

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 686**

51 Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2010 PCT/US2010/001795**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010 WO2010151315**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2010 E 10728938 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2445921**

54 Título: **Composiciones catalíticas de metaloceno heteronuclear nanoligado y sus productos poliméricos**

30 Prioridad:

23.06.2009 US 489630

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

19.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MURRAY, REX, E.;
JAYARATNE, KUMUDINI, C.;
YANG, QING;
MARTIN, JOEL, L. y
GLASS, GARY, L.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 617 686 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

Composiciones catalíticas de metaloceno heteronuclear nanoligado y sus productos poliméricos

Antecedentes de la invención

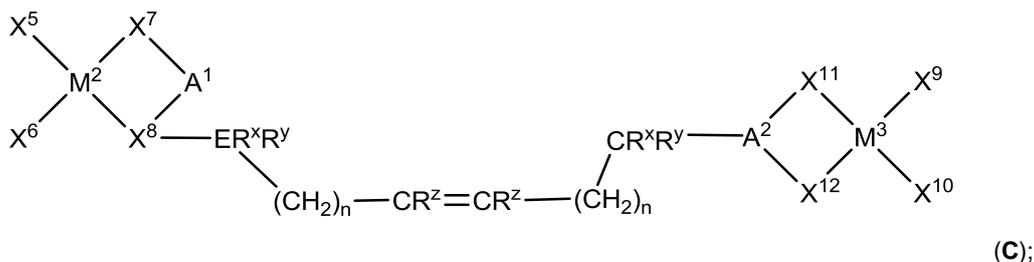
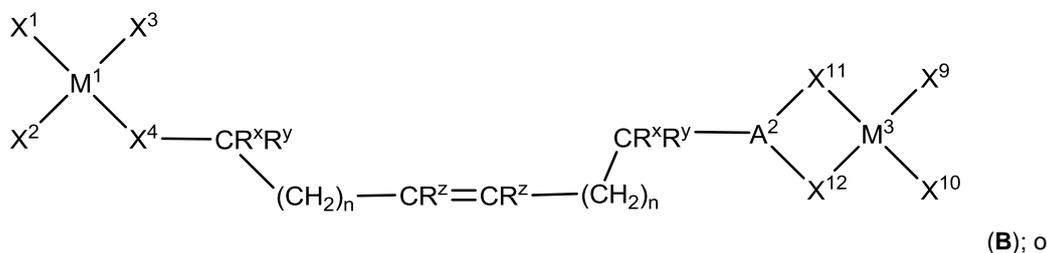
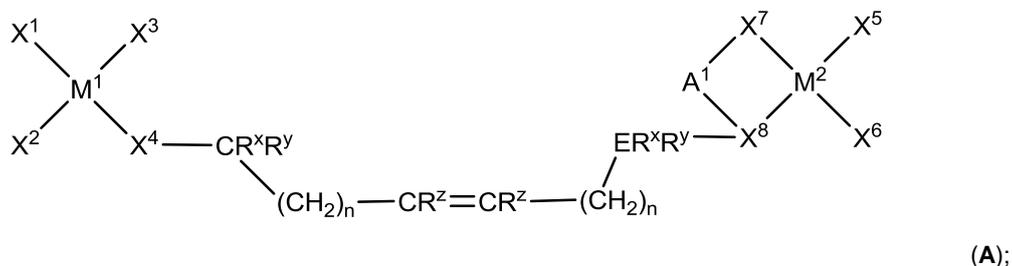
5 La presente invención se refiere en general al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, a composiciones catalíticas, a métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas y a poliolefinas. Más específicamente, esta invención se refiere a compuestos de metaloceno heterodinuclear nanoligado y composiciones catalíticas que emplean tales compuestos.

10 Un compuesto de metaloceno dinuclear se puede obtener a través de una reacción de metátesis, por ejemplo, como se muestra en Chem. Eur. J., 2003, 9, págs. 3618-3622. La metátesis de olefina es una reacción catalítica entre compuestos que contienen restos olefínicos (por ej., alqueno). Los catalizadores que se emplean a menudo en una reacción de metátesis de olefinas incluyen metales tales como rutenio, wolframio, molibdeno o níquel.

Compendio de la invención

15 La presente invención se refiere generalmente a nuevas composiciones catalíticas, a métodos para preparar composiciones catalíticas, a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones catalíticas y a artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de metaloceno heterodinuclear nanoligado y composiciones catalíticas que emplean tales compuestos. Las composiciones catalíticas que contienen compuestos de metaloceno heterodinuclear nanoligado de la presente invención se pueden usar para producir, por ejemplo, terpolímeros, copolímeros, homopolímeros basados en etileno y similares.

20 La presente invención describe nuevos compuestos de metaloceno heterodinuclear que tienen dos restos metaloceno unidos por un grupo alquénilo. Según un aspecto de la presente invención, estos compuestos heterodinucleares pueden tener una de las fórmulas siguientes:

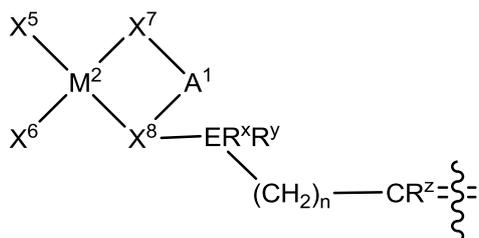


25

en la que:

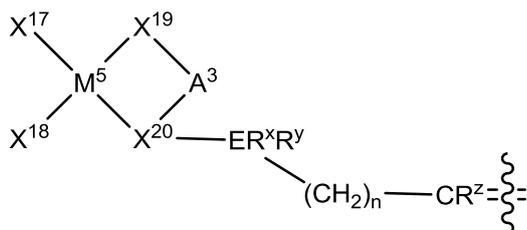
30 cada X¹, X², X⁵, X⁶, X⁹, y X¹⁰ independientemente es hidrógeno; BH₄; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbamilino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(IIA) es



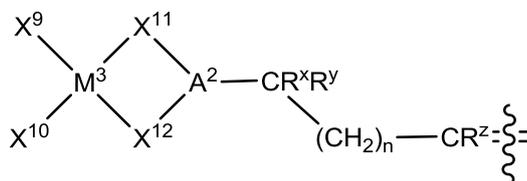
;

(IIB) es



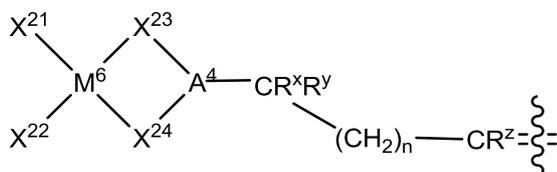
;

5 (IIIA) es



;

(IIIB) es



;

en la que:

10 X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} son independientemente hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbiloasililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR_2^A o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

15 X^3 y X^{15} son independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o sin sustituir, cualquier sustituyente X^3 y X^{15} son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

X^4 y X^{16} son independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^4 y X^{16} distinto de un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

20 X^7 , X^{11} , X^{12} , X^{19} , X^{23} , y X^{24} son independientemente un grupo fluorenilo, indenilo o ciclopentadienilo sustituido, cualquier sustituyente en X^7 , X^{11} , X^{12} , X^{19} , X^{23} , y X^{24} distinto de un grupo puente es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

- X^8 y X^{20} es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^8 y X^{20} distinto de un grupo puente y un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;
- 5 A^1 y A^3 son independientemente un grupo puente sustituido o sin sustituir que comprende bien un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono o un átomo puente de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquier sustituyente en A^1 y A^3 es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;
- 10 A^2 y A^4 son independientemente un grupo puente sustituido que comprende bien un átomo puente de silicio, un átomo puente de germanio, un átomo puente de estaño, un átomo puente de carbono, o una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono, cualquier sustituyente en A^2 y A^4 distinto de un grupo alquenilo enlazante es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;
- M^1 , M^2 , M^3 , M^4 , M^5 , y M^6 son independientemente Zr, Hf, o Ti;
- cada E independientemente es carbono o silicio;
- 15 cada R^X , R^Y , y R^Z es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos; y
- cada n es independientemente un número entero en un intervalo de desde 0 a 2, inclusive;
- con la condición que (IA) no es el mismo que (IB), (IIA) no es el mismo que (IIB), y (IIIA) no es el mismo que (IIIB).
- En las fórmulas, (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), y (IIIA)=(IIIB), el símbolo "=" quiere indicar que los restos respectivos de metalloceno están unidos por un doble enlace.
- 20 También proporciona la presente invención composiciones que contienen compuestos de metalloceno heterodinuclear nanoligado. En un aspecto, se describe una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno heterodinuclear y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.
- 25 En otro aspecto, se proporciona una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metalloceno heterodinuclear y un soporte activador. Esta composición catalítica puede comprender además un compuesto de organoaluminio, así como otros co-catalizadores.
- 30 La presente invención también contempla un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica, comprendiendo el proceso poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. La composición catalítica, por ejemplo, puede comprender un producto de contacto de un compuesto de metalloceno heterodinuclear y un soporte-activador. En este proceso se pueden emplear otros co-catalizadores, que incluyen compuestos de organoaluminio.
- Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que dan como resultado homopolímeros, copolímeros y similares, pueden usarse para producir diversos artículos de fabricación.
- 35 **Breve descripción de las figuras**
- FIG. 1** presenta una representación de H-NMR de la fracción A de catalizador del Ejemplo 1.
- FIG. 2** presenta una representación de H-NMR de la fracción B de catalizador del Ejemplo 1.
- FIG. 3** presenta una representación de H-NMR de la fracción C de catalizador del Ejemplo 1.
- FIG. 4** presenta una representación de H-NMR de la fracción D de catalizador del Ejemplo 1.
- 40 **FIG. 5** presenta una representación de H-NMR de un compuesto homodinuclear basado en MET-2.
- FIG. 6** presenta una representación de H-NMR de un compuesto homodinuclear basado en MET-1.
- FIG. 7** presenta una representación del espectro de masas del Ejemplo 2.
- FIG. 8** presenta una representación del espectro de masas expandido del Ejemplo 2.
- FIG. 9** presenta una representación del H-NMR del Ejemplo 17.
- 45 **FIG. 10** presenta una representación de H-NMR de un compuesto homodinuclear basado en MET-3.
- FIG. 11** presenta una representación del espectro de masas del Ejemplo 18.

Definiciones

Para definir con mayor claridad los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las definiciones siguientes. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado a la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionados en la presente memoria, prevalece la definición o uso proporcionados en la presente memoria.

5

El término "polímero" se usa en la presente memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros olefínicos y demás. Un copolímero deriva de un monómero olefínico y un comonómero olefínico, mientras que un terpolímero deriva de un monómero olefínico y dos comonómeros olefínicos. Por consiguiente, "polímero" engloba copolímeros, terpolímeros, etc. derivados de cualquier monómero y comonómero o comonómeros olefínicos dados a conocer en la presente memoria. De forma similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero olefínico tal como un copolímero de etileno puede derivar de etileno y un monómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero eran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se clasificaría como copolímero de etileno/1-hexeno.

10

15

De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, el proceso de copolimerización implicaría poner en contacto un monómero olefínico (p.ej., etileno) y un comonómero olefínico (p.ej., 1-hexeno), produciendo un copolímero.

20

El término "cocatalizador" se usa generalmente en la presente memoria para hacer referencia a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalítica. Adicionalmente, "co-catalizador" se refiere a otros componentes de una composición catalítica que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria. El término "cocatalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico mediante el que pueda funcionar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "cocatalizador" se usa para distinguir ese componente de la composición catalítica del compuesto de metaloceno dinuclear.

25

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

30

El término "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en las que se ponen en contacto los componentes entre sí en cualquier orden, de cualquiera manera y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por mezclado extensivo o mezclado. Además, puede ocurrir la puesta en contacto de cualquier componente en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede realizarse mediante cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, mezclas extensivas, disoluciones, suspensiones, productos de reacción y similares o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí.

35

40

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

45

50

55

De forma similar, el término mezcla "con postcontacto" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, siendo un constituyente de los cuales la mezcla "con precontacto" o primera mezcla de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término "mezcla con postcontacto" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de un compuesto o compuestos de metaloceno, un monómero o monómeros olefínicos, un compuesto o compuestos de organoaluminio y un soporte-activador o activadores-soportes formada

poniendo en contacto la mezcla con precontacto de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para completar la mezcla con postcontacto. A menudo, el soporte-activador comprende un compuesto de óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para completar la mezcla con postcontacto puede ser un compuesto (o compuestos) de óxido sólido tratado químicamente y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es igual o diferente al compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla con precontacto, como se describe en la presente memoria. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente también entre un componente usado para preparar la mezcla con postcontacto y ese componente después de haber preparado la mezcla.

El término "metalloceno dinuclear," como se usa en la presente memoria, describe un compuesto que comprende dos restos de metalloceno unidos por un grupo conector. El grupo conector puede ser un grupo alqueno resultante de la reacción de metátesis o la versión saturada resultante de la hidrogenación o derivatización. Así, los metallocenos dinucleares de esta invención contienen cuatro restos de tipo η^3 a η^5 -ciclopentadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcaldienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares que incluyen derivados sustituidos o parcialmente saturados o análogos de cualquiera de estos. Los sustituyentes posibles de estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo saturado parcialmente sustituido, fluorenilo saturado parcialmente sustituido y similares. En algunos contextos, se hace referencia al metalloceno dinuclear simplemente como el "catalizador", de forma muy parecida a como se usa en la presente memoria el término "cocatalizador" para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio. Se usan las siguientes abreviaturas, salvo que se especifique otra cosa: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo; y Flu para fluorenilo.

Los términos "composición catalítica," "mezcla de catalizador," "sistema de catalizador," y similares, no dependen del producto actual resultante del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del co-catalizador, el compuesto de metalloceno dinuclear, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla con precontacto, o el soporte activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica," "mezcla de catalizador," "sistema de catalizador," y similares, pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "soporte-activador de óxido sólido" y "compuesto de óxido sólido tratado" y similares se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido, de relativamente alta porosidad, que presenta comportamiento de ácido de Lewis o de Brønsted, que ha sido tratado con un componente dador de electrones, típicamente un anión, y que está calcinado. El componente dador de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Por tanto, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones dadores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos "soporte" y "soporte-activador" no se usan para implicar que estos componentes sean inertes, y dichos componentes no deberían ser interpretados como un componente inerte de la composición catalítica. El soporte-activador de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente.

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

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

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

Los solicitantes dan a conocer varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de números enteros, un intervalo de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, y demás. Cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un intervalo de cualquier tipo, los solicitantes pretenden dar a conocer o reivindicar individualmente cada posible número que pueda englobar razonablemente dicho intervalo, incluyendo los puntos extremos del intervalo así como cualquier subintervalo y combinaciones de subintervalos englobados en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes dan a conocer o reivindican un resto químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, los solicitantes pretenden dar a conocer o reivindicar individualmente cada posible número que pueda englobar dicho intervalo, consistentemente con la divulgación de la presente memoria. Por ejemplo, la divulgación de que un resto es un grupo alquilo C_1 a C_{10} lineal o ramificado, o en un fraseo alternativo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, como se usa en la presente memoria,

hace referencia a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₆), e incluyendo también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo C₂ a C₄ y C₆ a C₈).

5 De forma similar, otro ejemplo representativo sigue para la relación en peso de organoaluminio a soporte-activador en una composición catalítica proporcionada en un aspecto de esta invención. Por una divulgación de que la relación en peso de compuesto de organoaluminio a soporte-activador está en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000, los solicitantes pretenden expresar que la relación en peso puede ser aproximadamente 10:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 2:1, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1:5, aproximadamente 1:10, aproximadamente 1:25, aproximadamente 1:50, aproximadamente 1:75, aproximadamente 1:100, aproximadamente 1:150, aproximadamente 1:200, aproximadamente 1:250, aproximadamente 1:300, aproximadamente 1:350, aproximadamente 1:400, aproximadamente 1:450, aproximadamente 1:500, aproximadamente 1:550, aproximadamente 1:600, aproximadamente 1:650, aproximadamente 1:700, aproximadamente 1:750, aproximadamente 1:800, aproximadamente 1:850, aproximadamente 1:900, aproximadamente 1:950, o aproximadamente 1:1000. Adicionalmente, la relación en peso puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000 (por ejemplo, la relación en peso está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. De forma similar, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria deberían interpretarse de forma similar a estos dos ejemplos.

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

30 Los términos “un”, “una” y “el/ella”, pretenden incluir las alternativas plurales, p.ej. al menos una, a menos que se especifique otra cosa. Por ejemplo, la divulgación de “un soporte-activador” o “un compuesto de metaloceno dinuclear” quiere decir que abarca uno, o mezclas y combinaciones de más de uno, soporte-activador o compuesto dinuclear de metaloceno, respectivamente.

35 Aunque las composiciones y métodos se describen en términos de “que comprende” diversos componentes o etapas, las composiciones y métodos pueden también “consistir esencialmente en” o “consistir en” los diversos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede comprender, o como alternativa, puede consistir esencialmente en, o como alternativa, puede consistir en un producto de contacto de (i) un compuesto de metaloceno dinuclear; (ii) un soporte activador.

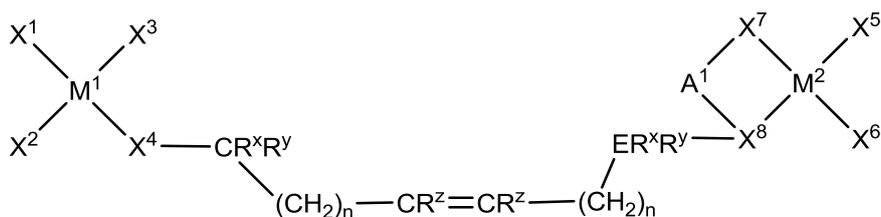
Descripción detallada de la invención

40 La presente invención está dirigida generalmente a nuevas composiciones catalíticas, a métodos para preparar composiciones catalíticas, a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones catalíticas y a artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de metaloceno heterodinuclear nanoligado y composiciones catalíticas que emplean tales compuestos.

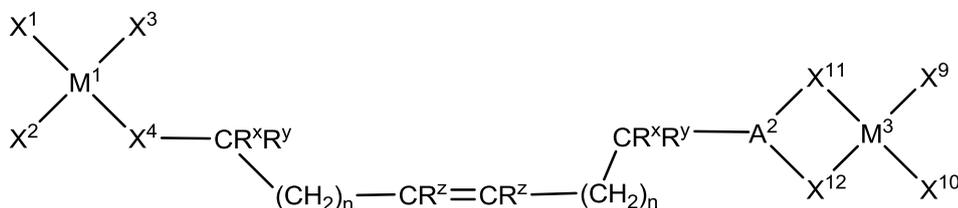
45 Los metalocenos nanoligados de la presente invención son moléculas heterodinucleares en las que se conectan diferentes restos de metaloceno mediante un grupo enlazante alqueno, o nano-enlace. Los metalocenos nanoligados se pueden diseñar con distancias en angstrom específicas entre los dos centros metálicos, donde la distancia se determina principalmente por el enlace conector o el grupo enlazante. La longitud, estereoquímica y rigidez del grupo enlazante se puede usar para diseñar catalizadores que son bien capaces de, o incapaces de, tener interacciones metal a metal intra-moleculares. Por ejemplo, bajo la restricción del nanoenlace (por ejemplo, un grupo enlazante alqueno), los metalocenos heterodinucleares nanoligados pueden ofrecer interacciones co-catalizador únicas.

COMPUESTOS DE METALOCENO HETERODINUCLEAR

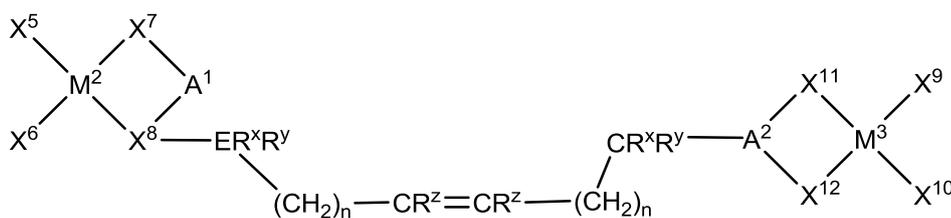
55 La presente invención describe compuestos nuevos que tienen dos restos de metaloceno distintos enlazados mediante un grupo alqueno, y métodos de obtención de estos nuevos compuestos. Estos compuestos se refieren comúnmente como compuestos dinucleares, o compuestos binucleares porque contienen dos centros metálicos. De acuerdo con esto, en un aspecto de esta invención, los compuestos heterodinucleares tienen la fórmula:



(A);



(B); o

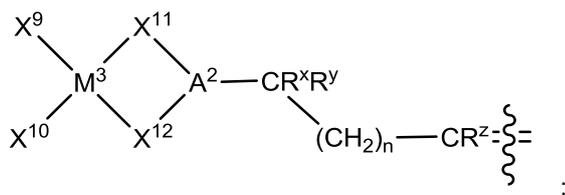


(C);

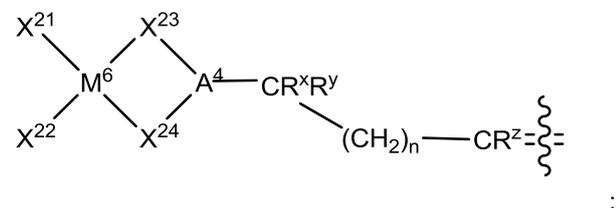
en la que:

- 5 cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , y X^{10} independientemente es hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;
- 10 cada X^3 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o sin sustituir, cualquier sustituyente en X^3 es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;
- cada X^4 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^4 distinto de un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;
- 15 cada X^7 , X^{11} , y X^{12} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^7 , X^{11} , y X^{12} distinto de un grupo puente es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;
- cada X^8 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^8 distinto de un grupo puente y un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;
- 20 cada A^1 independientemente es un grupo puente sustituido o sin sustituir que comprende bien un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono o un átomo puente de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquier sustituyente en A^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;
- 25 cada A^2 independientemente es un grupo puente sustituido que comprende bien un átomo puente de silicio, un átomo puente de germanio, un átomo puente de estaño, un átomo puente de carbono, o una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono, cualquier sustituyente en A^2 distinto del grupo alquenilo enlazante es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;
- cada M^1 , M^2 , y M^3 es independientemente Zr, Hf, o Ti;
- cada E independientemente es carbono o silicio;

(IIIA) es



(IIIB) es



5 en la que:

$X^1, X^2, X^5, X^6, X^9, X^{10}, X^{13}, X^{14}, X^{17}, X^{18}, X^{21},$ y X^{22} son independientemente hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloxilato, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

10 X^3 y X^{15} son independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o sin sustituir, cualquier sustituyente X^3 y X^{15} son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

15 X^4 y X^{16} son independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^4 y X^{16} distinto de un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

$X^7, X^{11}, X^{12}, X^{19}, X^{23},$ y X^{24} son independientemente un grupo fluorenilo, indenilo o ciclopentadienilo sustituido, cualquier sustituyente en $X^7, X^{11}, X^{12}, X^{19}, X^{23},$ y X^{24} distinto de un grupo puente es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

20 X^8 y X^{20} es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^8 y X^{20} distinto de un grupo puente y un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

25 A^1 y A^3 son independientemente un grupo puente sustituido o sin sustituir que comprende bien un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono o un átomo puente de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquier sustituyente en A^1 y A^3 es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;

A^2 y A^4 son independientemente un grupo puente sustituido que comprende bien un átomo puente de silicio, un átomo puente de germanio, un átomo puente de estaño, un átomo puente de carbono, o una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono, cualquier sustituyente en A^2 y A^4 distinto de un grupo alquenilo enlazante es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;

30 $M^1, M^2, M^3, M^4, M^5,$ y M^6 son independientemente Zr, Hf, o Ti;

cada E independientemente es carbono o silicio;

cada $R^x, R^y,$ y R^z es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos; y

cada n es independientemente un número entero en un intervalo de desde 0 a 2, inclusive;

35 con la condición que (IA) no es el mismo que (IB), (IIA) no es el mismo que (IIB), y (IIIA) no es el mismo que (IIIB).

Las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), y (IIIA)=(IIIB) anteriores, y cualquier especie de metaloceno o metaloceno dinuclear descrita en la presente memoria, no está diseñada para mostrar posicionamiento isomérico o estereoquímico de los diferentes restos (por ejemplo, estas fórmulas no pretenden mostrar isómeros cis o trans, o diaestereoisómeros R o S), aunque tales compuestos se contemplan y está abarcados por estas fórmulas y/o

estructuras. En las fórmulas, (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), y (IIIA)=(IIIB), el símbolo "=" quiere indicar que los restos respectivos de metaloceno están unidos por un doble enlace.

5 En estas fórmulas, haluros incluyen átomos de flúor, cloro, bromo y yodo. Como se usa en la presente memoria, un grupo alifático incluye grupos alqueno y alquilo lineales o ramificados. Generalmente, el grupo alifático contiene de 1 a 20 átomos de carbono. A menos que se especifique otra cosa los grupos alqueno y grupos alquilo descritos en la presente memoria pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos en esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique otra cosa, el término propilo pretende incluir n-propilo e isopropilo, mientras que el término butilo pretende incluir n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo y demás. Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etilhexilo y neooctilo. Los ejemplos adecuados de grupos alquilo que pueden emplearse en la presente invención incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo y similares. Los ejemplos ilustrativos de grupos alqueno dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero sin limitación, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo y similares.

15 Los grupos aromáticos y combinaciones con grupos alifáticos incluyen grupos arilo y arilalquilo, y estos incluyen, pero no se limitan a, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con fenilo, alquilo sustituido con naftilo, y similares. Generalmente, tales grupos y combinaciones de grupos contienen menos de aproximadamente 20 átomos de carbono. Por ello, los ejemplos no limitantes de dichos restos que pueden usarse en la presente invención incluyen fenilo, toliilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. Los grupos cíclicos incluyen restos cicloalquilo y cicloalqueno y dichos restos pueden incluir, pero sin limitación, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo y similares. Un ejemplo de una combinación que incluye un grupo cíclico es un grupo ciclohexilfenilo. A menos que se especifique otra cosa, cualquier resto cíclico o aromático sustituido usado en la presente memoria se entiende que incluye todos los regioisómeros; por ejemplo, el término toliilo pretende incluir cualquier posición sustituyente posible, es decir, orto, meta o para.

25 Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo que incluye, pero sin limitarse a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralqueno, aralquinilo y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales y/o sustituidos con heteroátomos de los mismos. A menos que se especifique otra cosa, los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden típicamente hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Por lo tanto, se usa un hidrocarbilo genéricamente para incluir tanto grupos alcóxido como arilóxido, y estos grupos pueden comprender hasta 20 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos alcóxido y arilóxido (concretamente, grupos hidrocarbilo) incluyen metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, fenoxilo y fenoxilo sustituido, y similares. De forma similar, los grupos hidrocarbilo tienen típicamente hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a, formato, acetato, propionato, neopentanoato, hexanoato de 2-etilo, neodecanoato, estearato, oleato, benzoato, y similares. El término grupo hidrocarbiloamino se usa genéricamente para hacer referencia colectivamente a grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino y diarilamino. A menos que se especifique otra cosa, los grupos hidrocarbiloamino de esta invención comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbiloamino incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo y similares, que tienen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbiloamino ilustrativos pueden incluir grupos trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbiloamino, hidrocarbiloamino, hidrocarbiloamino e hidrocarbiloamino pueden tener hasta 12 átomos de carbono, o alternativamente hasta 8 átomos de carbono, en otros aspectos de la presente invención.

45 En las fórmulas anteriores para compuestos heterodinucleares, un grupo alqueno enlazante es un grupo alqueno que enlaza o conecta los dos restos de metaloceno. Como se ilustra, el grupo enlazante alqueno puede estar unido a los restos de metaloceno respectivos en un grupo puente o en un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo. Por ejemplo, X^4 y X^{16} pueden tener uno o más sustituyentes además del grupo enlazante alqueno. De forma similar, los grupos puente A^2 y A^4 pueden tener uno o más sustituyentes además del grupo enlazante alqueno. Adicionalmente, X^8 y X^{20} pueden tener uno o más sustituyentes además del grupo puente y el grupo enlazante alqueno.

50 En un aspecto de la presente invención, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} puede ser independientemente hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbiloamino, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. En otro aspecto, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} es independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, o trimetilsililmetilo. En aún otro aspecto, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} es independientemente etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo. Cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} es independientemente un grupo aromático sustituido o sin sustituir, por ejemplo, que tiene hasta 20 átomos de carbono, en otro aspecto de la presente invención.

60 En un aspecto diferente, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} es un átomo de cloro. Cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} puede ser independientemente fenilo, naftilo, toliilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, o ciclohexilfenilo en otros aspectos de esta invención. Incluso, en otro aspecto, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} ,

X^{18} , X^{21} , y X^{22} es independientemente metilo, fenilo, bencilo o un haluro. Además, cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , X^{10} , X^{13} , X^{14} , X^{17} , X^{18} , X^{21} , y X^{22} puede ser independientemente metilo, fenilo, bencilo o un átomo de cloro en otro aspecto de la presente invención.

5 En las fórmulas anteriores, cada X^3 y X^{15} es independientemente un grupo indenilo, fluorenilo o ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, mientras que cada X^4 y X^{16} es independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido. En algunos aspectos de esta invención, cada X^3 y X^{15} es independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir. En otros aspectos, cada X^4 y X^{16} es independientemente un ciclopentadienilo sustituido o un grupo indenilo sustituido.

10 Cada X^7 , X^{11} , X^{12} , X^{19} , X^{23} , y X^{24} es independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, y están necesariamente sustituidos con un grupo puente, como se indica en las fórmulas anteriores. Por ejemplo, cada X^7 y X^{19} puede ser un grupo fluorenilo sustituido, aunque en algunos aspectos de esta invención, al menos uno de X^{11} y X^{12} y al menos uno de X^{23} y X^{24} es un grupo fluorenilo sustituido.

15 Similarmente, cada X^8 y X^{20} es independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, y están necesariamente sustituidos con un grupo puente y un grupo enlazante alquenilo, como se indica en las fórmulas anteriores. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, cada X^8 y X^{20} es un grupo ciclopentadienilo sustituido.

20 Cada A^1 y A^3 puede ser independientemente un grupo puente sustituido o sin sustituir que comprende bien un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono, o un átomo de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno o fósforo. Cada A^2 y A^4 puede ser independientemente un grupo puente sustituido que comprende bien un átomo puente de silicio, un átomo puente de germanio, un átomo puente de estaño, un átomo puente de carbono, o una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono. En un aspecto de esta invención, cada A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 es independientemente un átomo puente de carbono, silicio, germanio o estaño; o alternativamente, un átomo puente de carbono. Incluso en otro aspecto, cada A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 es independientemente una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, una cadena puente de dos carbonos que conecta los restos de tipo ciclopentadienilo respectivos.

25 Cualquier sustituyente sobre X^3 , X^4 , X^7 , X^8 , X^{11} , X^{12} , X^{15} , X^{16} , X^{19} , X^{20} , X^{23} , y X^{24} (distinto de un grupo puente y/o un grupo enlazante alquenilo, como el contexto requiere) es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir. El hidrógeno está incluido, por lo tanto la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados que incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos y octahidrofluorenilos. Los alquilos ejemplares que pueden ser sustituyentes incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, o decilo, y similares. De forma similar, los alquenos ejemplares que pueden ser sustituyentes incluyen etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo, y similares. Excluyendo cualquier grupo puente o alquenilo enlazante como el contexto requiere, cada sustituyente sobre X^3 , X^4 , X^7 , X^8 , X^{11} , X^{12} , X^{15} , X^{16} , X^{19} , X^{20} , X^{23} , y X^{24} puede ser independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, o hexilo, en un aspecto de esta invención.

35 Cualquier sustituyente sobre A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 (distinto de un grupo enlazante alquenilo, como el contexto requiere) es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos. En un aspecto, por ejemplo, tales sustituyentes pueden ser independientemente un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, fenilo, naftilo, toliolo, bencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, o ciclohexilfenilo, o un átomo de hidrógeno. Excluyendo cualquier grupo enlazante alquenilo, como el contexto requiere, cada sustituyente sobre A^1 , A^2 , A^3 , y A^4 puede ser independientemente un átomo de hidrógeno, grupo metilo, grupo fenilo, grupo naftilo o grupo ciclohexilfenilo, en otros aspectos de esta invención.

40 En las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), y (IIIA)=(IIIB), se describen grupos alifáticos, aromáticos o cíclicos sustituidos, y combinaciones de los mismos, así como grupos alquilo o alquenilo. Estos grupos y otros descritos en la presente memoria (por ejemplo, hidrocarbilo) pretenden incluir análogos sustituidos con sustituciones en cualquier posición sobre estos grupos que confirman las reglas normales de la valencia química. Así, se contemplan los grupos sustituidos con uno o más de un sustituyente.

45 Tales sustituyentes, cuando está presentes, se seleccionan independientemente de un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico, o un derivado sustituido del mismo, teniendo cualquiera de ellos de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; en tanto en cuanto estos grupos no finalicen la actividad de la composición catalítica. Ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los grupos siguientes.

Ejemplos de sustituyentes haluros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

55 En cada caso, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, cuyos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-OR^B$), $-OSiR^B_3$, $-OPR^B_2$, $-OAlR^B_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, ario, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi ($-OR^B$) incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido y similares.

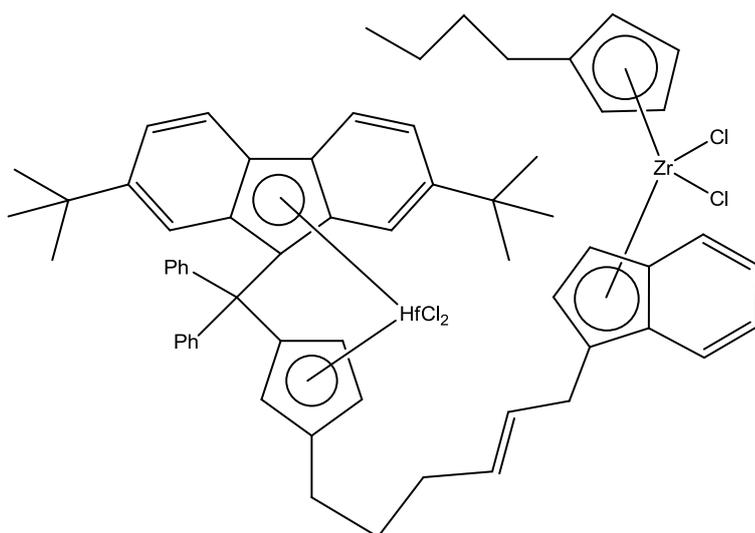
- En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-SR^B$ y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 5 En cada caso, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, $-NR^B_2$ y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- En cada caso, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a, $-PR^B_2$, $-P(OR^B)_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 10 En cada caso, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a, $-AsR^B_2$, $-As(OR^B)_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 15 En cada caso, los grupos carbono son grupos que contienen carbono que incluyen, pero no se limitan a, grupos alquil haluro que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, $-C(NR^B)H$, $-C(NR^B)R^B$, $-C(NR^B)OR^B$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 20 En cada caso, los grupos silicio son grupos que contienen silicio que incluyen, pero no se limitan a, grupos sililo tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, grupos siloxi y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los sustituyentes del grupo silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.
- En cada caso, los grupos germanio son grupos que contienen germanio que incluyen, pero no se limitan a, grupos germilo tales como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo, grupos germiloxi y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- 25 En cada caso, los grupos estaño son grupos que contienen estaño que incluyen, pero no se limitan a, grupos estannilo tales como grupos alquilestannilo, grupos arilestannilo, grupos arilalquilestannilo, grupos estannoxi (y "estannoxi"), y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos estaño incluyen, pero no se limitan a, grupos estannoxi.
- 30 En cada caso, los grupos plomo son grupos que contienen plomo, que incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilplomo, grupos arilplomo, grupos arilalquilplomo y similares, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- En cada caso, los grupos boro son grupos que contienen boro, que incluyen, pero no se limitan a, $-BR^B_2$, $-BX_2$, $-BR^B X$, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 35 En cada caso, los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio, que incluyen, pero no se limitan a, $-AlR^B$, $-AlX_2$, $-AlR^B X$, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R^B en cada caso puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 40 Ejemplos de grupos inorgánicos que se pueden usar como sustituyentes en cada caso incluyen, pero no se limitan a, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-AsX_2$, $-PX_2$, y similares, en donde X es un grupo monoaniónico tal como hidruro, amida, alcóxido, tiolato de alquilo y similares, y en donde cualquier grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido o sustituyente sobre estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 45 Ejemplos de grupos organometálicos que se pueden usar como sustituyentes, en cada caso, incluyen, pero, pero no se limitan a, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos organogalio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo, grupos organo-metales de transición, y similares, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- Los compuestos dinucleares de la presente invención son heteronucleares porque cada resto de metaloceno unido por el grupo enlazante alquenilo es diferente, y puede contener bien el mismo o bien un centro metálico diferente. De acuerdo con esto, cada M^1 , M^2 , M^3 , M^4 , M^5 , y M^6 es independientemente Zr, Hf, o Ti en la presente invención. A menudo, el metal es bien Zr o Hf. En las fórmulas anteriores, cada E es independientemente carbono o silicio. Cada E puede ser carbono en algunos aspectos de la invención.
- 50 Cada R^X , R^Y , y R^Z en el grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático o cíclico sustituido o sin sustituir o una combinación de los mismos. En un aspecto de la presente invención,

5 cada R^X , R^Y , y R^Z es independientemente un grupo alifático sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, cada R^X , R^Y , y R^Z puede ser independientemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, o trimetilsililmetilo. En otro aspecto, cada R^X , R^Y , y R^Z es un átomo de hidrógeno. Cada R^X , R^Y , y R^Z es independientemente un grupo aromático sustituido o sin sustituir, por ejemplo, que tiene hasta 20 átomos de carbono, en incluso otro aspecto de la presente invención.

Cada R^X , R^Y , y R^Z es independientemente un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, fenilo, naftilo, tolo, bencilo, ciclohexilo, o ciclohexilfenilo, o un átomo de hidrógeno, en otros aspectos de esta invención. Adicionalmente, cada R^X , R^Y y R^Z puede ser independientemente metilo, fenilo, bencilo o un átomo de hidrógeno en otro aspecto de la presente invención.

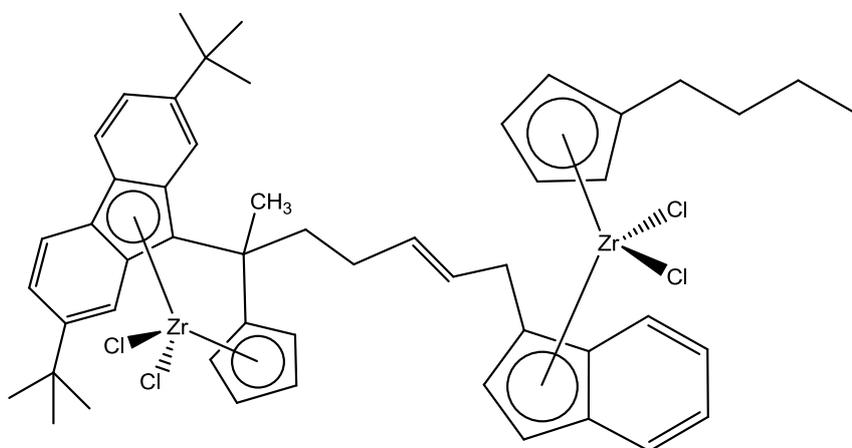
10 El número entero n en las fórmulas anteriores determina la longitud del grupo enlazante alqueno y cada n oscila independientemente de 0 a 12, inclusive. En un aspecto de esta invención, cada n independientemente es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6. En un aspecto diferente de la presente invención, cada n independientemente es 1, 2, 3, o 4.

Un ejemplo de un compuesto heterodinuclear de acuerdo con la presente invención es el compuesto siguiente, que se abrevia "DMET-1" en la descripción:



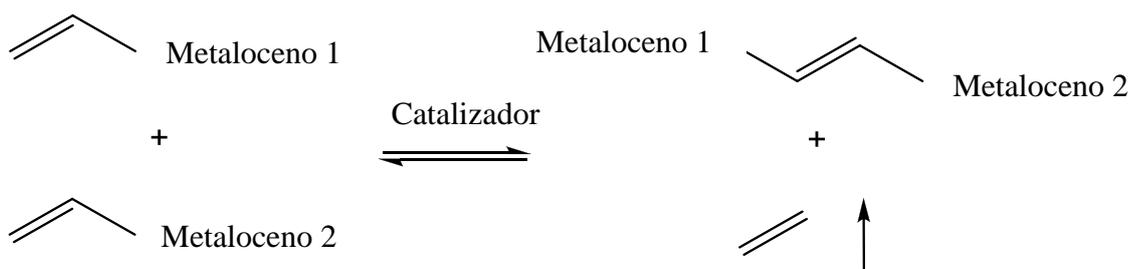
15

Los solicitantes han usado la abreviatura Ph para fenilo. Otro ejemplo ilustrativo y no limitante de un compuesto heterodinuclear de la presente invención incluye el compuesto siguiente, que se abrevia "DMET-2" en esta descripción:



20

También se proporcionan métodos de obtención del compuesto dinuclear de la presente invención. Uno de tales métodos para sintetizar un compuesto de metaloceno dinuclear se ilustra en el esquema general de reacción proporcionado a continuación:



Un compuesto de metaloceno que tiene un sustituyente alqueno está unido a otro compuesto metaloceno que tiene un sustituyente alqueno a través de la reacción de metátesis de olefinas en presencia de un catalizador adecuado. Generalmente, cada sustituyente alqueno puede ser de cualquier longitud y puede ser, por ejemplo, un sustituyente sobre un grupo puente o un sustituyente sobre un grupo de tipo ciclopentadienilo (por ejemplo, ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo). En el producto de reacción, los restos de metaloceno se conectan mediante un grupo enlazante alqueno. Se pueden producir en esta reacción gas u otras olefinas (por ejemplo, propileno).

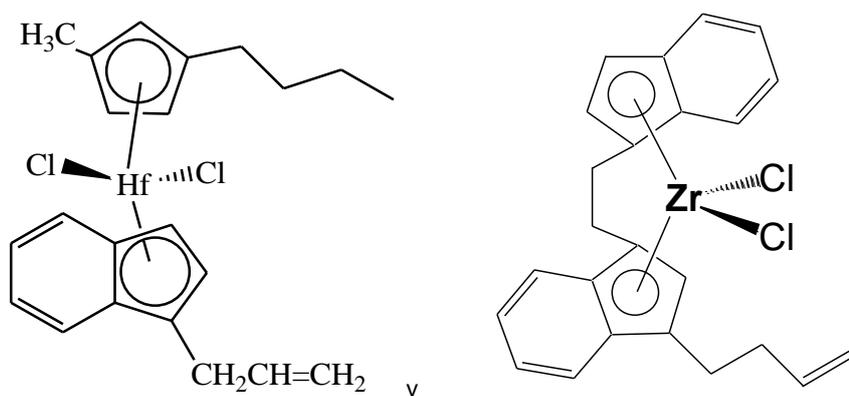
Se pueden emplear diversos catalizadores basados en metal en una reacción de metátesis de olefinas. Los metales usados a menudo incluyen rutenio, wolframio, molibdeno, y níquel. En los ejemplos que siguen, se empleó un catalizador de Metátesis Grubbs de primera Generación basado en rutenio, pero esta invención no está limitada a ningún catalizador de metátesis particular.

Las reacciones de metátesis se pueden realizar en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, disolventes de éste alifáticos, aromáticos o saturados. Los disolventes adecuados útiles en la producción de compuestos de metaloceno heterodinuclear incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, heptano, isobutano, cloruro de metileno, y similares. La selección de disolventes puede depender de muchos factores, por ejemplo, la temperatura deseada de reacción y solubilidad de bien los reactivos de metaloceno o el metaloceno heterodinuclear en el disolvente particular.

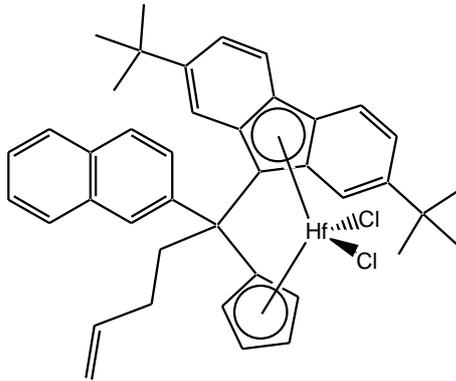
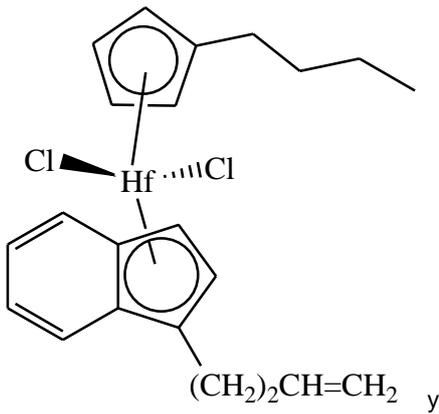
Las temperaturas de reacción de metátesis de olefinas adecuadas para producir los compuestos de metaloceno heterodinuclear de la presente invención están generalmente en un intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 150 °C. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C. La temperatura de reacción a menudo es un compromiso entre muchas variables, tales como el disolvente empleado, la presión de reacción, el tiempo de reacción, la cantidad y tipo de catalizador, rendimiento del producto y selectividad, y relación isómera, si se desea. Adicionalmente, el equilibrio de la reacción de metátesis puede dirigirse hacia el producto de metaloceno heterodinuclear si se retira o se ventila el gas de etileno del sistema de reacción.

Generalmente, no hay limitación en la selección de los compuestos de metaloceno que se pueden usar para formar los compuestos heterodinucleares de la presente invención, distintos de la presencia de un sustituyente alqueno en un grupo puente, un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, y/o un grupo fluorenilo. Ejemplos de compuestos de metaloceno que se pueden usar para producir compuestos heterodinucleares de la presente invención a través del esquema de reacción de metátesis de olefinas anterior incluyen, pero no se limitan a, los descritos en las Solicitudes de Patente de E.E.UU. 11/965,848, 11/965,982, y 11/966,081, presentadas el 28 de Diciembre de 2007.

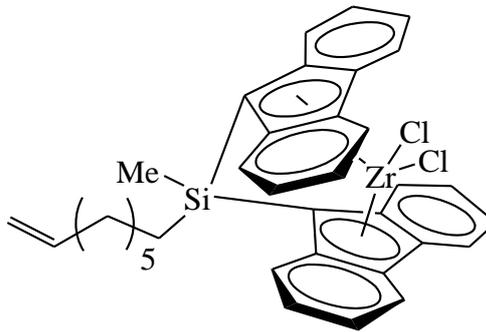
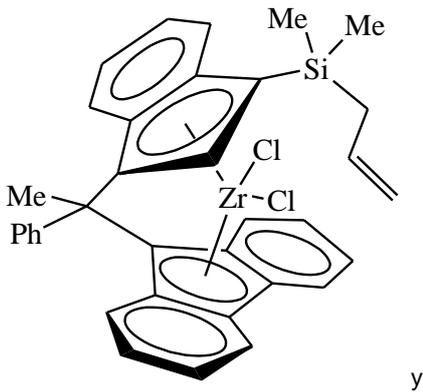
Un ejemplo ilustrativo y no limitante de los dos compuestos de metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de fórmula (A) es la reacción de:



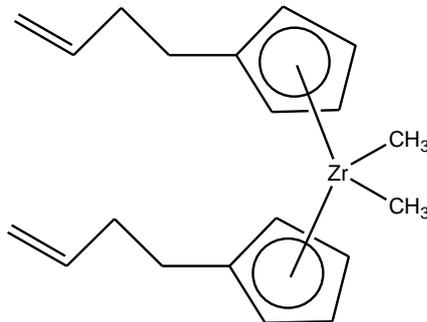
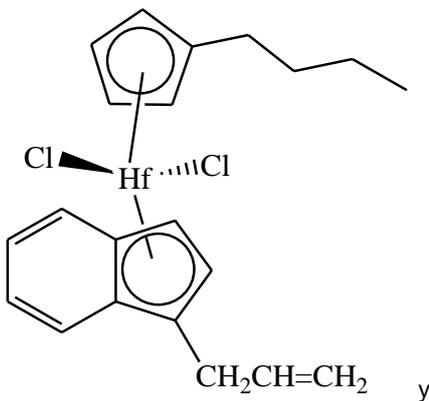
Un ejemplo ilustrativo y no limitante de los dos compuestos de metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de fórmula (B) es la reacción de:



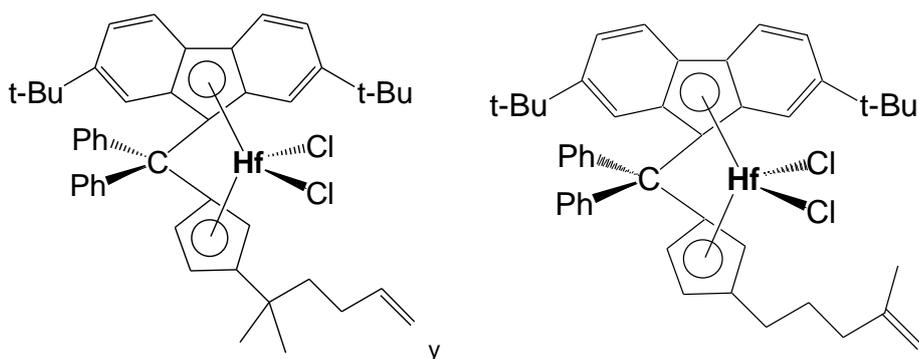
Un ejemplo ilustrativo y no limitante de los dos compuestos de metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de fórmula (C) es la reacción de:



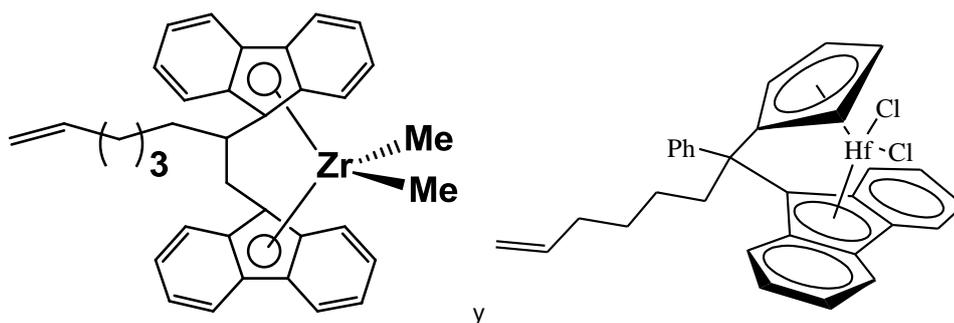
5 Un ejemplo ilustrativo y no limitante de los dos compuestos de metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de fórmula (IA)=(IB) es la reacción de:



Un ejemplo ilustrativo y no limitante de los dos compuestos de metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de fórmula (IIA)=(IIB) es la reacción de:



Un ejemplo ilustrativo y no limitante de los dos compuestos de metaloceno que se pueden usar para formar un compuesto heterodinuclear de fórmula (IIIA)=(IIIB) es la reacción de:



- 5 Los solicitantes han usado las abreviaturas Ph para fenilo, Me para metilo, y t-Bu para terc-butilo. Se pueden usar compuestos de metaloceno adicionales unidos mediante enlaces puente o sin unir mediante enlaces puente para producir los compuestos heterodinucleares de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no está limitado a la especie de metaloceno de partida proporcionada anteriormente, tampoco a las descritas en las Solicitudes de Patente de EE.UU. Nos. 11/965,848, 11/965,982, y 11/966,081.

10 COMPOSICIÓN CATALÍTICA

La presente invención también se refiere a composiciones catalíticas que emplean compuestos de metaloceno heterodinuclear. Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metaloceno dinuclear y un soporte-activador. Esta composición catalítica puede comprender además un compuesto de organoaluminio. Estas composiciones catalíticas se pueden utilizar para producir poliolefinas – homopolímeros, copolímeros, y similares – para una variedad de aplicaciones de uso final. El compuesto de metaloceno dinuclear en estas composiciones catalíticas pueden tener cualquiera de las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), o (IIIA)=(IIIB) discutidas anteriormente.

De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, se contempla que las composiciones catalíticas descritas en la presente memoria puedan contener más de un compuesto de metaloceno dinuclear y/o más de un soporte-activador. Adicionalmente, también se contempla más de un compuesto de organoaluminio. Adicionalmente, se pueden emplear uno o más compuestos de metaloceno en la composición catalítica, además del compuesto de metaloceno dinuclear (o compuestos).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metaloceno dinuclear, un soporte-activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está sustancialmente libre de compuestos aluminos, de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se discute a continuación, en ausencia de estos co-catalizadores adicionales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos cocatalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende un compuesto de metaloceno dinuclear y un soporte-activador puede comprender adicionalmente un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto incluyen, pero sin limitación, compuestos de aluminos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares, o cualquier combinación de los mismos. Puede estar presente más de un cocatalizador en la composición catalítica.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición catalítica que no requiere un soporte-activador. Tal composición catalítica comprende el producto de contacto de un producto de contacto de un compuesto de metaloceno dinuclear y un compuesto de aluminos, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o

combinaciones de los mismos. En este aspecto, el compuesto de metaloceno dinuclear tiene la fórmula (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), o (IIIA)=(IIIB).

SOPORTE-ACTIVADOR

- 5 La presente invención abarca diversas composiciones catalíticas que contienen un activador, que puede ser un soporte-activador. En un aspecto, el soporte-activador comprende un óxido sólido tratado químicamente. Como alternativa, el soporte-activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato laminar, un mineral de silicato no laminar, un mineral de aluminosilicato laminar, un mineral de aluminosilicato no laminar o cualquier combinación de los mismos. Generalmente, el soporte-activador contiene grupos ácidos de Brønsted o Lewis.
- 10 Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez potenciada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido de sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente funciona también como activador catalítico en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno dinuclear en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte-activador es evidente por la actividad
- 15 potenciada de la composición catalítica en conjunto, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares.
- 20 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión dador de electrones. Aun sin pretender estar obligado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente dador de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. Por tanto, o el soporte-activador exhibe una acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido tratado, o el soporte-activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Es un método para
- 25 cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.
- Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que exhibe un comportamiento ácido de Lewis o Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente dador de electrones, típicamente un anión dador de electrones, formando un soporte-activador.
- 30 Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usando para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,1 cm³/g. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,5 cm³/g. Según todavía otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 1,0 cm³/g.
- 35 En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 m²/g. En todavía otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.
- 40 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la Tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véanse: "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 11^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, c. A., y Bochmann, M., "Advanced Inorganic Chemistry", 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.
- 45 Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólidos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero sin limitación, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂ y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropoliwolframato, titania, circonia, magnesia, boria,
- 50 óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos o cualquier combinación de los mismos.
- El óxido sólido de esta invención engloba materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno, formando un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte-activador de la
- 55 presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-zirconia, zinc-aluminato, y similares.

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

Así, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente usado en las composiciones catalíticas de la presente invención pueden ser, o pueden comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, sílice-arcilla alúmina fluorada, y similares, o combinaciones de los mismos.

Cuando el componente dador de electrones comprende una sal de un anión dador de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de vuelta al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como fuente para el anión dador de electrones incluyen, pero sin limitación, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de una reactividad adversa del catión, efectos apareadores de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y similares, y termoestabilidad del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión dador de electrones incluyen, pero sin limitación, amonio, trietilamonio, tetraetilamonio, tetraetilfosfonio, H^+ y $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

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

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

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto o una combinación de materiales de óxido inorgánico que se trata químicamente con un componente dador 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 limitantes de metal o ión metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, circonio y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ión metálico incluyen, pero sin limitación, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, sílice-arcilla alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-arcilla alúmina tratada con cinc y después fluorada, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

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

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

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

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

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

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

- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión dador de electrones, formando una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla, formando el soporte-activador de óxido sólido.

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

- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión dador de electrones, formando una primera mezcla;
- 2) calcinar la primera mezcla, produciendo una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión dador de electrones, formando una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla, formando el soporte-activador de óxido sólido.

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

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

Según un aspecto de la presente invención, se trata el material de óxido sólido con una fuente de ión haluro, ión sulfato o una combinación de aniones, se trata opcionalmente con un ión metálico y se calcina entonces, proporcionando el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido en forma de partículas. Por ejemplo, puede tratarse el material de óxido sólido con una fuente de sulfato (denominado un "agente sulfatante"), una fuente de ión cloruro (denominado un "agente clorante"), una fuente de ión fluoruro (denominado un "agente fluorante") o una combinación de los mismos y se calcina, proporcionando el activador de óxido sólido. Los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero sin limitación, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-

arcilla alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido trifluoroacético, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilareada tal como montmorillonita pilareada opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro o cualquier combinación de los anteriores. Además, puede tratarse opcionalmente cualquiera de estos activadores-soportes con un ión metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en forma de partículas. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ión fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión fina del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero sin limitación, los alcoholes de 1 a 3 carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), hexafluorotitanato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio NH_4HF_2 como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, se trata el óxido sólido con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes fluorantes descritos anteriormente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero sin limitación, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares y combinaciones de los mismos. También se puede usar fluoruro de hidrógeno gaseoso o el propio flúor con el óxido sólido si se flúora mientras se calcina. Pueden emplearse también tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Es un método conveniente de puesta en contacto del óxido sólido con el agente fluorante vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

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

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

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poro mayor de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poro es mayor de aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, y según otro aspecto de la presente invención, mayor de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente un área superficial mayor de aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según otro aspecto de esta invención, el área superficial es mayor de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, en otra realización, el área superficial es mayor de aproximadamente $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

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

- El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en forma de partículas. Opcionalmente, se trata el óxido sulfatado adicionalmente con un ión metálico de tal modo que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, se forma la alúmina sulfatada mediante un proceso en el que se trata la alúmina con una fuente de sulfato, por ejemplo ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se efectúa generalmente formando una suspensión fina de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en que se ha añadido la concentración deseada de agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero sin limitación, los alcoholes de 1 a 3 carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.
- Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de calcinar es de 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 calcinar es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y según aún otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ión sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso están basadas en el peso del óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método adecuado incluyendo, pero sin limitación, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.
- Según otro aspecto de la presente invención, el soporte-activador usado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta invención comprende un soporte-activador intercambiador de iones incluyendo, pero sin limitación, compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato con estructuras laminares o no laminares, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, se usan como activadores-soportes aluminosilicatos laminares intercambiadores de iones tales como arcillas pilareadas. Cuando el soporte-activador ácido comprende un soporte-activador intercambiador de iones, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión dador de electrones tal como los dados a conocer en la presente memoria, aunque típicamente el soporte-activador intercambiador de iones no se trata con un anión dador de electrones.
- Según otro aspecto de la presente invención, el soporte-activador de esta invención comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y láminas capaces de expansión. Los activadores-soportes minerales de arcilla típicos incluyen, pero sin limitación, aluminosilicatos laminados intercambiadores de iones tales como arcillas pilareadas. Aunque se usa el término "soporte", no pretende considerarse como un componente inerte de la composición catalítica, sino en lugar de ello considerarse como una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación íntima con el componente de metaloceno.
- Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención engloban materiales en su estado natural o que se han tratado con diversos iones mediante humectación, intercambio iónico o pilarización. Típicamente, el soporte-activador de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han sometido a un intercambio iónico con cationes grandes, incluyendo cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de esta invención engloban también arcillas que se han sometido a un intercambio iónico con sales sencillas incluyendo, pero sin limitación, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.
- Según otro aspecto de la presente invención, el soporte-activador comprende una arcilla pilareada. El término "arcilla pilareada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio iónico con cationes complejos metálicos altamente cargados, típicamente polinucleares. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero sin limitación, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos y otros iones grandes. Por tanto, el término pilarización hace referencia a una reacción de intercambio sencilla en que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan por iones grandes altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan entonces en las entrecapas de la arcilla y, cuando se calcinan, se convierten en "pilares" de óxido metálico que soportan eficazmente las láminas de arcilla como estructuras de tipo columna. Por tanto, una vez se seca y calcina una arcilla, produciendo los pilares de soporte entre láminas de arcilla, se mantiene la estructura de rejilla expandida y se potencia la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material pilarizante y del material de arcilla original usado. Se encuentran ejemplos de arcillas pilarizantes y pilarizadas en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); patente de Estados Unidos n.º 4.452.910; patente de Estados Unidos n.º 5.376.611 y patente de Estados Unidos n.º 4.060.480.
- El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y láminas capaces de expansión. Puede usarse en la composición catalítica de la presente invención cualquier arcilla pilareada que pueda potenciar la polimerización de olefinas. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para pilarización incluyen, pero sin limitación, alófanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas y arcillas de lámina mixta; arcillas fibrosas incluyendo, pero sin limitación, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita y cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el soporte-

activador de arcilla pilareada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es la montmorillonita.

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

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

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

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

COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO

En un aspecto, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos incluyen, pero sin limitación, compuestos que tienen la fórmula:



en que R^C es un grupo alifático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^C puede ser etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

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



en que X^{25} es un hidrocarbilo; X^{26} es un alcóxido o arilóxido, un haluro o hidruro; y m es de 1 a 3, inclusive. Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo e incluye, pero sin limitación, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales y/o sustituidos con heteroátomos de los mismos.

40 En un aspecto, X^{25} es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^{25} es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^{25} puede ser etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo y similares en todavía otro aspecto de la presente invención.

45 Según un aspecto de la presente invención, X^{26} es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^{26} se selecciona independientemente de flúor o cloro. Sin embargo, en otro aspecto, X^{26} es cloro.

En la fórmula $Al(X^{25})_m(X^{26})_{3-m}$, m es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente m es 3. El valor de m no está limitado a ser un entero, por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de clúster de organoaluminio.

50 Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitación, compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes específicos de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-

octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

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

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

COMPUESTOS DE ALUMINOXANO

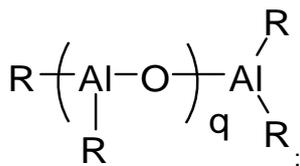
La presente invención proporciona además una composición catalítica que puede comprender un compuesto de aluminoxano. Como se usa en la presente memoria, el término "aluminoxano" hace referencia a compuestos, composiciones o especies discretas de aluminoxano, independientemente de cómo se preparen, formen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

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

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



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



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

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

Por tanto, los aluminóxanos que pueden emplearse en las composiciones catalíticas de la presente invención se representan generalmente por fórmulas tales como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$ y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminóxano que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Se preparan metilaluminóxano, etilaluminóxano e isobutilaluminóxano a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se hace referencia a ellos como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. Está también dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como se da a conocer en la patente de EE.UU. n.º 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 son al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepare, almacene y use el organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar en una única muestra de aluminóxano, y dichas combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan en la presente memoria.

En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de compuesto de metaloceno dinuclear (o compuestos, que incluyen compuestos de metaloceno) en la composición está generalmente entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, puede añadirse aluminóxano a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1.000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminóxanos pueden prepararse mediante diversos procedimientos. Se dan a conocer ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano en las patentes de EE.UU. n.º 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de aluminioalquilo tal como $(R^C)_3Al$, formando el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aun sin pretender estar obligado por esta afirmación, se cree que este método sintético puede procurar una mezcla de especies de aluminóxano tanto lineales como cíclicas R-Al-O, estando englobadas ambas por esta invención. Como alternativa, se preparan organoaluminóxanos haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^C)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

COMPUESTOS DE ORGANOBORO/ORGANOBORATO

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende compuestos de organoboro o organoborato. Tales compuestos incluyen compuestos neutros de boro, sales de borato y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos de fluororganoboro y fluororganoborato.

Puede utilizarse con la presente invención cualquier compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato. Los ejemplos de compuestos de fluororganoborato que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero sin limitación, arilboratos fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilaniilinio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluororganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero sin limitación, tris(pentafluorofenil)boro, tris-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aun sin pretender estar obligado por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluororganoborato y fluororganoboro y compuestos relacionados forman aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan con compuestos organometálicos o de metaloceno, como se da a conocer en la patente de EE.UU. 5.919.983. Los solicitantes contemplan también el uso de compuestos de diboro, o bisboro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tales como se dan a conocer en *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, pág. 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 (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales de compuesto de metaloceno dinuclear, (o compuestos, que incluyen compuestos de metaloceno) en la composición catalítica está en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato usada es de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto o compuestos de metaloceno (metaloceno dinuclear y cualquier otro metaloceno, si aplicable). Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato es de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto(s) de metaloceno.

COMPUESTOS IÓNICOS IONIZANTES

La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un compuesto iónico ionizante. Es un compuesto iónico ionizante un compuesto iónico que puede funcionar como cocatalizador para potenciar la actividad de la composición catalítica. Aun sin pretender estar obligado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aun sin pretender estar obligado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no alcadienilo, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador o cocatalizador independientemente de si ioniza el metaloceno dinuclear, extrae un ligando de modo que forme un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno dinuclear, se coordina simplemente con un ligando o activa el metaloceno mediante cualquier otro mecanismo.

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

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero sin limitación, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de *N,N*-dimetilalanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de *N,N*-dimetilalanilinio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilalanilinio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de *N,N*-dimetilalanilinio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilalanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilalanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de propilio, tetraquis(m-tolil)borato de propilio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de propilio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de propilio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de propilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de propilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis-(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis-(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, 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, y similares, o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no están limitados a estos; se dan a conocer otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes en las patentes de EE.UU. nº 5.576.259 y 5.807.938.

MONÓMEROS OLEFÍNICOS

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

Pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas en esta invención. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con las composiciones catalíticas de esta invención incluyen, pero sin limitación, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Pueden polimerizarse también olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo pero sin limitación ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno y norbornadieno, y similares, como se describe anteriormente. Puede emplearse también estireno como monómero en la presente invención.

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

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

20 Aun sin pretender estar obligado por esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o retardar la polimerización. Por tanto, no se esperaría que la porción o porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina retiradas de algún modo del doble enlace de carbono-carbono dificultaran la reacción en el modo en que podrían los mismos sustituyentes olefínicos situados más próximos al doble enlace de carbono-carbono. Según un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactante es etileno, de modo que las polimerizaciones son una homopolimerización que implica solo etileno o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención pueden usarse en la polimerización de compuestos de diolefina incluyendo, pero sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

PREPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN CATALÍTICA

30 En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalítica que comprende un producto de contacto de un compuesto de metaloceno dinuclear y un soporte-activador. Tal composición puede comprender además un compuesto de organoaluminio. Adicionalmente, esta composición catalítica puede comprender además un cocatalizador opcional, en donde el cocatalizador opcional es un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, se proporciona una composición catalítica que comprende el producto de contacto de un compuesto de metaloceno dinuclear y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

Esta invención abarca adicionalmente métodos de obtención de estas composiciones catalíticas, tales como, por ejemplo, poner en contacto los componentes catalíticos respectivos en cualquier orden o secuencia.

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

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

55 En otro aspecto, pueden dividirse uno o más de los componentes catalíticos y usarse en diferentes tratamientos de puesta en precontacto. Por ejemplo, se alimenta parte de un componente catalítico a un primer recipiente de puesta en precontacto para poner en precontacto con al menos otro componente catalítico, mientras que se alimenta el resto de ese mismo componente catalítico a un segundo recipiente de puesta en precontacto para poner en precontacto con al menos otro componente catalítico, o se alimenta directamente al reactor, o una combinación de los mismos. La puesta

en precontacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitada, diversos dispositivos de mezclado estático, un matraz, un recipiente de cualquier tipo o combinaciones de estos aparatos.

- 5 En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalizadores (por ejemplo, metalloceno dinuclear, soporte-activador, cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras la polimerización se produce. Como alternativa, pueden ponerse en precontacto dos cualesquiera o más de estos componentes catalíticos en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de puesta en precontacto puede ser continua, en que se alimenta el producto con precontacto continuamente al reactor, o puede ser un proceso por etapas o por lotes en que se añade un lote de producto con precontacto para elaborar una composición catalítica. Esta etapa de puesta en precontacto puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede oscilar de unos pocos segundos a tanto como varios días o más. En este aspecto, la etapa de puesta en precontacto continua dura generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continuo dura desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o desde aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.
- 10 15 Una vez se pone en contacto con el soporte-activador la mezcla con precontacto del compuesto de metalloceno dinuclear, monómero olefínico y cocatalizador de organoaluminio, esta composición (con la adición del soporte-activador) se denomina "mezcla con postcontacto". La mezcla con postcontacto permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla con precontacto y el soporte-activador oscilan generalmente de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto está en el intervalo de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 1 hora. La etapa de puesta en precontacto, la etapa de puesta en postcontacto, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin puesta en precontacto ni puesta en postcontacto. Sin embargo, no se requiere una etapa de puesta en precontacto ni una etapa de puesta en postcontacto.
- 20 25 La mezcla con postcontacto puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla con precontacto y el soporte-activador, de tal modo que una porción de los componentes de la mezcla con precontacto se inmovilice, adsorba o deposite sobre el mismo. Cuando se emplea calentamiento, generalmente se calienta la mezcla con postcontacto a una temperatura de entre aproximadamente -17,8 °C a aproximadamente 65,6 °C, o de aproximadamente 4,4 °C a aproximadamente 35 °C.
- 30 35 Según un aspecto de esta invención, la relación molar de moles totales de compuesto de metalloceno dinuclear a moles de compuesto de organoaluminio en una composición catalítica está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000. Incluso, en otro aspecto, la relación molar de moles de compuesto de metalloceno dinuclear a moles de compuesto de organoaluminio está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de los moles totales del compuesto de metalloceno dinuclear (o compuestos, que incluyen metalloceno o metalloceno dinuclear adicional) a la cantidad total de compuesto de organoaluminio (o compuestos) tanto en la mezcla puesta en precontacto como en la mezcla postcontactada, si se emplean las etapas de puesta en precontacto y/o postcontacto.
- 40 Cuando se usa una etapa de puesta en precontacto, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina a moles totales de metalloceno dinuclear en la mezcla puesta en precontacto está 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 dar cuenta de aspectos de esta invención en que se emplean más de un monómero olefínico y/o más de un metalloceno y/o metalloceno dinuclear en una etapa de puesta en precontacto. Además, esta relación molar puede estar en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1 en otro aspecto de la invención.
- 45 50 Generalmente, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a soporte-activador está en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.000. Si se emplean más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte-activador, esta relación está basada en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a soporte-activador está en el intervalo de aproximadamente 3:1 a 1:100, o de aproximadamente 1:1 a 1:50.
- 55 En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de metalloceno dinuclear a soporte-activador está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un metalloceno dinuclear (o compuesto o compuestos de metalloceno adicionales) y/o más de un soporte-activador, esta relación está basada en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación en peso está en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. Incluso, en otro aspecto, la relación en peso del (de los) compuesto(s) de metalloceno al soporte-activador está en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Según algunos aspectos de esta invención, no se requieren compuestos de aluminóxano para formar la composición catalítica. Así, la polimerización se produce en ausencia de aluminóxanos. De acuerdo con esto, la presente invención puede usar, por ejemplo, compuestos de organoaluminio y un soporte-activador en ausencia de aluminóxanos. Aun sin

pretender estar obligado por la siguiente afirmación, se cree que el compuesto de organoaluminio probablemente no activa el catalizador de metaloceno de la misma manera que un compuesto de organoaluminoxano.

5 Adicionalmente, en algunos aspectos, no se requiere que los compuestos de organoboro y organoborato formen una composición catalítica de esta invención. No obstante, pueden utilizarse compuestos aluminoxanos, de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos, en otras composiciones catalíticas contempladas y comprendidas en la presente invención. Por ello, se pueden emplear compuestos aluminoxanos, de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos, con los compuestos de metaloceno dinuclear, bien en presencia o en ausencia de un soporte-activador, y bien en presencia o en ausencia de un compuesto de organoaluminio.

10 Las composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente una actividad catalítica mayor de aproximadamente 100 g de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según requiera el contexto) por g de soporte-activador por hora (abreviado gP/(gAS□h)). En otro aspecto, la actividad catalítica es mayor de aproximadamente 150, mayor de aproximadamente 200 o mayor de 250 gP/(gAS□h). En aún otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalítica mayor de aproximadamente 500, mayor de
15 aproximadamente 1.000 o mayor de aproximadamente 1.500 gP/(gAS□h). Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalítica es mayor de aproximadamente 2.000 gP/(gAS□h). Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90 °C y una presión de etileno de aproximadamente 3,79 MPa (550 psig).

20 Otros aspectos de la presente invención no requieren un soporte-activador. Estas composiciones catalíticas comprenden un producto de contacto de un producto de contacto de un compuesto de metaloceno dinuclear y un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos. Tales composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente actividades catalíticas mayores que aproximadamente 100 gramos de polietileno por hora por gramo de los compuestos de aluminoxano, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes respectivos, o combinaciones de los mismos.
25 En otro aspecto, la actividad catalítica es mayor que aproximadamente 250, o mayor que aproximadamente 500 gramos de polietileno por hora por gramo de los compuestos de aluminoxano, compuestos de organoboro o organoborato, compuestos iónicos ionizantes respectivos o combinaciones de los mismos. Incluso, en otro aspecto, la actividad catalítica es mayor que aproximadamente 1000, o mayor que aproximadamente 2000 gramos de polietileno por hora.

30 Como se discute anteriormente, puede ponerse en precontacto en algunos aspectos de esta invención cualquier combinación de compuesto de metaloceno dinuclear, soporte-activador, compuesto de organoaluminio y monómero olefínico. Cuando ocurre cualquier puesta en precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero olefínico usado en la etapa de puesta en precontacto sea el mismo que la olefina para polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de puesta en precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos durante un primer periodo de tiempo, puede usarse esta mezcla con precontacto en una etapa de puesta en postcontacto posterior
35 entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, puede usarse el compuesto de metaloceno dinuclear, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno en una etapa de puesta en precontacto durante un primer periodo de tiempo, y se pone en contacto entonces esta mezcla con precontacto con el soporte-activador, formando una mezcla con postcontacto que se pone en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para
40 contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, el soporte-activador y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 1 hora o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla con postcontacto se deja permanecer opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Según un
45 aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla con precontacto y cualquier componente catalítico restante son de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora.

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

50 Las composiciones catalíticas de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas, formando homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, y similares. Uno de dichos procesos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención comprende poner en contacto la composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico bajo condiciones de polimerización, produciendo un polímero olefínico, en el que la composición catalítica comprende un producto de contacto de un compuesto de metaloceno dinuclear y un soporte-activador. El compuesto de metaloceno dinuclear en las composiciones catalíticas
55 pueden tener cualquiera de las fórmulas (A), (B), (C), (IA)=(IB), (IIA)=(IIB), o (IIIA)=(IIIB) discutidas anteriormente.

A menudo, una composición catalítica de la presente invención, empleada en un proceso de polimerización, comprenderá además un compuesto de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.
60

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

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

Según un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Se pueden alimentar continuamente monómero, diluyente, catalizador y comonómero a un reactor de bucle donde ocurre la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización, y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede evaporarse rápidamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero sin estar limitadas a, evaporación rápida, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se da a conocer un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como proceso de formación de partículas), por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

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

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

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

Según todavía otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se ponen en contacto con la composición catalítica por agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de

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

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

Las condiciones que se controlan para la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades de polímero deseadas incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización está generalmente dentro de un intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 °C, o de aproximadamente 75 a aproximadamente 85 °C.

Las presiones adecuadas variarán también según el reactor y tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6,895 MPa (1000 psig). La presión para polimerización en fase gaseosa es habitualmente de aproximadamente 1379 a aproximadamente 3447 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se ejecuta generalmente a aproximadamente 137.895 a 517.107 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que aparece a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Según un aspecto de esta invención, se controla la relación de hidrógeno a monómero olefínico en el proceso de polimerización. Esta relación en peso puede oscilar de 0 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de hidrógeno, basada en el peso del monómero olefínico. Por ejemplo, puede controlarse la relación de reactante o alimentación de hidrógeno a monómero olefínico a una relación en peso que entra dentro de intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 7500 ppm, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5000 ppm, o de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm.

En polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno a monómero etilénico, independientemente del comonómero o comonómeros empleados, se controla generalmente a una relación en peso dentro de intervalo de aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 1.000 ppm, pero la relación en peso específica diana puede depender del peso molecular polimérico deseado o del índice de fluidez (MI). Para polímeros etilénicos (homopolímeros, copolímeros, etc.) que tienen un MI de aproximadamente 1 g/10 min, la relación en peso de hidrógeno a etileno está típicamente en el intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 250 ppm, tal como por ejemplo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 225 ppm, o de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 200 ppm.

Incluso, en otro aspecto, el gas efluente de descarga de los reactores de polimerización descritos en la presente memoria generalmente tienen una relación molar de hidrógeno a monómero de olefina de menos de aproximadamente 0,01, aunque esta relación puede depender del peso molecular polimérico deseado, MI, etc. En una polimerización de etileno, la relación molar de hidrógeno:etileno puede ser típicamente menor que aproximadamente 0,01, y a menudo, menor que aproximadamente 0,005.

La concentración de reactantes que entran en el reactor de polimerización puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina polimérica y el método de formación de ese producto pueden determinar en última instancia las propiedades y atributos poliméricos deseados. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación del estrés y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en estado fundido, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Esta invención también se dirige a los polímeros producidos por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en la presente memoria. Pueden formarse artículos de fabricación a partir de y pueden comprender, los polímeros producidos de acuerdo con esta invención.

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse por diversas técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de

las poliolefinas. Pueden formarse artículos de fabricación a partir de, y pueden comprender, los polímeros etilénicos de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

5 Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con los procesos de esta invención tienen generalmente un índice en fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 g/10 min. Se contemplan índices en fusión en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 g/10 min, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 g/10 min, en algunos aspectos de esta invención.

10 La densidad de los polímeros basados en etileno producidos usando uno o más compuestos de metaloceno dinuclear descritos en la presente memoria típicamente cae dentro del intervalo de aproximadamente 0,88 a aproximadamente 0,97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero etilénico está en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,95 g/cm³. Incluso, en otro aspecto, la densidad está en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,94 g/cm³.

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

Ejemplos

25 La invención se ilustra además mediante los ejemplos siguientes, que no deben interpretarse en modo alguno como imposición de limitaciones sobre el alcance de esta invención. Otros aspectos diversos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos, que, después de leer la descripción en la presente memoria, pueden sugerir ellos mismos, a un experto en la material sin salirse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones anejas.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) se obtuvieron en un espectrómetro Varian Mercury Plus 300 NMR operando a 300 MHz para ¹H NMR (disolvente CDCl₃, referenciado frente al pico de CHCl₃ residual a 7,24 ppm) y 75 MHz para ¹³C NMR (disolvente CDCl₃, referenciado frente a la línea central de CHCl₃ a 77,00 ppm).

30 Además de NMR, se usó un procedimiento de espectrometría de masas de desorción térmica (espectrometría de masas de sonda de inserción directa o DIPMS) para caracterizar e identificar los compuestos de metaloceno dinuclear en los ejemplos. La espectrometría de masas tenía las capacidades siguientes: ionización de impacto electrónico de 70 ev, intervalo de masas de 35 a 1200 amu, accesorio de inserción de sonda directa con temperatura máxima de al menos 650 °C, y programa informático capaz de integrar picos nachos típicos de pruebas de sonda. El método se desarrolló usando un instrumento Finnigan™ TSQ 7000™, intervalo de barrido de 35a 1400 (tiempo de barrido 1 segundo), puntas de sonda de alambre delgado convencional (con bucle en la punta), temperatura de fuente de 180 °C, colector de vacío 2 x 10⁻⁶ y programa informático Finnigan™ Excalibur™ para integración de picos y control de instrumento. Se podrían utilizar otros instrumentos que tienen intervalo de masas y capacidades de sonda comparables.

40 En el procedimiento DIPMS, la muestra se coloca en la punta de la sonda usando una microjeringa. En la práctica, la gota más pequeña de muestra que se puede transferir a la sonda normalmente proporciona los mejores resultados. Después de colocar la muestra en la sonda, se permite que se quede durante aproximadamente 5-10 min para permitir la evaporación de la mayoría del diluyente/disolvente que contiene los compuestos de interés. Permitir que el diluyente/disolvente se evapore antes de insertar la sonda en el instrumento dará la oportunidad, entre otras cosas, de que la gota caiga de la punta durante el proceso de inserción. Después de insertar la sonda, los ciclos de adquisición de datos y el programa de temperatura comienzan. El programa de temperatura usado era 50 °C (mantenido 1 min), rampa de temperatura 30 °C/min, temperatura final 650 °C (mantenido 5 min). Este programa tarda 26 minutos en completarse. El filamento se devolvió en 0,5 min a la prueba y se mantuvo hasta completarse el programa de temperaturas. Después de un par de minutos para dejar que se enfríe la punta de la sonda, se retiró la sonda del instrumento y se completó el ciclo de análisis.

50 El instrumento Finnigan™ tenía volumen iónico removible; estos se cambiaron y se limpiaron después de cada dos ensayos para minimizar la formación de residuo en las lentes y otros componentes de la fuente. Los resultados típicamente se muestran como representaciones mostrando la corriente iónica total frente al tiempo.

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

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

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

5 Las caracterizaciones reológicas en fundido se determinaron por métodos adecuados. Por ejemplo, se realizaron medidas de cizalla oscilatorias de pequeña-deformación (10%) en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES usando geometría plana-paralela. Todos los ensayos reológicos se realizaron a $190\text{ }^\circ\text{C}$.

10 Se obtuvieron los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares usando una unidad de cromatografía a alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de $145\text{ }^\circ\text{C}$. Se usó BHT (2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) a una concentración de $0,5\text{ g/l}$ como estabilizador en TCB. Se usó un volumen de inyección de $200\text{ }\mu\text{l}$ con una concentración polimérica nominal de $1,5\text{ mg/ml}$. Se llevó a cabo la disolución de la muestra en TCB estabilizado calentando a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS ($7,8\times 300\text{mm}$) y se calibraron con un patrón de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex[®] BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

15 Las distribuciones de peso molecular y los perfiles de ramificaciones se obtuvieron mediante cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) usando un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son las descritas anteriormente. Sin embargo, el volumen de inyección de muestra era $500\text{ }\mu\text{L}$. Las muestras se introdujeron en el detector FTIR a través de una línea de transferencia calentada y flujo celular (ventana de KBr, ruta óptica 1 mm , y volumen celular $70\text{ }\mu\text{L}$ ca.). Las temperatura de la línea de transferencia y flujo celular se mantuvieron a $143\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ y $140\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. En estos estudios se usó un espectrofotómetro A Perkin Elmer FTIR (PE 2000) equipado con un detector de banda estrecha de telururo de cadmio y mercurio (MCT).

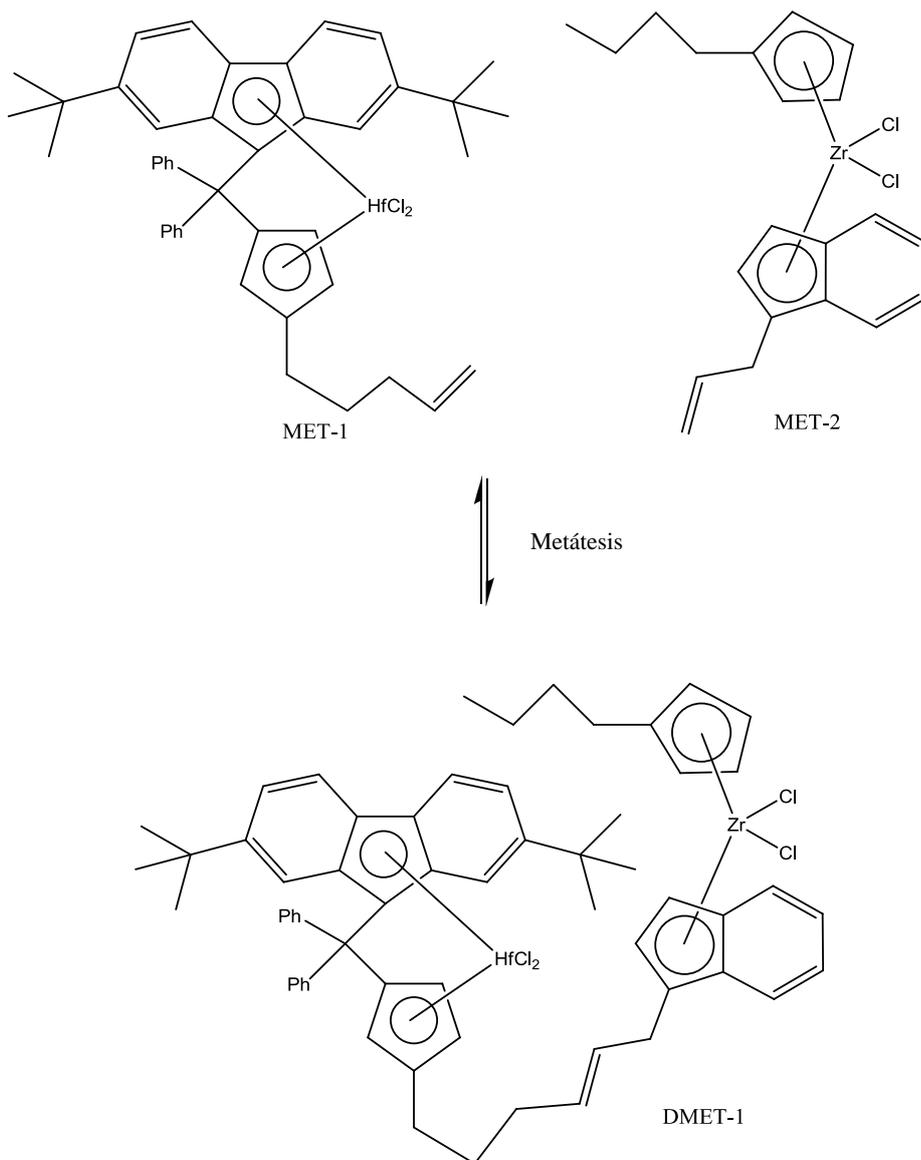
20 Todos los espectros se adquirieron usando el programa informático Perkin Elmer Timebase. El espectro del ruido de fondo del disolvente TCB se obtuvo antes de cada ensayo. Todos los espectros IR se midieron a una resolución de 8 cm^{-1} (16 escaneos). Los cromatogramas se generaron usando el valor de absorbancia cuadrática media sobre la región espectral $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ (es decir, FTIR sirve como un detector de concentración). Los cálculos de peso molecular se realizaron como se describió previamente usando un patrón de polietileno de amplio peso molecular (PE) [véase Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB, Polymer 2000;41:7175]. Los espectros de fracciones individuales de tiempo del cromatograma se analizaron posteriormente para ver los niveles de ramificación de comonomero usando técnicas quimiométricas. Todos los espectros de calibración se tomaron a concentraciones de muestra que excedían ampliamente las necesarias para una buena señal a ruido (es decir, $> 0,08\text{ mg/mL}$ en el detector).

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

Ejemplo 1

40 *Síntesis de DMET-1 usando metátesis de olefina de dicloruro de difenilmetiliden (3-(penten-4-il)ciclopentadienil)(9-2,7-di-*terc*-butilfluorenil) hafnio con dicloruro de (n-butilciclopentadienil)(1-alilindenil) zirconio*

DMET-1 es un compuesto nanoligado, heterodinuclear de la presente invención. Se produjo usando dos reactivos metallocenos diferentes y es, por tanto, un compuesto heteronuclear. El primer reactivo metaloceno usado para producir DMET-1 era dicloruro de difenilmetiliden (3-(penten-4-il)ciclopentadienil) (9-2,7-di-*terc*-butilfluorenil) hafnio (abreviado "MET-1"). El segundo reactivo metaloceno usado era dicloruro de (n-butilciclopentadienil)(1-alilindenil) zirconio, o $\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{(C}_9\text{H}_6\text{-1-(CH}_2\text{CH=CH}_2\text{))ZrCl}_2, \text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ZrCl}_2$ (abreviado "MET-2"). El esquema de reacción para este ejemplo inventivo se ilustra a continuación (Ph = fenilo):



Los materiales de partida de metaloceno MET-1 y MET-2 se pueden preparar de acuerdo con métodos adecuados. Las técnicas ilustrativas se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 7,517,939 y 7,226,886.

- 5 Aproximadamente 3,3 g (4 mmol, 824,23 g/mol) de MET-1 y 1,75 g (4 mmol, 438,54 g/mol) de MET-2 se cargaron a un reactor en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron aproximadamente 100 mL de tolueno al reactor, formando una disolución marrón oscura. La disolución resultante se decantó en un reactor que contenía aproximadamente 100 mg de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilidino rutenio (IV) (catalizador de metátesis de primera generación Grubbs). Los contenidos del reactor se agitaron durante 14 días en una atmósfera inerte, y se descargó en etileno producido. A
10 continuación, se dejó que la mezcla de reacción resultante se asentase.

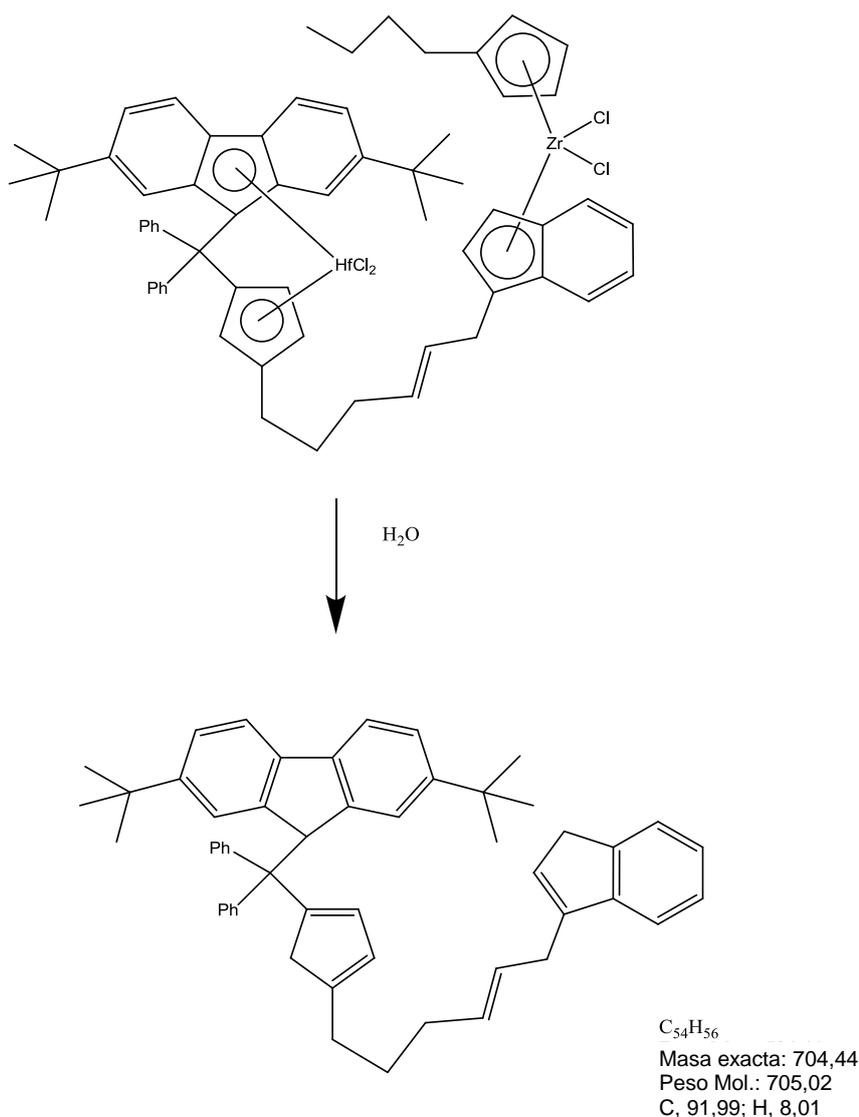
La disolución de la mezcla de reacción se decantó desde los sólidos asentados y después se sometió a destilación fraccionada a vacío elevado creando un residuo sólido marrón (producto sólido denotado como fracción B de catalizador). El residuo sólido marrón se trató con una mezcla que contenía 40 mL de pentano y 4 mL de tolueno. La mezcla resultante se decantó de nuevo y el disolvente se recogió (producto sólido denotado como fracción A de catalizador). La fracción soluble se sometió a destilación fraccionada y después se trató sucesivamente con 40 mL de
15 pentano y 4 mL de tolueno (producto sólido denotado como fracción C de catalizador). Este proceso de separación basado en solubilidad se repitió un total de tres veces. El producto sólido de la fracción B era aproximadamente 1,033 g de un sólido marrón, el producto sólido de la fracción A era aproximadamente 0,812 g de un sólido amarillo a marrón claro y el producto sólido de la fracción C era aproximadamente 1,286 g de un sólido amarillo. La fracción soluble final
20 se concentró a un sólido amarillo-marrón (denotado como fracción D de catalizador) que pesaba aproximadamente 1,9 g. Estas fracciones de catalizador se evaluaron en reacciones de polimerización, véanse los Ejemplos 3-16.

Una muestra de cada fracción de catalizador se disolvió en D-cloroformo para formar una disolución para análisis mediante 1H-NMR. **Las figuras 1-4** presentan los datos de NMR para las fracciones A-D de catalizador, respectivamente. **Las figuras 5-6** presentan los datos de NMR para los compuestos homodinucleares basados en MET-2 y MET-1, respectivamente. Las resonancias de NMR distintas presentes en las **FIGS. 1-4** – que no están relacionadas con bien los compuestos homodinucleares (es decir, como en las **FIGS. 5-6**), reactivos de metaloceno, o disolventes – indican la presencia de los compuestos heterodinucleares deseados, DMET-1.

Ejemplo 2

Síntesis de DMET-1 e hidrólisis posterior de DMET-1 al ligando libre, C₅₄H₅₆

Se cargaron en un vial aproximadamente 76 mg de MET-1, 40 mg de MET-2, y 2 mg de dicloruro de bis(triciclohexilfosfin)bencilideno rutenio (IV) (catalizador de metátesis de primera generación Grubbs) y se disolvieron en 2 mL de benceno-d₆. Después de 3 días, se hidrolizó una muestra de la mezcla de reacción con una mezcla que contenía aproximadamente 30 microlitros en agua en aproximadamente 0,5 mL de tolueno. Como se muestra en el siguiente esquema de reacción, el metal se hidrolizó al ligando libre (C₅₄H₅₆) y el ligando se caracterizó posteriormente.



15 La muestra de ligando libre (C₅₄H₅₆) se analizó usando el procedimiento de espectrometría de masas de desorción térmica, DIPMS, esbozado anteriormente. Tal como se ilustra en las **FIGS. 7-8**, el ión molecular prominente observado era consistente con el peso molecular esperado de 704 Daltons del ligando libre (C₅₄H₅₆), indicando que se había producido en DMET-1.

EJEMPLOS 3-16

Ensayos de polimerización usando sistemas catalizadores que contienen DMET-1

Los compuestos de metaloceno dinuclear de la presente invención se usaron como parte de un sistema de catalizador para polimerizar olefinas. Todas las polimerizaciones se realizaron en un reactor semicontinuo de acero inoxidable de un galón (3,8 L). Se usaron isobutano y cocatalizador de alquilaluminio en todos los experimentos de polimerización. Se realizó el procedimiento de polimerización típico como sigue: se añadieron alquil aluminio, el soporte-activador y el metaloceno en orden mediante un puerto de carga mientras se descargaba vapor de isobutano. Se cerró el puerto de carga y se añadieron aproximadamente 2 l de isobutano. Se agitaron los contenidos del reactor, se calentaron a la temperatura de ciclo deseada y se introdujo entonces etileno junto con la cantidad deseada de -hexeno. Se alimentó etileno a demanda para mantener la presión especificada para la duración especificada del ciclo de polimerización. Se mantuvo el reactor y se controló a la temperatura de ciclo deseada a lo largo de la polimerización. Después de completarse, se paró el flujo de etileno y la presión del reactor se bajó lentamente. Se abrió el reactor, se recogió el producto polimérico y se secó a vacío aproximadamente a 50 °C durante al menos 2 horas.

La Tabla I resume las formulaciones de sistema de catalizador empleadas para los ejemplos 3-16. En los Ejemplos 3-16, se evaluaron las fracciones de catalizador del Ejemplo 1. Estas fracciones de catalizador contenían DMET-1, el compuesto homodinuclear basado en MET-1, y el compuesto homodinuclear basado en MET-2 (y pequeñas cantidades de metalocenos MET-1 y MET-2 sin reaccionar). Las condiciones específicas de polimerización eran un tiempo de ensayo de 30 minutos, temperatura de reacción de 80 °C o 95 °C, 3,103 MPa (450 psig) de alimentación de etileno, 45 gramos de 1-hexeno, y 0,5 mmol de triisobutilaluminio (TIBA) por 100 mg de alúmina sulfatada. La carga de la fracción catalítica se varió en los Ejemplos 3-16.

Tabla I. Ejemplos 3-16 usando fracciones catalíticas del Ejemplo 1.

Ejemplo	Fracción catalítica	mg Catalizador	Temp (°C)	mg A-S	g PE	HLMI
3	C	1	80	108	25,2	0,22
4	C	2,5	80	120	19,3	0,01
5	A	1	80	107	39,4	0,97
6	A	1	95	141	33,7	1,5
7	A	2,5	95	95	42,5	2,5
8	A	2,5	80	109	44,7	0,3
9	B	1	80	81	16,9	0,31
4,5	B	2,5	80	106	37,2	0,75
11	B	1	95	103	22,6	0,79
12	B	2,5	95	105	37,6	1,96
5,9	D	1	80	98	37,5	1,73
14	D	2,5	80	74	60,9	0,5
15	D	1	95	92	35,8	1,1
7,3	D	2,5	95	113	51,7	1,92

Notas sobre la Tabla I:

- mg A-S – miligramos de soporte-activador amina sulfatada.

- g PE – gramos de copolímero de etileno/hexeno producido.

25 - MI era demasiado bajo para medirlo; HLMI en unidades de g/10 min.

La Tabla II resume la distribución de peso molecular para cada uno de los Ejemplos 3-16. Estos datos se generaron usando cromatografía de exclusión de tamaños, de acuerdo con el procedimiento discutido anteriormente.

Tabla II. Datos de distribución de peso molecular para los ejemplos 3-16

Ejemplo	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn
3	108.9	707	2876	6,5
4	130.0	761	2657	5,8
5	102.6	472	2451	4,6
6	56,2	410	2114	7,3
7	43,8	356	1652	3,7
8	97,4	466	2267	4,8
9	92,7	602	2669	6,5
4,5	99,6	531	2553	5,3
11	74,1	424	1719	5,7
12	63,7	387	1674	6,1
5,9	115,8	684	2825	5,9
14	99,4	651	2803	6,6
15	63,6	430	1589	6,8
7,3	59,6	433	1566	7,3

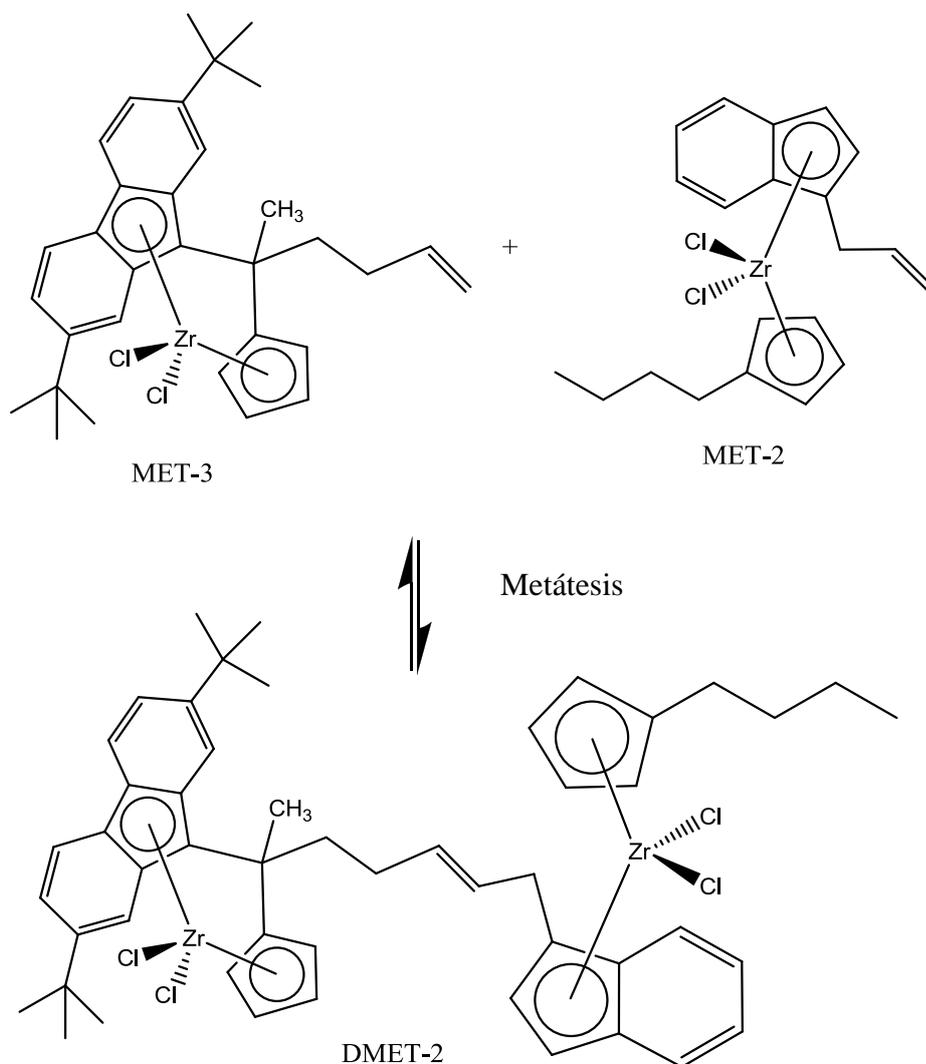
Notas sobre la Tabla II:

- Mn – peso molecular medio numérico.
- Mw – peso molecular medio ponderal.
- 5 - Mz – z-peso molecular medio.
- Mw/Mn – PDI o índice de polidispersidad.

Ejemplo 17

10 *Síntesis de DMET-2 usando metátesis de olefina de dicloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-1-il)metano zirconio con dicloruro de (n-butilciclopentadienil)(1-alilindenil) zirconio*

15 DMET-2 es un compuesto nanoligado, heterodinuclear de la presente invención. Se produjo usando dos reactivos metallocenos diferentes y es, por tanto, un compuesto heteronuclear. El primer reactivo metalloceno usado para producir DMET-2 era dicloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-1-il) metano zirconio (abreviado "MET-3"). El segundo reactivo metalloceno usado era dicloruro de (n-butilciclopentadienil)(1-alilindenil) zirconio, o $\{C_5H_4-[(CH_2)_3CH_3] (C_9H_6-1-(CH_2CH=CH_2))ZrCl_2, C_{21}H_{24}ZrCl_2$ (abreviado "MET-2"). El esquema de reacción de era ejemplo inventivo se ilustra a continuación:



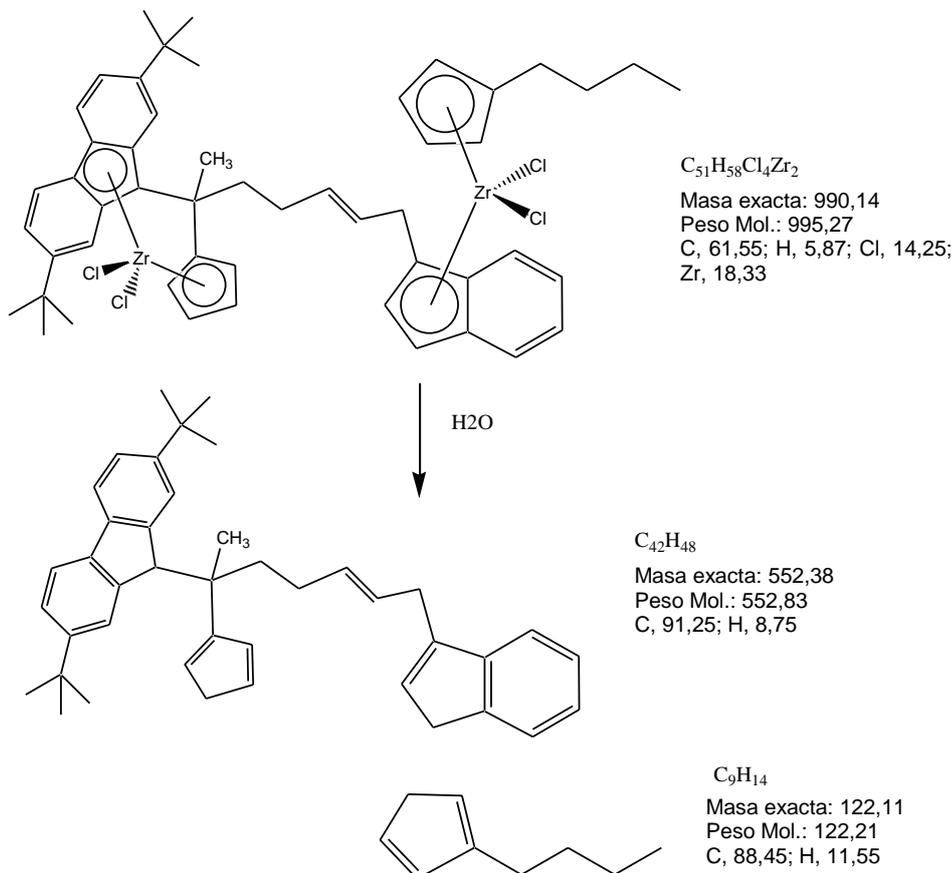
El material de partida de metaloceno MET-3 se puede preparar de acuerdo con métodos adecuados. Una de tales técnicas se describe en la patente de EE.UU. 7,064,225.

- 5 Se disolvieron aproximadamente 1,28 g (2,2 mmol, 584,77 g/mol) de MET-3 en 40 mL de tolueno y 0,98 (2,2 mmol, 438,54 g/mol) de MET-2 en 60 mL de tolueno, y estas disoluciones se cargaron en un reactor en atmósfera inerte de nitrógeno. La disolución resultante tenía un color naranja tostado. Durante la agitación, se añadió al reactor una disolución de 0,057 g de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilidina rutenio (IV) (catalizador de metátesis de primera generación Grubbs) en 10 mL de tolueno. Los contenidos del reactor se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera inerte, y se descargó en etileno producido. Después de aproximadamente 28 horas, se añadieron
- 10 aproximadamente 0,052 g de catalizador de metátesis adicional en 5 mL de tolueno. Después de 6 días totales de reacción, la mezcla de reacción heterogénea turbia-rojiza se concentró a vacío. El residuo se lavó sucesivamente con tres porciones de 20-mL de pentano. El producto resultante se secó después a vacío a un sólido coloreado naranja-salmón, que se usó en los Ejemplos 18-26 son purificación adicional.
- 15 Una muestra de este producto se disolvió en D-cloroformo para formar una disolución para análisis mediante $^1\text{H-NMR}$. **La FIG. 9** presenta datos de NMR para esta mezcla de producto. **La FIG. 10** presenta datos de NMR para compuestos homodinucleares basados en MET-3. Las distintas resonancias RMN presentes en la **FIG. 9** – que no están relacionadas bien con los compuestos homodinucleares (es decir, como en las **FIGS. 5y 10**), reactivos de metaloceno, o disolventes – indican la presencia de los compuestos heterodinucleares deseados, DMET-2.

20 Ejemplo 18

Hidrólisis de DMET-2 al ligando libre

Una muestra del producto de reacción del Ejemplo 17 (que contiene DMET-2) se cargó a un vial y se trató con aproximadamente 0,5 mL de D-cloroformo y 5 microlitros de agua. Esta mezcla se dejó que se hidrolizase durante 2 días a temperatura ambiente. Como se muestra en el siguiente esquema de reacción, el metal se hidrolizó al ligando libre y el ligando se caracterizó posteriormente.



5

La muestra de ligando libre se analizó usando el procedimiento de espectrometría de masas de desorción térmica, DIPMS, esbozado anteriormente. Como se ilustra en la FIG. 11, el ión molecular prominente observado era consistente con el peso molecular esperado de 552 Daltons del ligando libre indicando que se había producido en DMET-2.

EJEMPLOS 19-26

10 Ensayos de polimerización usando sistemas catalizadores que contienen DMET-2

Los ensayos de polimerización para los ejemplos 19-26 usaban sustancialmente el mismo procedimiento que el de los Ejemplos 3-16. La Tabla III resume las formulaciones de sistema de catalizador empleadas para los ejemplos 19-26. En los Ejemplos 19-26, se evaluó el producto de reacción del Ejemplo 17. Este producto contenía DMET-2, el compuesto homodinuclear basado en MET-3, y el compuesto homodinuclear basado en MET-2 (y pequeñas cantidades de MET-2 y MET-3 sin reaccionar). Las condiciones específicas de polimerización eran un tiempo de ensayo de 30 minutos, temperatura de reacción de 80°C, 2,896 MPa (420 psig) de alimentación de etileno, 45 gramos de 1-hexeno, y 0,5 mmol de triisobutilaluminio (TIBA) por 100 mg del soporte-activador. La carga del catalizador con relación al soporte-activador se varió en los Ejemplos 19-26.

15

Tabla III. Ejemplos 19-26 usando el producto catalítico del Ejemplo 17.

Ejemplo	mg de catalizador	A-S	g PE	MI	HLMI	SR
8,6	2,5	SA	100	0,13	5,52	42,46
20	4,0	SA	133	0,15	5,91	39,40
21	5,0	SA	149	0,15	6,96	46,40
9,9	3,6	SA	176	0,08	5,34	66,75

ES 2 617 686 T3

23	1,5	FAS	141	0,09	4,32	48,00
24	2,0	FAS	160	0,10	4,43	44,30
25	4,0	FAS	124	0,14	6,70	47,85
26	3,6	FAS	83	0,21	7,95	37,86

Notas sobre la Tabla III:

- A-S – soporte-activador usado: SA para alúmina sulfatada; FAS para sílice-alúmina fluorada, como se describe en el Ejemplo 3 (A-S3) en la Solicitud de Patente de EE.UU. No. 12/052,620.

- g PE – gramos de copolímero de etileno/hexeno producido.

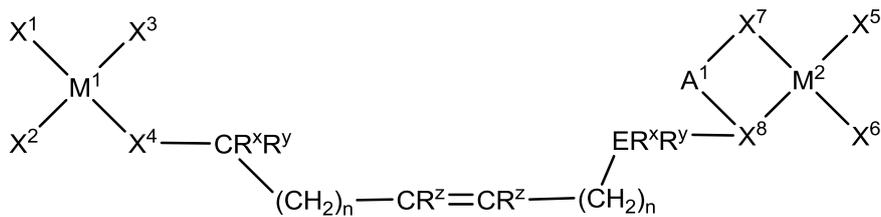
5

- MI y HLMI – unidades de g/10 min.

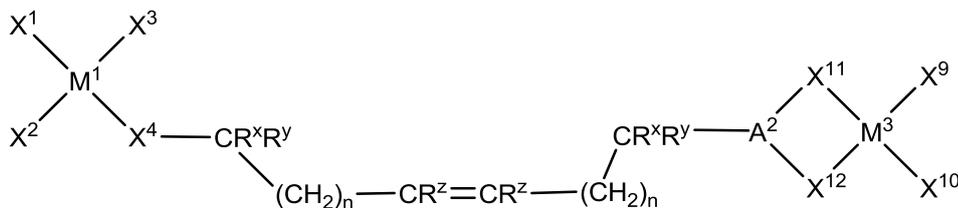
- SR – relación de cizalla, HLMI/MI.

REIVINDICACIONES

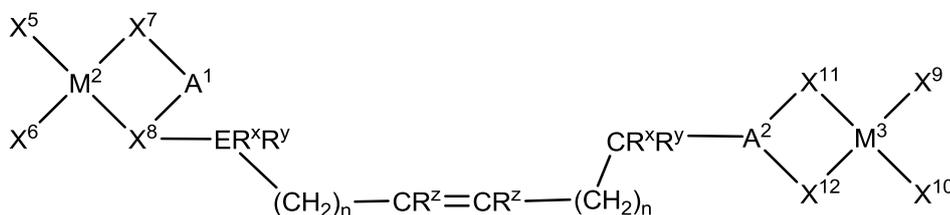
1. Un compuesto de metaloceno dinuclear que tiene la fórmula:



(A);



(B); o



(C);

5

en la que:

10 cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , y X^{10} independientemente es hidrógeno; BH_4 ; un haluro; un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloóxido, grupo hidrocarbiloilato, grupo hidrocarbiloamino, o grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

15 cada X^3 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o sin sustituir, cualquier sustituyente en X^3 es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

20 cada X^4 independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^4 distinto de un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

25 cada X^7 , X^{11} , y X^{12} independientemente es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^7 , X^{11} , y X^{12} distinto de un grupo puente es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

30 cada X^8 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, cualquier sustituyente en X^8 distinto de un grupo puente y un grupo enlazante alquenilo es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo sustituido o sin sustituir;

35 cada A^1 independientemente es un grupo puente sustituido o sin sustituir que comprende bien un grupo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono, una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono o un átomo puente de carbono, silicio, germanio, estaño, boro, nitrógeno, o fósforo, cualquier sustituyente en A^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;

40 cada A^2 independientemente es un grupo puente sustituido que comprende bien un átomo puente de silicio, un átomo puente de germanio, un átomo puente de estaño, un átomo puente de carbono, o una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono, cualquier sustituyente en A^2 distinto del grupo alquenilo enlazante es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos;

45 cada M^1 , M^2 , y M^3 es independientemente Zr, Hf, o Ti;

cada E independientemente es carbono o silicio;

cada R^X , R^Y , y R^Z es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos; y

cada n es independientemente un número entero en un intervalo de desde 0 a 2, inclusive.

5 2. El compuesto de la reivindicación 1, en donde cada X^1 , X^2 , X^5 , X^6 , X^9 , y X^{10} es independientemente un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un haluro.

10 3. El compuesto de la reivindicación 1, en donde cada sustituyente sobre X^3 , cada sustituyente sobre X^4 distinto de un grupo enlazante alqueno, cada sustituyente sobre X^7 , X^{11} , y X^{12} distinto de un grupo puente, y cada sustituyente sobre X^8 distinto de un grupo puente y un grupo enlazante alqueno, es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo o un grupo hexilo.

4. El compuesto de la reivindicación 1, en donde:

cada X^3 es independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir;

cada X^4 es independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido;

X^7 es un grupo fluorenilo sustituido;

15 X^8 es un grupo ciclopentadienilo sustituido; y

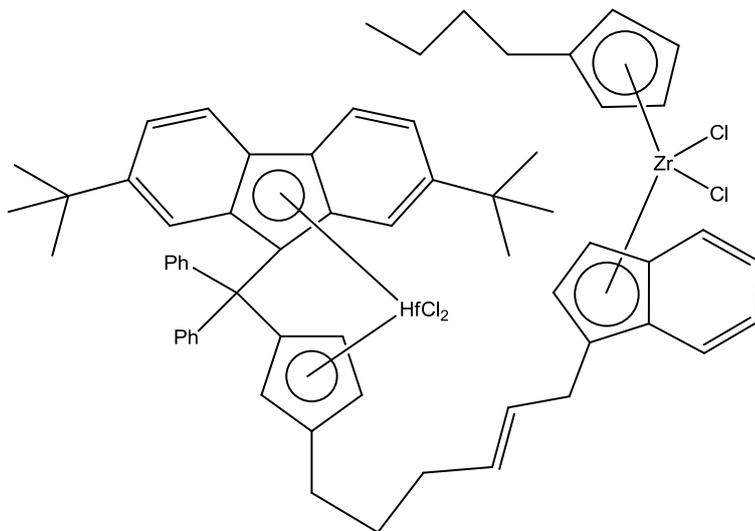
al menos uno de X^{11} y X^{12} es un grupo fluorenilo sustituido.

5. El compuesto de la reivindicación 1, en donde cada A^1 y A^2 comprende independientemente un átomo puente de carbono o una cadena puente de 2 a 5 átomos de carbono.

20 6. El compuesto de la reivindicación 1, en donde cada sustituyente sobre A^1 y cada sustituyente sobre A^2 distinto de un grupo enlazante alqueno es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo o un grupo naftilo.

7. El compuesto de la reivindicación 1, en donde cada M^1 , M^2 , y M^3 es independientemente Zr o Hf, y cada n es independientemente 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6.

8. El compuesto de la reivindicación 1, en donde el compuesto es:



25

; o

- $M^1, M^2, M^3, M^4, M^5,$ y M^6 son independientemente Zr, Hf, o Ti;
- cada E independientemente es carbono o silicio;
- cada $R^X, R^Y,$ y R^Z es independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo cíclico, aromático o alifático sustituido o sin sustituir, o una combinación de los mismos; y
- 5 cada n es independientemente un número entero en un intervalo de desde 0 a 2, inclusive;
- con la condición que (IA) no es el mismo que (IB), (IIA) no es el mismo que (IIB), y (IIIA) no es el mismo que (IIIB).
10. Una composición catalítica que comprende un producto de contacto del compuesto de metaloceno dinuclear de la reivindicación 1 o la reivindicación 9 y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.
- 10 11. Una composición catalítica que comprende un producto de contacto del compuesto de metaloceno dinuclear de la reivindicación 1 o la reivindicación 9 y un soporte-activador, en donde el soporte-activador comprende preferiblemente alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, sílice-arcilla alúmina fluorada, o cualquier combinación de las mismas.
- 15 12. La composición catalítica de la reivindicación 11, en donde el soporte-activador comprende un óxido sólido tratado con un anión dador de electrones, preferiblemente:
- el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolwolframato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, un óxido mixto de los mismos o cualquier mezcla de los mismos; y
- 20 el anión dador de electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, o cualquier combinación de los mismos.
13. La composición catalítica de la reivindicación 11, que además comprende un compuesto de organoaluminio, en donde el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos.
- 25 14. Un proceso para polimerizar olefinas, proceso que comprende poner en contacto la composición catalítica de la reivindicación 11 con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde el monómero de olefina comprende preferiblemente etileno y el comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno,
- 30 1-octeno, 1-deceno, estireno o mezclas de los mismos.
15. Un polímero de olefina producido mediante el proceso de la reivindicación 14.

FIG. 1

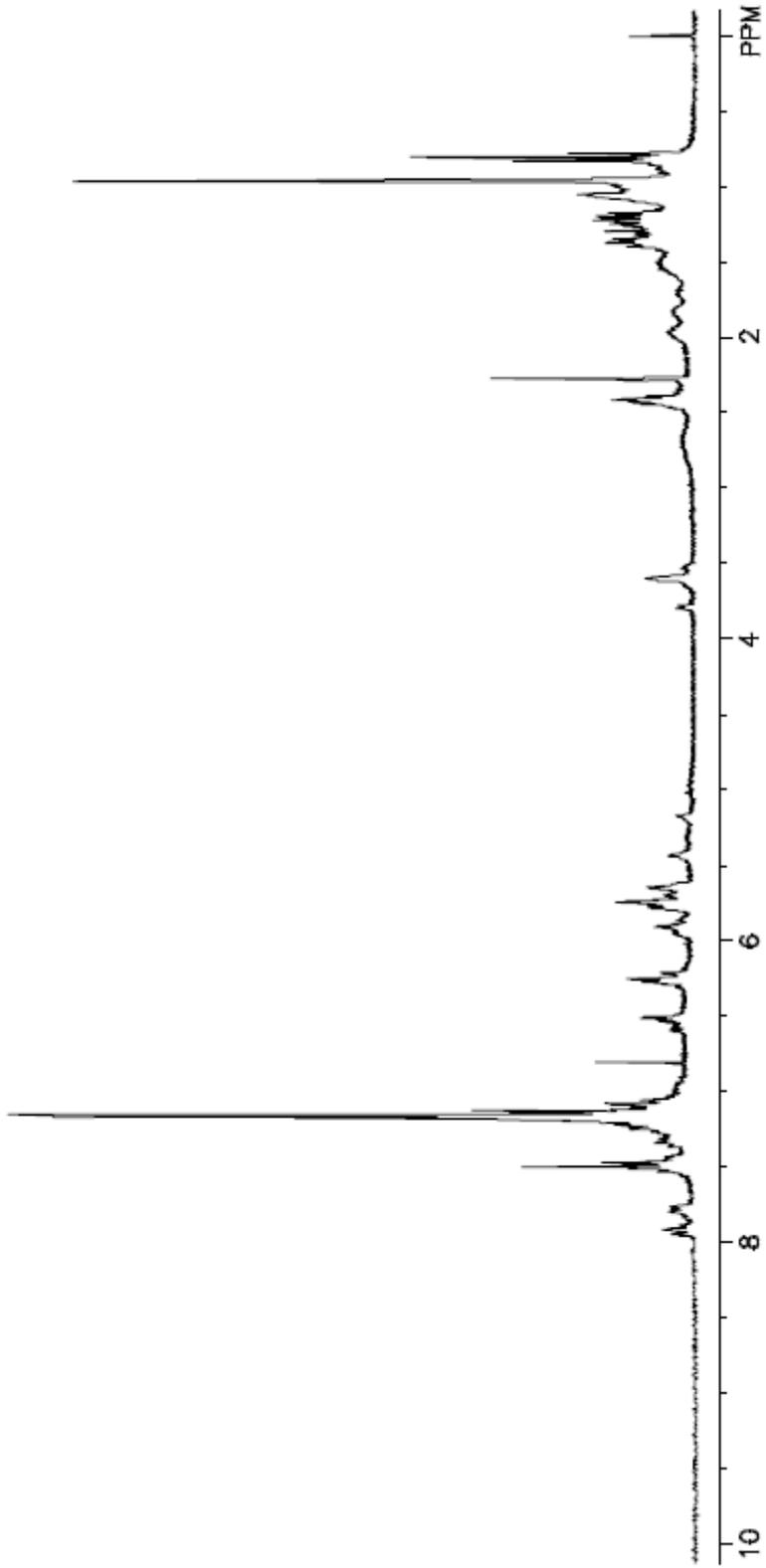


FIG. 2

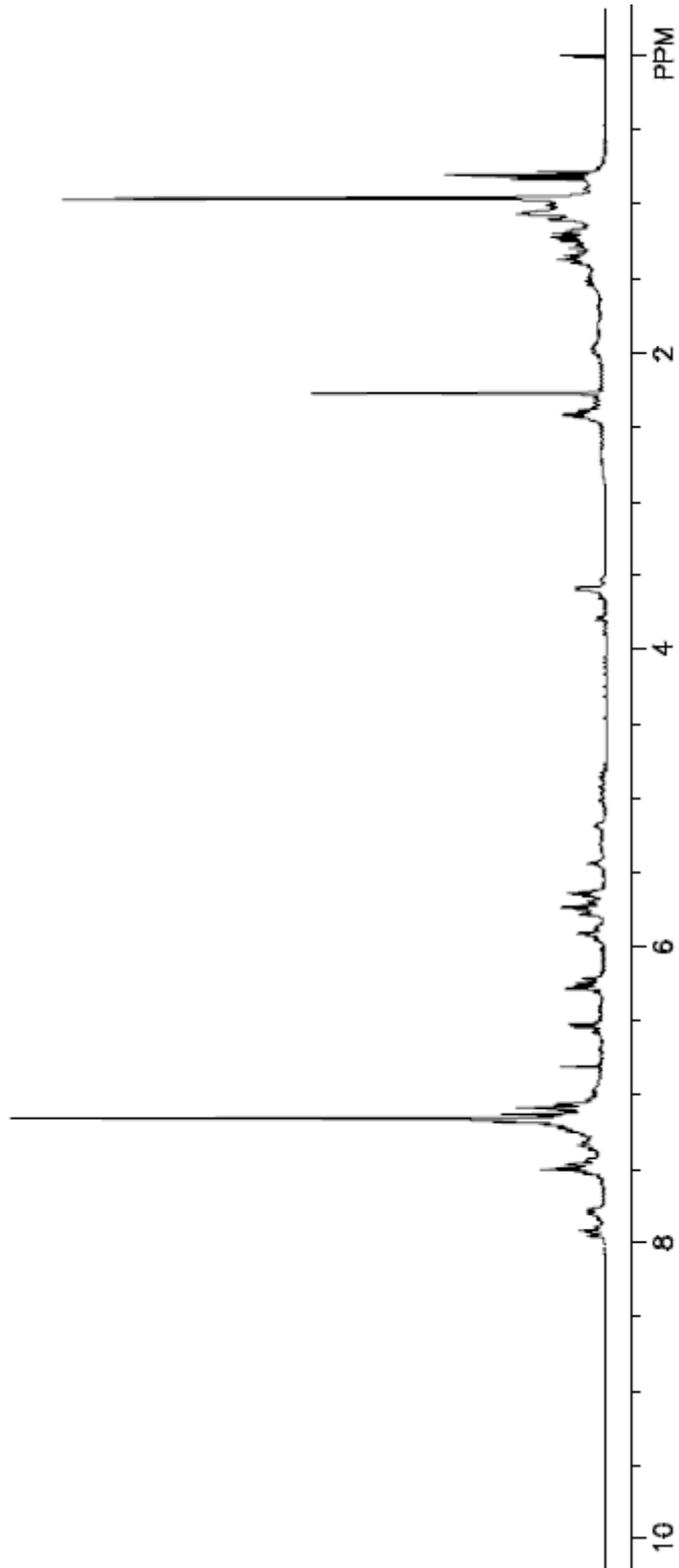


FIG. 3

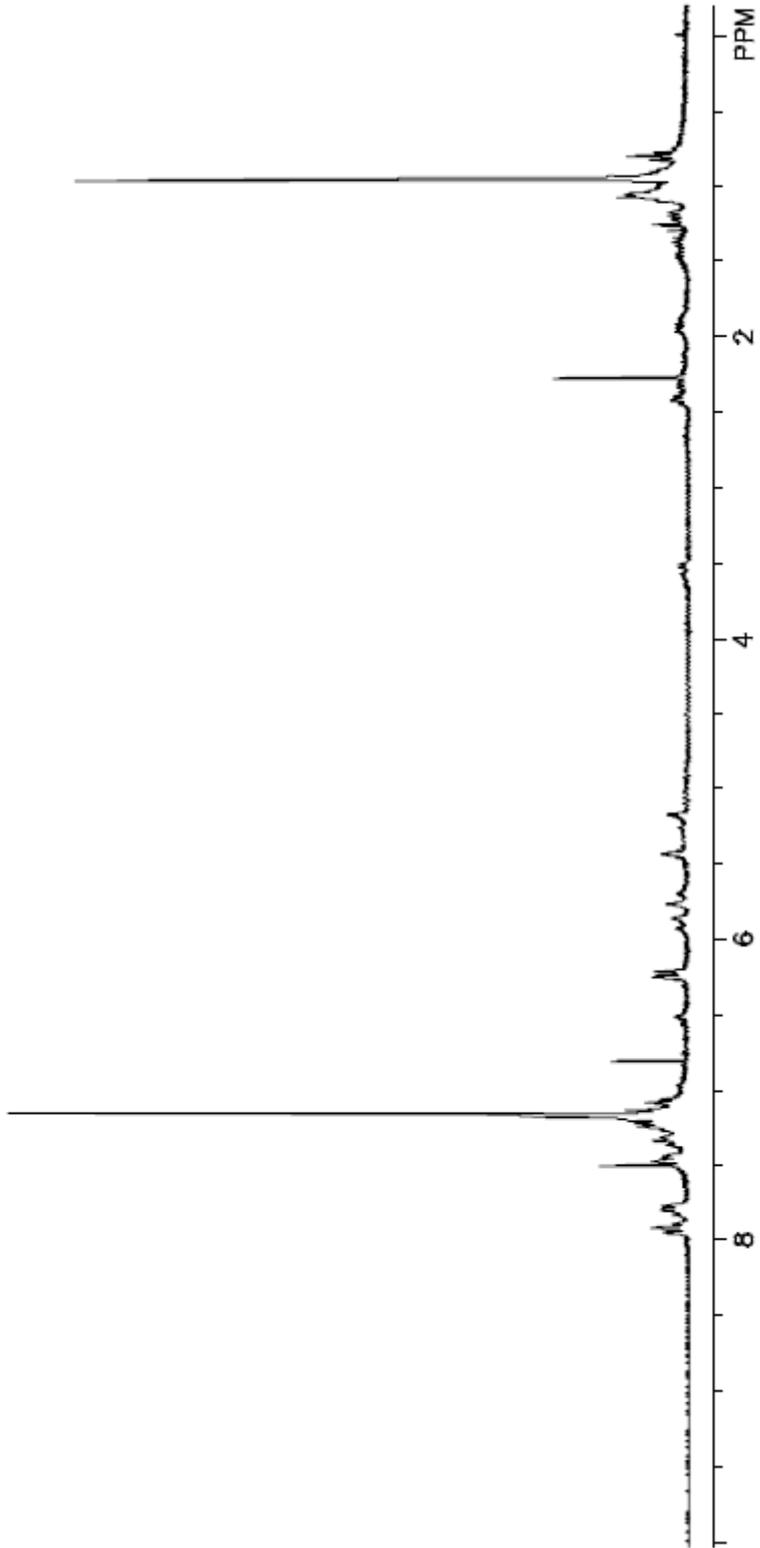
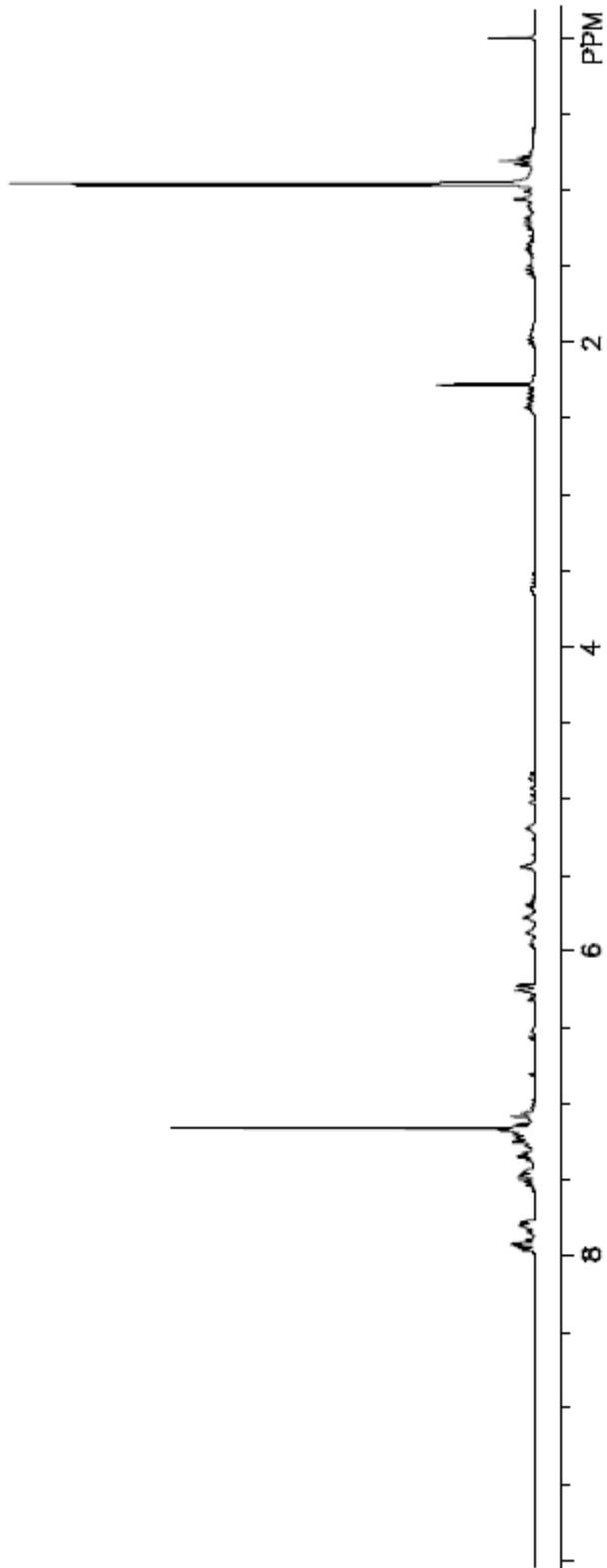


FIG. 4



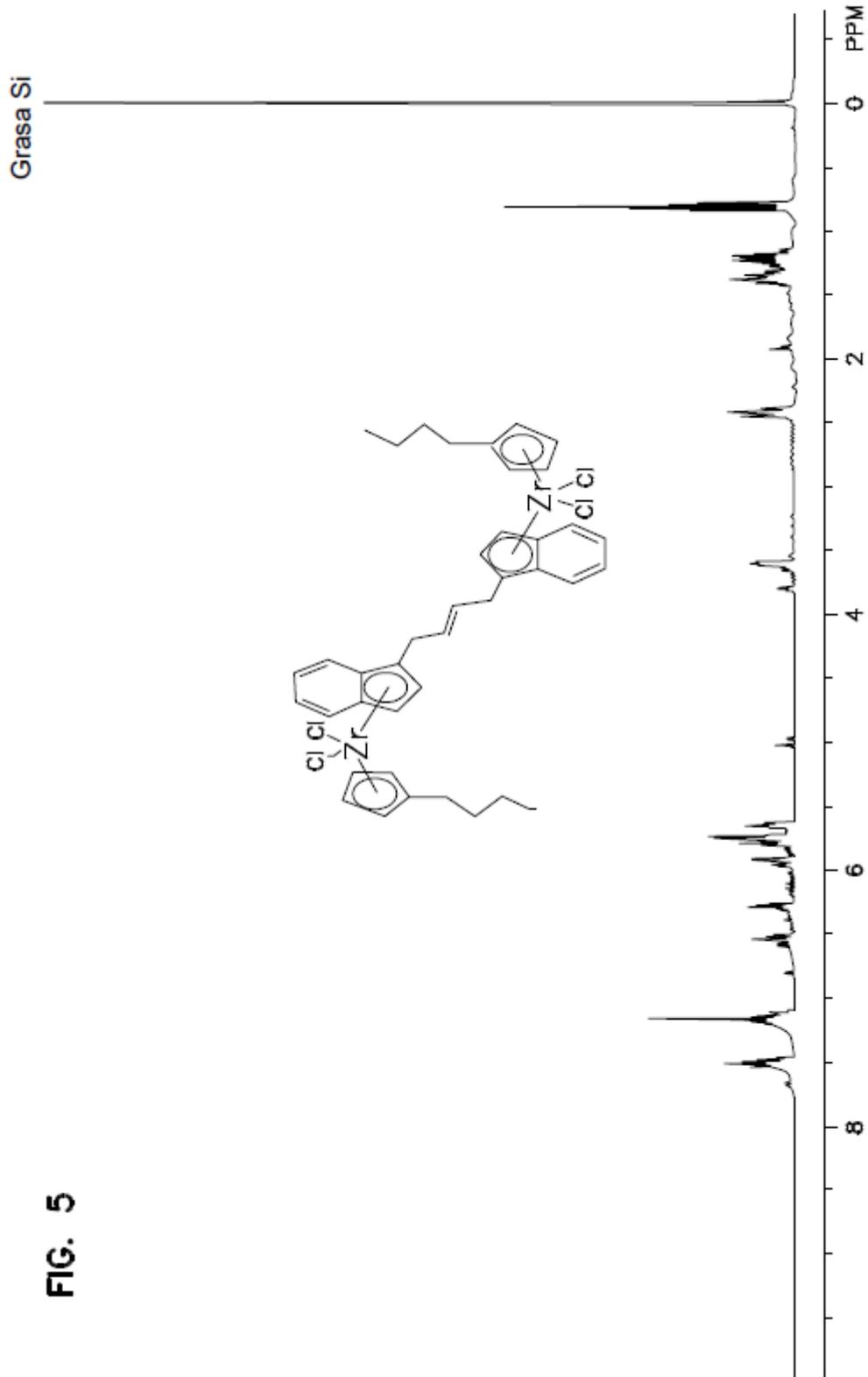


FIG. 5

FIG. 6

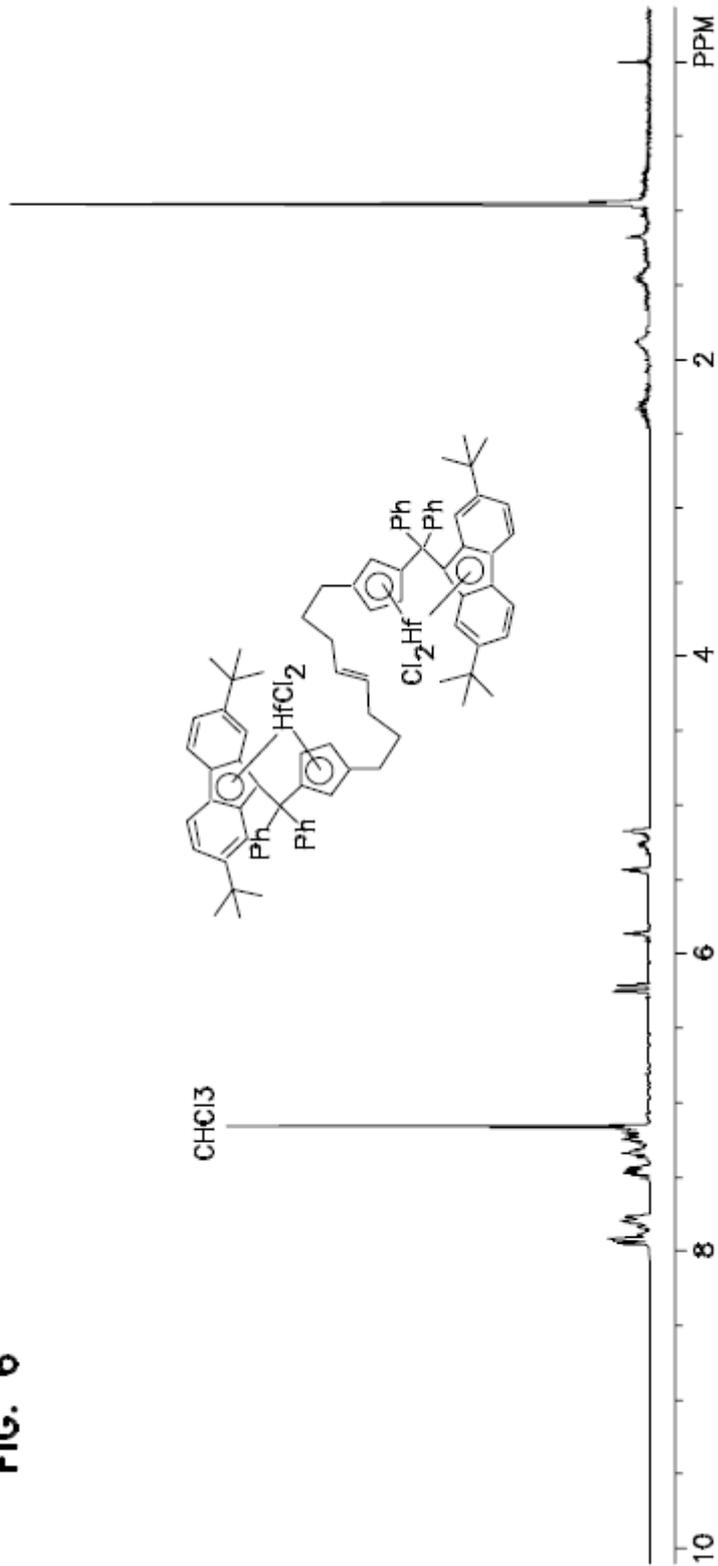


FIG. 7

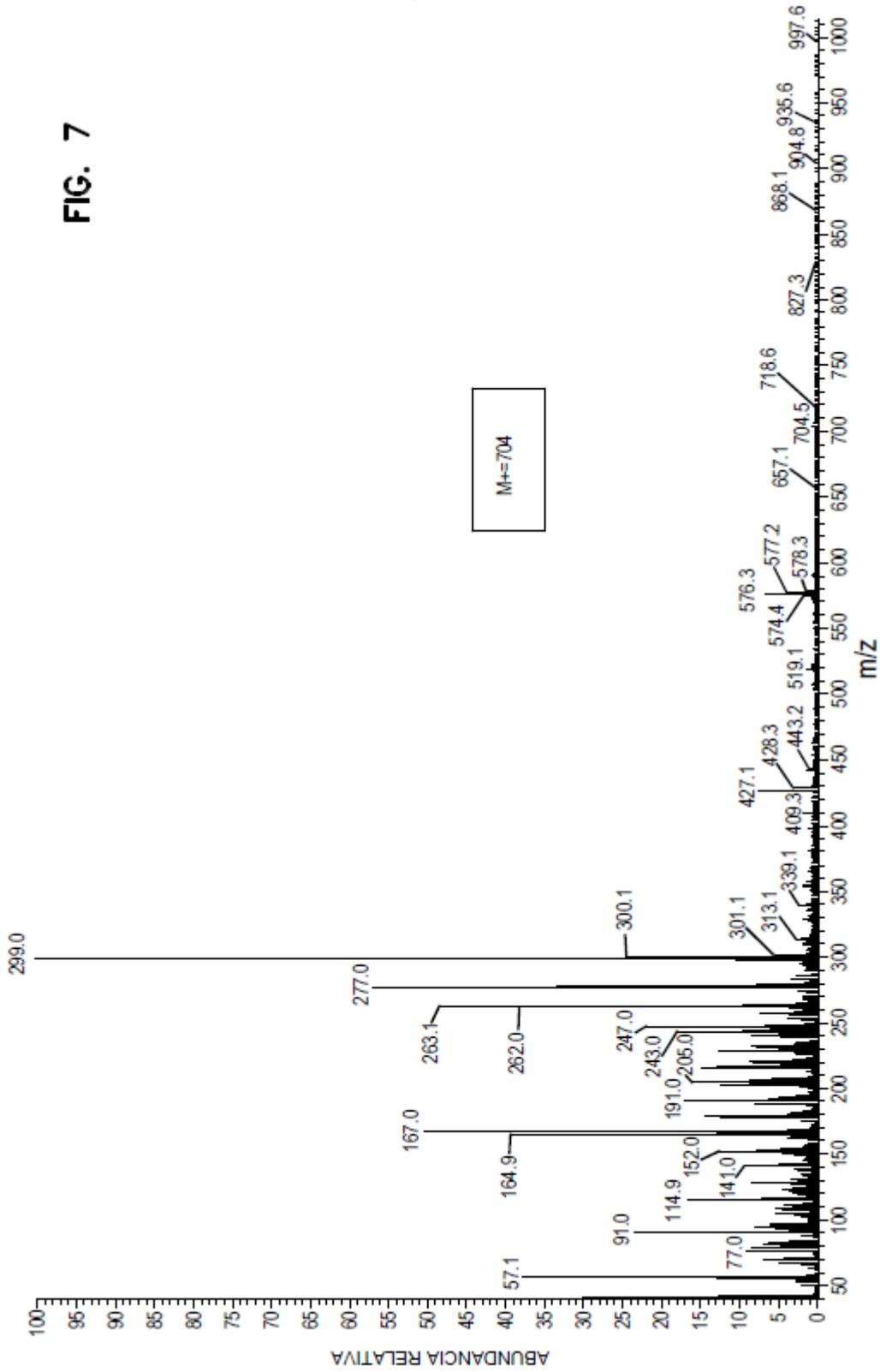


FIG. 8

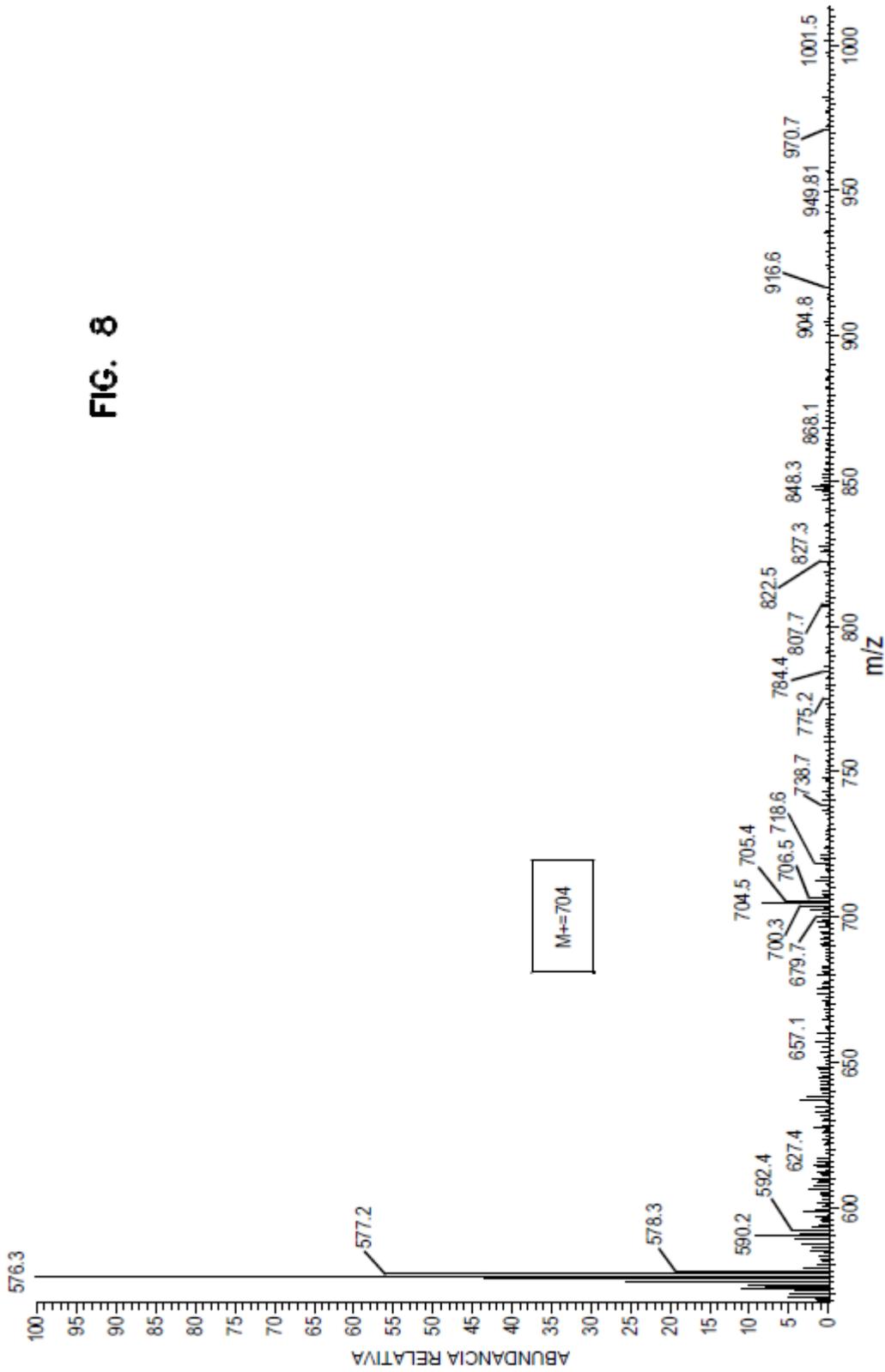


FIG. 9

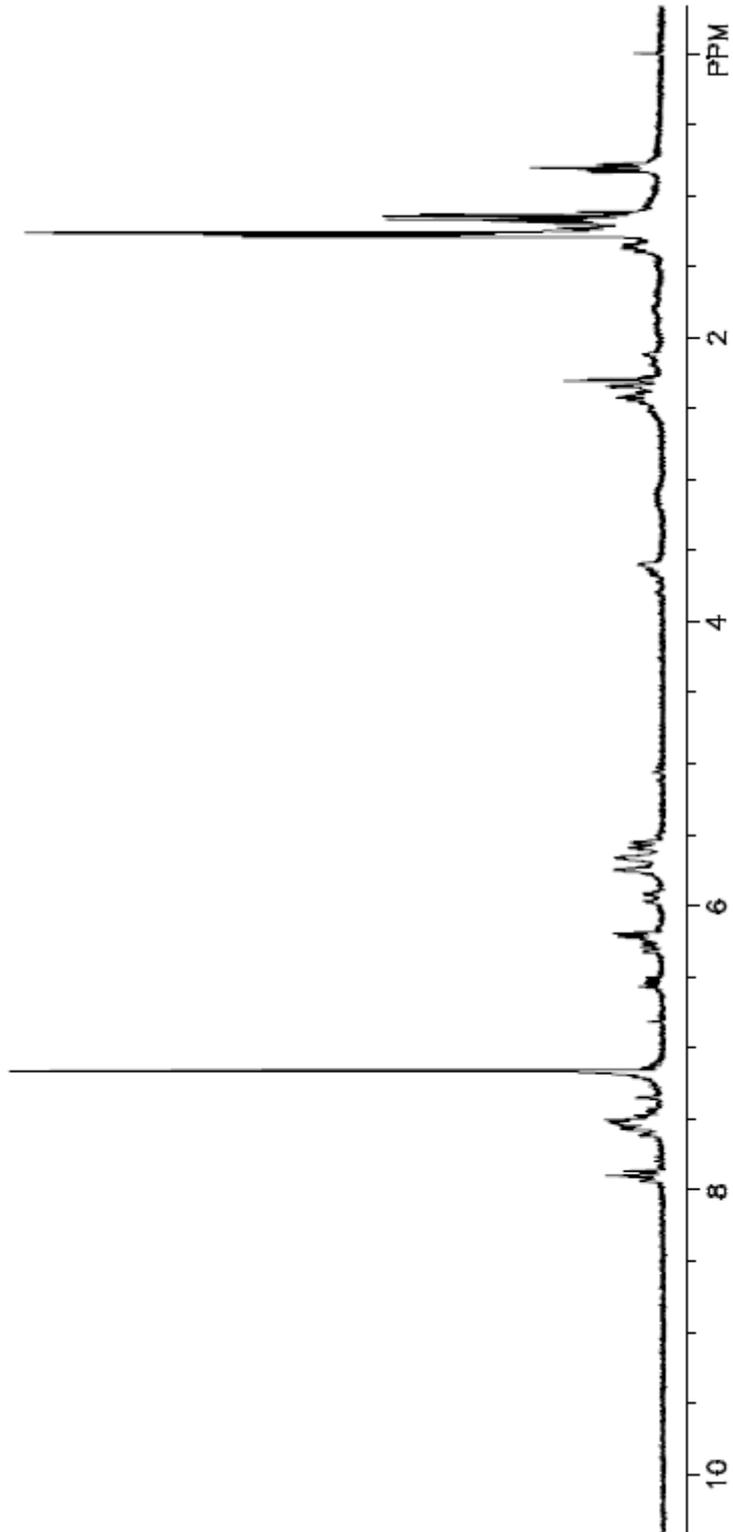


FIG. 10

