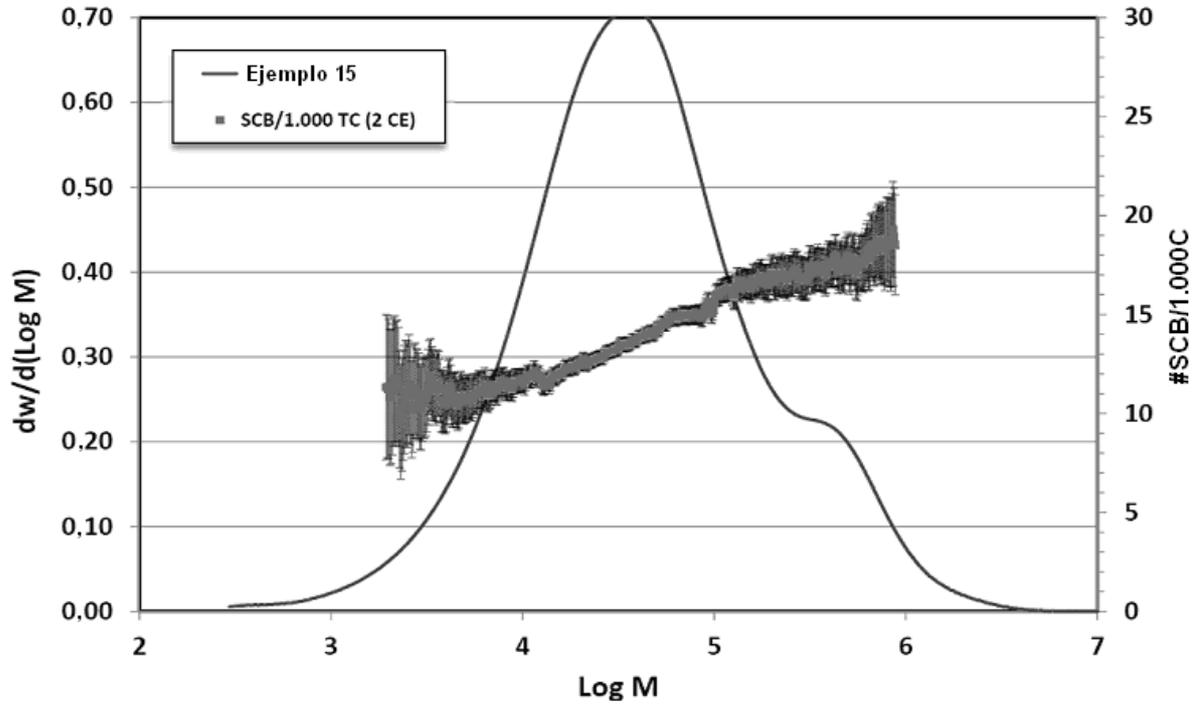


FIG. 9

