

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 759**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2012 PCT/US2012/069661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO2013096106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012 E 12809496 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2794682**

54 Título: **Uso de hidrógeno y un compuesto de organocínc para polimerización y control de las propiedades del polímero**

30 Prioridad:

19.12.2011 US 201113329404

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

29.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DING, ERRUN;
YANG, QING;
MASINO, ALBERT P;
YU, YOU LU;
GUATNEY, LLOYD W y
ASKEW, JIM B**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 620 759 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

Uso de hidrógeno y un compuesto de organocinc para polimerización y control de las propiedades del polímero

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Existen diversos métodos y materiales que se pueden emplear para reducir el peso molecular y/o aumentar el índice de fluidez en masa fundida de un polímero basado en olefina. Por ejemplo, se puede usar hidrógeno para producir polímeros con menores pesos moleculares o mayores índices de fluidez en masa fundida. Sin embargo, el uso de cantidades excesivas de hidrógeno puede afectar negativamente al procedimiento de polimerización y otras propiedades del polímero.

10 Sería beneficioso desarrollar nuevos métodos que puedan reducir eficazmente el peso molecular y/o aumentar el índice de fluidez en masa fundida de un polímero basado en olefina sin el uso de cantidades excesivas de hidrógeno, lo que daría como resultado una mejora en la polimerización y control de las propiedades del polímero. En consecuencia, la presente invención se dirige hacia estos objetivos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Este compendio se proporciona para introducir una selección de conceptos de una forma simplificada, que se describen extensamente más adelante en la descripción detallada. Este compendio no pretende identificar características requeridas o esenciales del objeto de estudio divulgado. Tampoco, se pretende usar este compendio para limitar el alcance del objeto de estudio divulgado.

En la presente memoria se dan a conocer métodos para controlar una reacción de polimerización y para polimerizar olefinas. Estos métodos emplean el uso tanto de hidrógeno como de un compuesto de organocinc.

20 Consistente con aspectos de esta invención dados a conocer en la presente memoria, un método para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización puede comprender, introducir una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización, para reducir un peso molecular medio en peso (Mw) y/o para aumentar un índice de fluidez en masa fundida (MI) de un polímero de olefina producido por la reacción de polimerización. El hidrógeno y/o el compuesto de organocinc se pueden introducir en un reactor de polimerización dentro del sistema de reactor de polimerización, y/o el hidrógeno y/o el compuesto de organocinc se pueden introducir dentro del sistema de reacción de polimerización a través de un punto de entrada o de alimentación, en lugar de directamente al reactor de polimerización.

Otro método para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización se describe en la presente memoria, y en este aspecto, el método puede comprender:

- 30 (i) introducir una composición catalítica basada en metal de transición, un monómero de olefina, y opcionalmente un comonómero de olefina en un reactor de polimerización dentro del sistema de reactor de polimerización;
- 35 (ii) poner en contacto la composición catalítica basada en metal de transición con el monómero de olefina y el comonómero de olefina opcional, bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina; e
- 40 (iii) introducir una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización para reducir un Mw y/o aumentar un MI del polímero de olefina, en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y el compuesto de organocinc comprende una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en el intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1.

45 En aún otro aspecto, se describe un procedimiento de polimerización de olefinas. Este procedimiento comprende poner en contacto una composición catalítica basada en metal de transición con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización, y en presencia de una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc, en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde se introduce hidrógeno en el sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1, para producir un polímero de olefina. En este procedimiento, un Mw del polímero de olefina es inferior a 200.000 g/mol y/o un MI del polímero de olefina es superior a 1 g/10 min.

Tanto el compendio precedente como la siguiente descripción detallada, proporcionan ejemplos y son únicamente explicativos. En consecuencia, el compendio precedente y la siguiente descripción detallada no deben de considerarse como restrictivos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1, presenta un diagrama de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los ejemplos 1-2.

La Figura 2, presenta un diagrama de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los ejemplos 3-5.

DEFINICIONES

- 5 Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. Salvo que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta invención. Si en esta invención se usa un término pero no se define específicamente en la presente memoria, puede aplicarse la definición de *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2^{da} Edición (1997), siempre y cuando esa definición no entre en conflicto con ninguna otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o deje indefinida o no habilitada cualquier reivindicación a la que se aplica esa definición.

En relación a los términos o frases transicionales de las reivindicaciones, la frase transicional “que comprende,” que es sinónimo de “que incluye,” “que contiene,” “que tiene,” o “caracterizado por,” es inclusiva o abierta y no excluye, elementos o etapas de método adicionales no citados. La frase transicional “que consiste en” excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado en la reivindicación. La frase transicional “que consiste esencialmente en” limita el alcance de una reivindicación a los materiales o etapas especificados y aquellos que no afectan materialmente la o las características básicas y nuevas de la reivindicación. Una reivindicación “que consiste esencialmente en” ocupa un punto intermedio entre las reivindicaciones cerradas, que están escritas en un formato “que consiste en”, y las reivindicaciones completamente abiertas, que se redactan en un formato “que comprende”. Si no hay una indicación contraria, describir un compuesto o composición como “que consiste esencialmente en” no se debe de interpretar como “que comprende,” sino que pretende describir el componente citado que incluye materiales que no alteran significativamente la composición o método al que se aplica la frase. Por ejemplo, una carga de alimentación que consiste esencialmente en un material A, puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra comercialmente producida o comercialmente disponible del compuesto o composición citados. Cuando una reivindicación incluye diferentes características y/o clases de características (por ejemplo, una etapa de método, características de carga de alimentación, y/o características del producto, entre otras posibilidades), las frases transicionales que comprende, que consiste esencialmente en, y que consiste en, se aplican únicamente a la clase de característica en la cual es utilizada, y es posible tener diferentes términos o frases transicionales utilizados con diferentes características en una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas mencionadas (y otras etapas no mencionadas), pero utiliza un sistema de preparación que consiste en componentes específicos; de manera alternativa, que consiste esencialmente en componentes específicos; o de manera alternativa, que comprende los componentes específicos y otros componentes no mencionados. Aunque las composiciones y los métodos se suelen describir en términos de “que comprenden” diversos componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden “consistir esencialmente en” o “consisten en” diversos componentes o etapas, salvo que se indique lo contrario. Por ejemplo, una composición catalítica consistente con aspectos de la presente invención puede comprender; de manera alternativa, puede consistir esencialmente en; o de manera alternativa, puede consistir en; (i) un compuesto de metal de transición, (ii) un activador, y (iii) opcionalmente, un cocatalizador.

Los términos “un,” “una,” y “el” “la” pretenden incluir las alternativas plurales, p.ej., al menos uno. Por ejemplo, la descripción de “un compuesto de organocinc,” “un comonomero de olefina” etc., pretende abarcar un, o mezclas o combinaciones de más de un, compuesto de organocinc, comonomero de olefina, etc., salvo que se especifique lo contrario.

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

Dentro de esta divulgación, prevalecerán las reglas normales de la nomenclatura orgánica. Por ejemplo, cuando se hace referencia a compuestos o grupos sustituidos, las referencias a patrones de sustitución se toman para indicar que el o los grupos indicados están situados en la posición indicada y que todas las demás posiciones no indicadas son hidrógeno. Por ejemplo, la referencia a un grupo fenilo 4-sustituido indica que hay un sustituyente sin hidrógeno situado en la posición 4 e hidrógenos situados en las posiciones 2, 3, 5, y 6. A modo de otro ejemplo, la referencia a un grupo 3-sustituido-naftil-2-ilo indica que hay un sustituyente sin hidrógeno situado en la posición 3 e hidrógenos situados en las posiciones 1, 4, 5, 6, 7, y 8. Las referencias a compuestos o grupos que tienen sustituciones en posiciones además de la posición indicada, se harán mediante expresiones tales como que comprende o cualquier otra expresión alternativa. Por ejemplo, una referencia a un grupo fenilo que comprende un sustituyente en la posición 4, se refiere a un grupo fenilo que tiene un sustituyente en la posición 4 e hidrógeno o cualquier sustituyente sin hidrógeno en las posiciones 2, 3, 5, y 6.

En un aspecto, un "grupo" químico se describe según cómo ese grupo se deriva formalmente de una referencia o compuesto "original", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno formalmente retirados del compuesto original para generar el grupo, incluso si ese grupo no es literalmente sintetizado de esta manera. Estos grupos se pueden utilizar como sustituyentes o coordinados o enlazados a átomos metálicos. A modo de ejemplo, un "grupo alquilo" puede derivarse formalmente al retirar un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un "grupo alquileo" puede derivarse formalmente al retirar dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, se puede usar un término más general para abarcar una variedad de grupos que formalmente se derivan al retirar cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto original, el cual en este ejemplo puede describirse como un "grupo alcano," y el cual abarca un "grupo alquilo," un "grupo alquileo," y materiales que tienen tres o más átomos de hidrógeno, según sea necesario para la situación, que han sido retirados del alcano. La afirmación de que un sustituyente, ligando, u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica, que las reglas bien conocidas de la estructura química y enlaces, se cumplen cuando ese grupo es empleado como se describe. Cuando se describe un grupo como "derivado por," "derivado de," "formado por," o "formado de," dichas expresiones se usan en un sentido formal y no se pretende que reflejen ningún método o procedimiento de síntesis específicos, salvo que se especifique lo contrario o que el contexto requiera lo contrario.

El término "sustituido" cuando se usa, por ejemplo, para describir un grupo o una cadena de átomos de carbono, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo o cadena particular, se pretende que describa un grupo o cadena en la que cualquier resto sin hidrogeno reemplaza formalmente un hidrógeno en ese grupo o cadena, y no pretende ser limitativo, salvo que se indique lo contrario. Un grupo o cadena también puede ser referido en la presente memoria como "insustituido" o por términos equivalentes tal como "no sustituido," que se refiere al grupo o cadena original. El término "sustituido" no pretende ser limitativo y puede incluir sustituyentes hidrocarbonados como los especificados o conocidos por los expertos en la técnica.

El término "hidrocarburo" siempre que se usa en esta especificación y en las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que contiene únicamente carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (p.ej., hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado al retirar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que contiene únicamente carbono e hidrógeno). Análogamente, un "grupo hidrocarbilenio" se refiere a un grupo formado al retirar dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada dos átomos de carbono diferentes. Por lo tanto, de acuerdo con la terminología usada en la presente memoria, un "grupo hidrocarburo" se refiere a un grupo generalizado formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo," "grupo hidrocarbilenio," y "grupo hidrocarburo" pueden ser grupos cíclicos o acíclicos, y/o pueden ser lineales o ramificados. Un "grupo hidrocarbilo," "grupo hidrocarbilenio," y "grupo hidrocarburo" pueden incluir anillos, sistemas de anillos, anillos aromáticos, y sistemas de anillos aromáticos, que contienen únicamente carbono e hidrógeno. Los "grupos hidrocarbilo," "grupos hidrocarbilenio," y "grupos hidrocarburo" incluyen, a modo de ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, grupos alquilo, alquileo, grupos alcanos, cicloalquilo, cicloalquileo, grupo cicloalcanos, aralquilo, aralquileo, y grupo aralcanos, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

Un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático. Un "grupo alifático" es un grupo generalizado formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de los átomos de carbono de un compuesto alifático. Un compuesto alifático puede ser un compuesto orgánico cíclico o acíclico, saturado o insaturado, y/o lineal o ramificado. Los compuestos alifáticos y grupos alifáticos pueden contener uno o más grupos funcionales orgánicos y/o átomos distintos a carbono e hidrógeno, salvo que se especifique lo contrario (p.ej., un hidrocarburo alifático).

Un "grupo aromático" se refiere a un grupo generalizado formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un átomo de carbono de anillo aromático) de un compuesto aromático. Así, un "grupo aromático" como se usa en la presente memoria se refiere a un grupo derivado al retirar uno o más átomos de hidrógeno de un compuesto aromático, es decir, un compuesto que contiene un hidrocarburo cíclicamente conjugado que sigue la regla Hückel ($4n+2$) y que contiene $(4n+2)$ electrones pi, donde n es un número entero de 1 a aproximadamente 5. Los compuestos aromáticos y por lo tanto los "grupos aromáticos" pueden ser monocíclicos o policíclicos, salvo que se especifique lo contrario. Los compuestos aromáticos incluyen "arenos" (compuestos hidrocarbonados aromáticos), ejemplos de los cuales pueden incluir, pero no se limitan a, benceno, naftaleno, y tolueno, entre otros. Como se describe en la presente memoria, el término "sustituido" se puede usar para describir un grupo aromático en donde cualquier resto no hidrogenado reemplaza formalmente un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que no sea limitativo, salvo que se indique lo contrario.

El término "alcano" siempre que se usa en esta especificación y en las reivindicaciones se refiere a un compuesto de hidrocarburo saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (p.ej., el alcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). La expresión "grupo alquilo" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado al retirar un átomo de hidrógeno de un alcano. Análogamente, un "grupo alquileo" se refiere a un grupo formado al retirar dos átomos de

hidrógeno de un alcano (ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un “grupo alcano” es una expresión general que se refiere a un grupo formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un “grupo alquilo,” “grupo alquileo,” y “grupo alcano” pueden ser grupos cíclicos o acíclicos, y/o pueden ser lineales o ramificados, salvo que se especifique lo contrario. El grupo alquilo primario, secundario, y terciario se derivan al retirar un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario, y terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo puede derivarse al retirar un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($R \neq H$), R_2CH ($R \neq H$), y R_3C ($R \neq H$) son grupos alquilo primario, secundario, y terciario, respectivamente.

- 10 Un cicloalcano es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales (p.ej., ciclobutano o metilciclobutano). Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen al menos un doble o triple enlace carbono-carbono endocíclico no aromático son cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen más de uno de dichos enlaces múltiples pueden especificar aún más el número y/o la o las posiciones de estos enlaces múltiples (p.ej., cicloalcadienos, cicloalcatrienos, etcétera). Los hidrocarburos cíclicos insaturados se pueden identificar aún más por la posición del o de los enlaces múltiples carbono-carbono.

Un “grupo cicloalquilo” es un grupo univalente derivado al retirar un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono anular de un cicloalcano. Por ejemplo, un grupo 1-metilciclopropilo y un grupo 2-metilciclopropilo se ilustran como sigue:



- 20 Un “grupo cicloalquileo” se refiere a un grupo derivado al retirar dos átomos de hidrógeno de un cicloalcano, al menos uno de los cuales es un carbono anular. Así, un “grupo cicloalquileo” incluye un grupo derivado de un cicloalcano, del cual se retiran formalmente dos átomos de hidrógeno del mismo carbono anular, un grupo derivado de un cicloalcano del cual se retiran formalmente dos átomos de hidrógeno de dos carbonos anulares diferentes, y un grupo derivado de un cicloalcano del cual se retira formalmente un primer átomo de hidrógeno de un carbono anular y se retira formalmente un segundo átomo de hidrógeno de un átomo de carbono que no es un carbono anular. Un “grupo cicloalcano” se refiere a un grupo generalizado formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono anular) de un cicloalcano.

- 30 El término “alqueno” siempre que se usa en esta especificación y en las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono no aromático. El término “alqueno” incluye alquenos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, y/o lineales y ramificados, salvo que se especifique expresamente lo contrario. Los alquenos también se pueden identificar aún más por la posición del doble enlace carbono-carbono. Los alquenos que tienen más de uno de dichos enlaces múltiples son alcadienos, alcatrienos, etcétera. El alqueno puede identificarse aún más por la o las posiciones de uno o más enlaces dobles carbono-carbono.

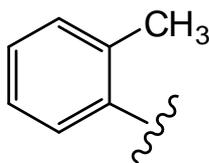
- 35 Un “grupo alqueniilo” es un grupo univalente derivado de un alqueno al retirar un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Así, el “grupo alqueniilo” incluye grupos en los cuales el átomo de hidrógeno se retira formalmente de un átomo de carbono sp^2 hibridado (olefinico) y grupos en los cuales el átomo de hidrógeno se retira formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y salvo que se especifique lo contrario, los grupos propen-1-ilo ($-CH=CHCH_3$), propen-2-ilo [$(CH_3)C=CH_2$], y propen-3-ilo ($-CH_2CH=CH_2$) son abarcados por la expresión “grupo alqueniilo.” Análogamente, un “grupo alquinileo” se refiere a un grupo formado al retirar dos átomos de hidrógeno de un alqueno, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un “grupo alqueno” se refiere a un grupo generalizado formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alqueno. Cuando el átomo de hidrógeno se retira de un átomo de carbono que participa en un doble enlace carbono-carbono, se pueden especificar tanto la regioquímica del carbono del cual se retira el átomo de hidrógeno, como la regioquímica del doble enlace carbono-carbono. Los grupos alqueniilos también pueden tener más de uno de dichos enlaces múltiples. El grupo alqueno también se puede identificar aún más por la o las posiciones de uno o más enlaces dobles carbono-carbono.

- 50 El término “alquino” se usa en esta especificación y en las reivindicaciones para referirse a un compuesto que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono. El término “alquino” incluye alquinos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, y/o lineales y ramificados, salvo que se especifique expresamente lo contrario. Los alquinos que tienen más de uno de estos enlaces múltiples son alcadiinos, alcatriinos, etcétera. El grupo alquino también puede identificarse aún más por la o las posiciones de uno o más enlaces triples carbono-carbono.

Un “grupo alquiniilo” es un grupo univalente derivado de un alquino al retirar un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alquino. Así, el “grupo alquiniilo” incluye grupos en los cuales se retira formalmente el átomo

de hidrógeno de un átomo de carbono con hibridación sp (acetilénico) y grupos en los cuales se retira formalmente el átomo de hidrógeno de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y salvo que se especifique lo contrario, los grupos 1-propin-1-ilo ($-C\equiv CCH_3$) y propin-3-ilo ($HC\equiv CCH_2-$) están abarcados por el término “grupo alquinilo.” Análogamente, un “grupo alquinileno” se refiere a un grupo formado al retirar formalmente dos átomos de hidrógeno de un alquino, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono si es posible o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un “grupo alquino” se refiere a un grupo generalizado formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alquino. Los grupos alquino pueden tener más de uno de dichos enlaces múltiples. Los grupos alquino también se pueden identificar aún más por la o las posiciones de uno o más enlaces triples carbono-carbono.

Un “grupo arilo” se refiere a un grupo generalizado formado al retirar un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono anular hidrocarbonado aromático o de un areno. Un ejemplo de un “grupo arilo” es *ortho*-tolilo (*o*-tolilo), cuya estructura se muestra en la presente memoria.



Análogamente, un “grupo arileno” se refiere a un grupo formado al retirar dos átomos de hidrógeno (al menos uno de los cuales es de un carbono anular hidrocarbonado aromático) de un areno. Un “grupo areno” se refiere a un grupo generalizado formado al retirar uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono anular hidrocarbonado aromático) de un areno.

Un “grupo aralquilo” es un grupo alquilo sustituido con arilo que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo, un grupo bencilo es un grupo “aralquilo”. Análogamente, un “grupo aralquileno” es un grupo alquileno sustituido con arilo que tiene dos valencias libres en un solo átomo de carbono no aromático o una valencia libre en dos átomos de carbono no aromáticos, mientras que un “grupo aralcano” es un grupo alcano sustituido con arilo generalizado que tiene una o más valencias libres en uno o más átomos de carbono no aromáticos.

El término “polímero” se usa en la presente memoria de forma genérica para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefinas, etcétera. Un copolímero puede derivarse de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero puede derivarse de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefinas. En consecuencia, el término “polímero” abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y comonómero de olefina descritos en la presente memoria. Análogamente, un polímero de etileno incluye homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. A modo de ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, pueden derivarse de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno. Si el monómero y comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante podría categorizarse como un copolímero de etileno/1-hexeno. El término “polímero” también pretende incluir polímeros de todos los pesos moleculares, e incluye los polímeros u oligómeros de peso molecular inferior. Los autores de la presente solicitud pretenden que el término “polímero” abarque oligómeros derivados de cualquier monómero de olefina descrito en la presente memoria (así como de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina, etcétera).

De manera similar, el alcance del término “polimerización” incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc., así como procedimientos que también podrían ser referidos como procedimientos de oligomerización. Por lo tanto, un procedimiento de copolimerización implicaría poner en contacto un monómero de olefina (p.ej., etileno) y un comonómero de olefina (p.ej., 1-hexeno) para producir un copolímero de olefina.

El término “cantidad sinérgica” de hidrógeno y un compuesto de organocinc se usa en la presente memoria para indicar que la adición combinada (ya sea introducida separadamente o en combinación) de hidrógeno y un compuesto de organocinc, tiene un “efecto sinérgico” sobre ciertas propiedades del polímero, es decir, el efecto de la adición de la cantidad sinérgica de los dos componentes diferentes es mayor que el efecto de cada componente individualmente, y además, es mayor que la suma de los efectos de los componentes individuales.

El término “cocatalizador” se usa generalmente en la presente memoria para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalítica, cuando se usa además de un soporte activador. El término “cocatalizador” se usa independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico por el cual puede funcionar el compuesto.

Los términos “óxido sólido tratado químicamente”, “compuesto de óxido sólido tratado,” y similares, se usan en la presente memoria para indicar óxido inorgánico sólido de porosidad reactivamente alta, que puede presentar un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Bronsted, y que ha sido tratado con un componente aceptor de

electrones, típicamente un anión, y cual es calcinado. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptor de electrones. Así, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado, de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptor de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El “soporte activador” de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Los términos “soporte” y “soporte activador” no implican que estos componentes sean inertes, y estos componentes no deben considerarse como un componente inerte de la composición catalítica. El término “activador,” como se usa en la presente memoria, se refiere en general a una sustancia capaz de convertir un componente de metal de transición en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto del contacto de un compuesto de metal de transición y un componente que proporciona un ligando activable (p.ej., un alquilo, un hidruro) al compuesto de metal de transición, cuando el compuesto de metal de transición no comprende ya dicho ligando, en un catalizador que pueda polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente del mecanismo activador real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes activadores, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los aluminóxanos, los compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes son referidos generalmente como activadores, si se usan en una composición catalítica en la que no está presente un soporte activador. Si la composición catalítica contiene un soporte activador, luego los materiales de aluminóxano, organoboro u organoborato, e iónicos ionizantes son típicamente referidos como cocatalizadores.

El término “compuesto de fluoroorganoboro” se usa en la presente memoria con su significado habitual para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . La expresión “compuesto de fluoroorganoborato” también tiene su significado habitual para referirse a sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[cación]^+[BY_4]$, en la que Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos son en general y colectivamente referidos como “compuestos de organoboro u organoborato.”

Los términos “composición catalítica,” “mezcla catalítica” y “sistema catalítico,” no dependen del producto o composición real resultante del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalíticos dados a conocer, la naturaleza del sitio catalítico activo, o la finalidad del cocatalizador, el o los compuestos de metal de transición, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o el activador (p.ej., soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones “composición catalítica,” “mezcla catalítica,” y “sistema catalítico,” abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier otro u otros productos que puedan resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales, y esto incluye las composiciones y los sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos.

El término “producto de contacto” se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto por combinación o mezclamiento. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede tener lugar en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales y componentes adicionales se puede realizar mediante cualquier método. Asimismo, la expresión “producto de contacto” incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones, productos de reacción, o combinaciones de los mismos. Aunque el “producto de contacto” puede incluir productos de reacción, no se requiere que los respectivos componentes reaccionen entre sí. Análogamente, la expresión “poner en contacto” se usa en la presente memoria para referirse a materiales que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, reaccionar, tratar, o poner en contacto de otro modo de alguna otra manera.

El término mezcla “precontactada” se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo, antes de que la primera mezcla se use para formar una mezcla “post-contactada” o segunda mezcla de componentes catalíticos, que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo. Por regla general, la mezcla pre-contactada puede describir una mezcla de compuesto (o compuestos) de metal de transición, monómero (o monómeros) de olefina y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con uno o más soportes activadores y el compuesto de organoaluminio adicional opcional. Así, el término precontactado describe componentes que se usan para ponerse en contacto los unos con los otros, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla, postcontactada. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se haya preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se pone en contacto con el compuesto de metal de transición y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente, a partir del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio precontactado se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

Adicionalmente, una mezcla precontactada puede describir una mezcla de uno o más compuestos de metal de transición y compuestos de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con uno o más soportes activadores. Esta mezcla precontactada también puede describir una mezcla de uno o más compuestos de metal de

transición, monómeros de olefinas, y soportes activadores, antes de poner en contacto esta mezcla con un compuesto o compuestos cocatalizadores de organoaluminio.

5 Análogamente, la expresión mezcla "postcontactada" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos, que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo, y un
 10 constituyente del que es la mezcla "precontactada" o la primera mezcla de componentes catalíticos, que se pusieron en contacto durante un primer período de tiempo. Por regla general, la expresión mezcla "postcontactada" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de uno o más compuestos de metal de transición, monómeros de olefina, compuestos de organoaluminio, y soportes activadores, formada al poner en contacto la mezcla
 15 precontactada de una parte de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales para preparar la mezcla postcontactada. Con frecuencia, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para preparar la mezcla postcontactada puede ser uno o más óxidos sólidos tratados químicamente, y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio igual o diferente al compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. En consecuencia, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente
 usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se haya preparado la mezcla.

Aunque varios métodos, dispositivos, y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, se pueden usar en la puesta en práctica y ensayos de la invención, los métodos, dispositivos y materiales habituales se describen en la presente memoria.

Las siguientes abreviaturas, entre otras, se usan en esta divulgación:

- 20 - DEZ – dietilcinc
- Et – etilo
- HLMI – índice de fluidez a alta carga
- Me – metilo
- MI – índice de fluidez en masa fundida
- 25 - Mw – peso molecular medio en peso
- Ph – fenilo
- TIBA – triisobutilaluminio

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

30 En la presente memoria se describen métodos para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización. También se describen procedimientos para la polimerización de olefinas.

MÉTODOS QUE UTILIZAN HIDRÓGENO Y UN COMPUESTO DE ORGANOCINC

Diversos aspectos de la presente invención se dirigen a métodos para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización. Por ejemplo, un método para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización, puede comprender una etapa de introducir una cantidad sinérgica de
 35 hidrógeno y un compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización, para reducir un peso molecular medio en peso (Mw) y/o para aumentar un índice de fluidez en masa fundida (MI) de un polímero de olefina producido por la reacción de polimerización, en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende 15 una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde se introduce hidrógeno en el sistema de reactor de polimerización en una relación en moles
 40 hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:0,2:1. Otro método descrito en la presente memoria para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización puede comprender:

- (i) introducir una composición catalítica basada en metal de transición, un monómero de olefina, y opcionalmente un comonómero de olefina en un reactor de polimerización dentro del sistema de reactor de polimerización;
- 45 (ii) poner en contacto la composición catalítica basada en metal de transición con el monómero de olefina y el comonómero de olefina opcional, bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina; e
- (iii) introducir una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización para reducir un Mw y/o aumentar un MI del polímero de olefina, en
 50 donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende 15 una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000:1, y en

donde se introduce hidrógeno en el sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1.

En estos métodos, el hidrógeno y el compuesto de organocinc se pueden introducir (p.ej., añadir, inyectar,) en el sistema de reactor de polimerización mediante cualquier medio adecuado, ya sea solo, con un vehículo (p.ej., un gas vehículo, un líquido vehículo,) en combinación. En algunos aspectos, el hidrógeno y el compuesto de organocinc se pueden introducir en el sistema de reactor de polimerización en diferentes sitios dentro del sistema, aunque esto no es un requisito. Adicionalmente, el hidrógeno y el compuesto de organocinc con frecuencia se pueden introducir directamente en un reactor de polimerización dentro del sistema de reactor de polimerización. Sin embargo, en algunos aspectos, uno o más de hidrógeno y de compuesto de organocinc se pueden introducir dentro del sistema de reacción de polimerización, en un sitio de alimentación o entrada, en lugar de directamente en el reactor de polimerización, por ejemplo, en una corriente de reciclado. En un aspecto, se puede introducir hidrógeno en el reactor de polimerización junto con la alimentación de monómero de olefina, aunque en otro aspecto, el hidrógeno se puede introducir en el reactor de polimerización por separado de la alimentación de monómero de olefina. En otro aspecto, el compuesto de organocinc se puede introducir en el reactor de polimerización solo, aunque en aún otro aspecto, el compuesto de organocinc se puede introducir en el reactor de polimerización con un vehículo o disolvente, ejemplos no limitativos de los cuales pueden incluir, pero no se limitan a isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, heptano, octano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, o combinaciones de los mismos.

En general, las características de los métodos descritos en la presente memoria (p.ej., la composición catalítica basada en metal de transición, el monómero de olefina, el polímero de olefina, el compuesto de organocinc, la cantidad sinérgica de hidrógeno y el compuesto de organocinc, el reactor de polimerización, el Mw, el MI, entre otros) se describen de forma independiente en la presente memoria, y estas características pueden combinarse en cualquier combinación para describir aún más los métodos descritos.

En ciertos métodos descritos en la presente memoria, una etapa puede comprender introducir una composición catalítica basada en metal de transición, un monómero de olefina, y opcionalmente un comonómero de olefina en el reactor de polimerización. Un experto en la técnica podrá percatarse de que se pueden introducir componentes adicionales en el reactor de polimerización, además de la composición catalítica basada en metal de transición y de monómero de olefina (y, uno o más comonómeros de olefina, si se desea), y que estos componentes no citados son abarcados por la presente memoria. Por ejemplo, en el funcionamiento de un sistema de reactor de polimerización—dependiendo, naturalmente, del tipo de reactor de polimerización, el polímero de olefina deseado, etc., entre otros factores— también se pueden añadir o introducir disolventes y/o diluyentes y/o gases fluidizantes, corrientes de reciclado, etc., en el reactor de polimerización y sistema de reactor de polimerización.

Un experto en la técnica podrá percatarse de que el hidrógeno puede generarse *in situ* mediante composiciones catalíticas de metal de transición en diversos procedimientos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición catalítica y uno o más compuestos de metal de transición específicos empleados, el tipo de procedimiento de polimerización usado y las condiciones de reacción de polimerización utilizadas. De acuerdo con la presente invención, se introduce hidrógeno en el sistema de reactor de polimerización (p.ej., en un reactor de polimerización). Por ejemplo, el hidrógeno puede introducirse como un porcentaje en peso o en moles del monómero de olefina, y se alimenta de forma continua al sistema de reactor junto con el monómero. En un aspecto, el hidrógeno puede introducirse en el sistema de reactor en una relación en moles hidrógeno:monómero de olefina en un intervalo de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,3:1, o de aproximadamente 0,007:1 a aproximadamente 0,25:1. En otro aspecto, el hidrógeno puede introducirse en el sistema de reactor en una relación en moles hidrógeno:monómero de olefina en un intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,2:1. Aún, en otro aspecto, el hidrógeno puede introducirse en el sistema de reactor en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,02:1 a 0,2:1; de manera alternativa, de 0,01:1 a 0,19:1; de manera alternativa, de 0,02:1 a 0,18:1; de manera alternativa, de 0,03:1 a 0,17:1; de manera alternativa, de 0,04:1 a 0,16:1; o de manera alternativa, de 0,05:1 a 0,15:1.

En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación de hidrógeno a monómero de olefina puede mantenerse sustancialmente constante durante la ronda de polimerización, para una calidad particular de polímero. Es decir, la relación hidrógeno:monómero de olefina se puede seleccionar para que sea una relación particular dentro del intervalo de 0,01:1 a 0,2:1, y mantener a una relación en el intervalo de +/- 25% durante la ronda de polimerización. Por ejemplo, si la relación a alcanzar es 0,1:1, luego mantener la relación hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante conllevaría mantener la relación en moles entre 0,075:1 y 0,125:1. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, y en general es, sustancialmente constante a lo largo de la ronda de polimerización para una calidad particular de polímero.

De acuerdo con la presente invención, un compuesto de organocinc puede introducirse en sistema de reactor de polimerización (p.ej., en un reactor de polimerización), bien solo o con un vehículo. En un aspecto, la adición del compuesto de organocinc puede dar como resultado una concentración del compuesto de organocinc en un intervalo de aproximadamente 0,02 mmol/L a aproximadamente 2,5 mmol/L, basado en el volumen total del líquido en el reactor (p.ej., reactor en suspensión, reactor en disolución). En otro aspecto, la adición de organocinc puede dar como resultado una concentración en un intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 2,2 mmol/L, de

aproximadamente 0,02 mmol/L a aproximadamente 2 mmol/L, de aproximadamente 0,03 mmol/L a aproximadamente 2 mmol/L, o de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1,8 mmol/L. En aún otro aspecto, la concentración de organocinc resultante puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1,7 mmol/L; de manera alternativa, de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 2 mmol/L; de manera alternativa, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 mmol/L; de manera alternativa, de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1,5 mmol/L; de manera alternativa, de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1,2 mmol/L; de manera alternativa, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1 mmol/L; de manera alternativa, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 mmol/L; o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5 mmol/L.

En un aspecto, el hidrógeno y/o el compuesto de organocinc se pueden introducir en el sistema de reactor de polimerización de forma continua. De manera alternativa, el hidrógeno y/o el compuesto de organocinc (y/o monómero y/o comonómero opcional) pueden ser impulsados periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la patente de EE.UU. nº 5.739.220 y la patente de EE.UU. publicada nº 2004/0059070.

El hidrógeno se puede introducir en el sistema de reactor de polimerización antes, durante, y/o después de la adición del compuesto de organocinc. Por ejemplo, el hidrógeno y el compuesto de organocinc se pueden introducir en el sistema de reactor de forma sustancialmente simultánea. Esto se puede lograr mediante la adición continua de ambos componentes, o adición pulsada de ambos componentes sustancialmente al mismo tiempo. De manera alternativa, el hidrógeno se puede introducir en el sistema de reactor antes y/o después de la adición del compuesto de organocinc, aunque sustancialmente no al mismo tiempo.

Independientemente de la manera en la que se introducen el hidrógeno y el compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización (es decir, tiempo relativo, orden de adición, localización dentro del sistema, adición periódica o continua, con o sin un vehículo, etc.), puede introducirse una cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización. La combinación sinérgica de estos materiales da como resultado una reducción del Mw y/o un aumento del MI de un polímero de olefina producido en el sistema de reactor de polimerización. Aunque no existe limitación a este respecto, los autores de la presente solicitud sin embargo contemplan diversas cantidades sinérgicas o combinaciones de hidrógeno y de compuesto de organocinc. En algunos aspectos, la cantidad sinérgica de hidrógeno y compuesto de organocinc puede comprender una relación en moles hidrógeno:compuesto de organocinc en un intervalo de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 25.000:1. En consecuencia, la relaciones en moles contempladas de hidrógeno:compuesto de organocinc pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes intervalos: de 100:1 a 20.000:1, de 100:1 a 10.000:1, de 100:1 a 7.500:1, de 100:1 a 5.000:1, de 200:1 a 20.000:1, de 250:1 a 20.000:1, de 250:1 a 15.000:1, de 300:1 a 20.000:1, de 300:1 a 10.000:1, de 300:1 a 5.000:1, de 1.000:1 a 7.500:1, de 500:1 a 7.500:1, de 500:1 a 5.000:1.

La adición de una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc puede reducir un Mw y/o aumentar un MI de un polímero de olefina. Por ejemplo, el Mw del polímero de olefina producido puede reducirse a menos de aproximadamente 250.000, menos de aproximadamente 225.000, o menos de aproximadamente 200.000 g/mol. En algunos aspectos, el Mw del polímero de olefina puede reducirse a menos de aproximadamente 190.000, menos de aproximadamente 180.000, menos de aproximadamente 170.000, menos de aproximadamente 160.000, o menos de aproximadamente 150.000 g/mol. Los intervalos de Mw contemplados abarcados por la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 250.000 g/mol, de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 250.000 g/mol, de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 200.000 g/mol, de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000 g/mol, de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 225.000 g/mol, de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 170.000 g/mol, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 210.000 g/mol, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 180.000 g/mol, o de aproximadamente 80.000 a aproximadamente 160.000 g/mol.

La adición de una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc puede dar como resultado una significativa reducción del Mw (o Mz, o Mv, o Mp) de un polímero de olefina, en comparación con el Mw (o Mz, o Mv, o Mp) de un polímero de olefina producido en ausencia de hidrógeno y de compuesto de organocinc. En un aspecto, el Mw (o Mz, o Mv, o Mp) del polímero de olefina puede reducirse en al menos aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 70%, o al menos aproximadamente 75%. En aspectos adicionales, el Mw (o Mz, o Mv, o Mp) de un polímero de olefina puede reducirse en al menos aproximadamente 80%; de manera alternativa, al menos aproximadamente 85%; o de manera alternativa, al menos aproximadamente 90%. Adicionalmente, la relación Mw/Mn del polímero de olefina también puede reducirse en al menos aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 75%, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85%, o al menos aproximadamente 90%, a través de la adición de la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc.

Curiosamente, aunque el Mw (o Mz, o Mv, o Mp) puede reducirse significativamente mediante la introducción de la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc, el Mn del polímero de olefina puede permanecer sustancialmente sin cambios. Es decir, el Mn de un polímero de olefina producido usando una cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc puede estar dentro de +/- 25% (y en algunos aspectos, +/- 20%, o +/- 15%) del Mn de un polímero de olefina producido en ausencia de hidrógeno y de compuesto de organocinc.

La adición de una cantidad sinérgica de hidrógeno y de un compuesto de organocinc puede dar como resultado un aumento significativo del MI (o HLMI) de un polímero de olefina, en comparación con el MI (o HLMI) de un polímero de olefina producido en ausencia de hidrógeno y de compuesto de organocinc. En un aspecto, el MI puede aumentar hasta al menos aproximadamente 0,75 g/10 min, mientras que en otro aspecto, el MI puede aumentar hasta al menos aproximadamente 1 g/10 min. Los intervalos de MI contemplados abarcados por la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 g/10 min, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 g/10 min, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 g/10 min, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20 g/10 min, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 g/10 min, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25 g/10 min, de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 g/10 min, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 g/10 min, o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 8 g/10 min.

En otro aspecto de esta invención, se describen procedimientos de polimerización de olefinas. Uno de dichos procedimientos puede comprender poner en contacto una composición catalítica basada en metal de transición con un monómero de olefina, y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización (p.ej., en un sistema de reactor de polimerización), y en presencia de una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc (o introducir una cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc en un sistema de reactor de polimerización), para producir un polímero de olefina, en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde el hidrógeno se introduce en el sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en el intervalo de 0,01:1 a 0,2:1. En este procedimiento, un Mw del polímero de olefina es inferior a aproximadamente 200.000 g/mol y/o un MI del polímero de olefina es superior a aproximadamente 1 g/10 min.

En general, las características de estos procedimientos de polimerización de olefinas (p.ej., la composición catalítica basada en metal de transición, el monómero de olefina, el polímero de olefina, el compuesto de organocinc, la cantidad sinérgica de hidrógeno y el compuesto de organocinc, el Mw, el MI,) se describen de forma independiente en la presente memoria, y estas características pueden combinarse en cualquier combinación para describir aún más los procedimientos dados a conocer. Por ejemplo, la composición catalítica basada en metal de transición puede ser una composición catalítica basada en cromo, una composición catalítica basada en Ziegler-Natta, una composición catalítica basada en metaloceno, o una combinación de los mismos; o de manera alternativa, la composición catalítica basada en metal de transición puede comprender cualquier compuesto de metal de transición descrito en la presente memoria, p.ej., que comprende al menos uno de cromo, vanadio, titanio, circonio, y hafnio; cualquier activador descrito en la presente memoria, p.ej., un soporte activador, un aluminóxano, etc; y opcionalmente, cualquier cocatalizador descrito en la presente memoria, p.ej., un compuesto de organoaluminio. Análogamente, el monómero de olefina puede ser cualquier monómero de olefina descrito en la presente memoria, tal como una olefina C₂-C₂₀, o etileno; y el comonómero de olefina puede ser cualquier comonómero descrito en la presente memoria, tal como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o mezclas de los mismos. La presencia de una cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc (o la introducción de una cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc) pueden abarcar cualquier cantidad en moles de hidrógeno:compuesto de organocinc descrita en la presente memoria, tal como dentro de un intervalo de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 25.000:1, de aproximadamente 200:1 a aproximadamente 20.000:1, o de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 7.500:1.

En estos procedimientos de polimerización de olefinas, el Mw del polímero de olefina en general puede ser inferior a aproximadamente 200.000 g/mol, tal como en un intervalo de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000 g/mol. Adicionalmente o de manera alternativa, el MI del polímero de olefina puede ser en general superior a aproximadamente 1 g/10 min, tal como en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 g/10 min.

Para los polímeros basados en etileno producidos en la presente memoria, la densidad puede situarse típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,88 a aproximadamente 0,97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero de etileno puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,97 g/cm³. Aún, en otro aspecto, la densidad en general puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96 g/cm³.

Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etcétera, pueden ser conformados en diversos artículos manufacturados. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, películas agrícolas, recambios automotrices, botellas, tambores, fibras o tejidos, películas o envases para envasar alimentos, artículos de servicio de alimentos, depósitos de combustible, geomembranas, recipientes domésticos, forros, productos moldeados, dispositivos o materiales médicos, tuberías, láminas o cintas, y juguetes. Se pueden emplear diversos procedimientos para formar estos artículos. Ejemplos no limitativos de estos procedimientos pueden incluir moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de películas, extrusión de láminas, extrusión de perfiles, y termoconformación. Adicionalmente, se suelen añadir aditivos y modificadores a estos polímeros con el fin de proporcionar un beneficioso procesamiento del polímero o atributos de productos de uso final. Estos procedimientos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, ejemplar de mediados de noviembre de 1995, volumen 72, número 12; y *Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties*, publicado por TAPPI Press, 1992.

Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo manufacturado, que comprende un polímero producido mediante cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalítica basada en metal de transición con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina (uno o más) bajo condiciones de polimerización, y en presencia de una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc (o introducir una cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc en un sistema de reactor de polimerización), en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende 15 una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde se introduce hidrógeno en el sistema de reactor de polimerización en una relación en moles de hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1, para producir un polímero de olefina, en donde un Mw del polímero de olefina puede ser inferior a aproximadamente 200.000 g/mol y/o un MI del polímero de olefina puede ser superior a aproximadamente 1 g/10 min; y (ii) formar un artículo manufacturado que comprende el polímero de olefina. La etapa de formación puede comprender combinación, procesamiento en fundido, extrusión, moldeo, o termoconformación, incluyendo combinaciones de los mismos.

15 COMPUESTOS DE ORGANOCINC

Los compuestos de organocinc adecuados para usar en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



En general, las selecciones de X^{10} y X^{11} en la fórmula (I) se describen de forma independiente en la presente memoria, y estas selecciones pueden combinarse en cualquier combinación para describir aún más el compuesto de organocinc que tiene la fórmula (I). En algunos aspectos, X^{10} puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , y X^{11} puede ser H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} . Está contemplado en estos y otros aspectos que X^{10} y X^{11} puedan ser iguales, o que X^{10} y X^{11} puedan ser diferentes.

En un aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , aunque en otro aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . En aún otro aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 . En aún otro aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alqueno C_2 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{18} . En estos y otros aspectos, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alqueno C_2 a C_{12} , un grupo arilo C_6 a C_{15} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{15} ; de manera alternativa, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{10} , un grupo alqueno C_2 a C_{10} , un grupo arilo C_6 a C_{12} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{12} ; de manera alternativa, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_8 , un grupo alqueno C_2 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_{10} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{10} ; o de manera alternativa, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alqueno C_2 a C_5 , un grupo arilo C_6 a C_8 , o un grupo aralquilo C_7 a C_8 .

En consecuencia, en algunos aspectos, el grupo alquilo el cual puede ser X^{10} y/o X^{11} en la fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, o un grupo octadecilo; o de manera alternativa, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, o un grupo decilo. En otros aspectos, el grupo alquilo el cual puede ser X^{10} y/o X^{11} en la fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo iso-pentilo, un grupo sec-pentilo, o un grupo neopentilo; de manera alternativa, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo terc-butilo, o un grupo neopentilo; de manera alternativa, un grupo metilo; de manera alternativa, un grupo etilo; de manera alternativa, un grupo n-propilo; de manera alternativa, un grupo iso-propilo; de manera alternativa, un grupo n-butilo; de manera alternativa, un grupo terc-butilo; o de manera alternativa, un grupo neopentilo.

Los grupos alqueno ilustrativos los cuales pueden ser X^{10} y/o X^{11} en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, o un grupo octadecenilo. En un aspecto, X^{10} y/o X^{11} en la fórmula (I) pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, o un grupo decenilo, mientras que en otro aspecto, X^{10} y/o X^{11} pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo. Por ejemplo, X^{10} y/o X^{11} pueden ser un grupo etenilo; de manera alternativa, un grupo propenilo; de manera alternativa, un grupo butenilo; de manera alternativa, un grupo pentenilo; o de manera alternativa, un grupo hexenilo. En aún otro aspecto, X^{10} y/o X^{11} pueden ser un grupo alqueno terminal C_3 a C_{10} , o C_3 a C_8 .

En algunos aspectos, el grupo arilo el cual puede ser X^{10} y/o X^{11} en la fórmula (I) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo, o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; de manera alternativa, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo o un grupo naftilo; o de manera alternativa, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo fenilo sustituido o grupo naftilo sustituido, se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más el grupo fenilo sustituido o grupo naftilo sustituido, los cuales se pueden utilizar como X^{10} y/o X^{11} en la fórmula (I).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido el cual se puede utilizar como X^{10} y/o X^{11} puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 3-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, un grupo fenilo 2,6-disustituido, un grupo fenilo 3,5-disustituido, o un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. En otros aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, o un grupo fenilo 2,6-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 3-sustituido o un grupo fenilo 3,5-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2-sustituido o un grupo fenilo 4-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2,4-disustituido o un grupo fenilo 2,6-disustituido; de manera alternativa, a grupo fenilo 2-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 3-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 4-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2,4-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2,6-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 3,5-disustituido; o de manera alternativa, un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para estos grupos fenilo sustituidos específicos se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más estos grupos fenilo sustituidos que se pueden utilizar como el grupo X^{10} y/o X^{11} de la fórmula (I).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que se puede utilizar como X^{10} y/o X^{11} de la fórmula (I) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo aralquilo sustituido se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más el grupo aralquilo sustituido que se puede utilizar como X^{10} y/o X^{11} de la fórmula (I).

En un aspecto, cada sustituyente no hidrogenado para el grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que puede ser X^{10} y/o X^{11} en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; o de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 . Los grupos hidrocarbilo sustituyentes específicos se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más los sustituyentes de grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que pueden ser X^{10} y/o X^{11} de la fórmula (I). El número de sustituyentes y sus respectivos números de átomos de carbono en cualquier grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido está limitado de tal modo que X^{10} y X^{11} de la fórmula (I) tengan como mucho 18 átomos de carbono. Ejemplos de sustituyentes de hidrocarbilo pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metilo-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metilo-1-butilo, un grupo 3-metilo-2-butilo, o un grupo neo-pentilo, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

En un aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alquenilo C_2 a C_{12} , un grupo arilo C_6 a C_{15} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{15} ; o de manera alternativa, un grupo alquilo C_1 a C_8 , un grupo alquenilo C_2 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_{10} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{10} . En otro aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{12} o un grupo alquenilo C_2 a C_{12} . En aún otro aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo (p.ej., neopentilo), hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, o toliilo; de manera alternativa, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, fenilo, bencilo, o toliilo; de manera alternativa, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, fenilo, bencilo, o toliilo; o de manera alternativa, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo. En aún otro aspecto, X^{10} y X^{11} pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, o pentilo (p.ej., neopentilo), o tanto X^{10} como X^{11} pueden ser metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o pentilo (p.ej., neopentilo).

En algunos aspectos, X^{11} puede ser un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} . Un grupo hidrocarboxi se usa de forma genérica en la presente memoria para incluir, por ejemplo, grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, y grupos -(alquilo, arilo, o aralilo)-O-(alquilo, arilo, o aralquilo), y dichos grupos que son adecuados para X^{11} pueden comprender hasta aproximadamente 18 átomos de carbono (p.ej., grupos hidrocarboxi C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , C_1 a C_{10} , o C_1 a C_8). Ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarboxi que pueden ser X^{11} en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi, un grupo neo-pentoxi, un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xilooxi, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi, un grupo benzoxi, un grupo acetato de acetilo (acac), y similares. En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser X^{11} en la fórmula (I) puede ser un grupo metoxi; de manera alternativa, un grupo etoxi; de manera alternativa, un grupo n-propoxi; de manera alternativa, un grupo isopropoxi; de manera alternativa, un grupo n-butoxi; de manera alternativa, un grupo sec-butoxi; de manera alternativa, un grupo isobutoxi; de manera alternativa, un grupo terc-butoxi; de manera alternativa, un grupo n-pentoxi; de manera alternativa, un grupo 2-pentoxi; de manera alternativa, un grupo

3-pentoxi; de manera alternativa, un grupo 2-metil-1-butoxi; de manera alternativa, un grupo terc-pentoxi; de manera alternativa, un grupo 3-metil-1-butoxi, de manera alternativa, un grupo 3-metil-2-butoxi; de manera alternativa, un grupo neo-pentoxi; de manera alternativa, un grupo fenoxi; de manera alternativa, un grupo toloxi; de manera alternativa, un grupo xilooxi; de manera alternativa, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; de manera alternativa, un grupo benzoxi; o de manera alternativa, un grupo acetonato de acetilo.

X¹¹ puede ser H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈. En algunos aspectos, X¹¹ puede ser H, un haluro (p.ej., Cl), o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₂; de manera alternativa, H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈ o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₈; o de manera alternativa, H, Br, Cl, F, I, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo (p.ej., neopentilo), hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, tolilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi pentoxi, fenoxi, toloxi, xilooxi, o benzoxi.

En ciertos aspectos, el compuesto de organocinc puede ser un compuesto di(hidrocarbilsilil)cinc. Cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (p.ej., un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alquenilo C₂ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈, un grupo aralquilo C₇ a C₁₈, etc.). Ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (p.ej., triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo, y ztrimetilsililmetilo.

En otros aspectos, el compuesto de organocinc puede ser dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsilil)cinc, di(trietilsilil)cinc, di(triisopropilsilil)cinc, di(trifenilsilil)cinc, di(alildimetilsilil)cinc, di(trimetilsililmetil)cinc, o combinaciones de los mismos; de manera alternativa, dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsililmetil)cinc, o combinaciones de los mismos; de manera alternativa, dimetilcinc; de manera alternativa, dietilcinc; de manera alternativa, dipropilcinc; de manera alternativa, dibutilcinc; de manera alternativa, dineopentilcinc; o de manera alternativa, di(trimetilsililmetil)cinc .

SOPORTES ACTIVADORES

La presente invención abarca diversas composiciones catalíticas que contienen un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. De manera alternativa, en otro aspecto, 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 estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado, o combinaciones de los mismos.

En general, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez aumentada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido sin tratar. El óxido sólido tratado químicamente también puede funcionar como un activador catalítico en comparación con el correspondiente óxido sólido sin tratar. Aunque el óxido sólido tratado químicamente puede activar un complejo de metal de transición en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte activador puede hacerse evidente en el aumento de actividad de la composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido sin tratar. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de compuestos de organoaluminio, aluminoxano, organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

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

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

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

En otro aspecto, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 m²/g. En aún otro aspecto, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de 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 y actínidos (Véase: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11^{va} Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^{ta} 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.

Ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, y similares, que incluyen óxido mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-alúmina revestida, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropoliwolframato, titanía, circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tal como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tal como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador de la presente invención, ya sean solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonía, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titanía, alúmina-circonía, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titanía-circonía. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales de óxido tal como sílice-alúmina revestida, como se describe en la patente de EE.UU. n° 7.884.163.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumenta la acidez Lewis o Bronsted del óxido sólido después del tratamiento (en comparación con el óxido sólido, es decir no tratado, con al menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente aceptor de electrones pueden ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para el anión. Ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfowolframato, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones también se pueden emplear en la presente invención. En algunos aspectos de esta invención, se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, o cualquier combinación de los mismos. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, o combinaciones de los mismos.

Así, por ejemplo, el soporte activador (p.ej., óxido sólido tratado químicamente) usado en la las composiciones catalíticas de la presente invención puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonía fluorada, sílice-circonía clorada, sílice-circonía bromada, sílice-circonía sulfatada, sílice-titanía fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o combinaciones de las mismas. En un aspecto, el soporte activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada; de manera alternativa, alúmina clorada; de manera alternativa, alúmina sulfatada; de manera alternativa, sílice-alúmina fluorada; de manera alternativa, sílice-alúmina sulfatada; de manera alternativa, sílice-circonía fluorada; de manera alternativa, sílice-circonía clorada; o de manera alternativa, alúmina revestida de sílice fluorada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal se puede seleccionar de cualquier catión que posibilite que la sal se revierta o descomponga de nuevo en ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la particular sal para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la usencia de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento de iones entre el catión y anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$.

Además, se puede usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del soporte activador a la concentración deseada. Las combinaciones de componente aceptor de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido de manera simultánea o individual, y en cualquier orden que permita la acidez del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, en un

aspecto de esta invención se pueden emplear dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Así, un procedimiento mediante el cual se puede preparar un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, se pueden poner en contacto con un primer compuesto

5 fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se puede calcinar y posteriormente poner en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla posteriormente puede ser calcinada para formar un óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, el primer y segundo compuestos fuente de aniones aceptores de electrones pueden ser o bien compuestos iguales o diferentes.

10 Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, es decir, tratado químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente tratado con una fuente metálica, que incluye sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Ejemplos no limitativos del metal o ion metálico pueden incluir cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio,

15 molibdeno, circonio, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico incluyen alúmina clorada impregnada de cinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de cinc, sílice-alúmina clorada impregnada de cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada de cinc, alúmina sulfatada impregnada de cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

20 Se puede usar cualquier método capaz de impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, sin limitación, gelificado, cogelificado, impregnación de un compuesto en otro. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade a o se impregna en el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente se convierte en el metal soportado tras calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal

25 seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el cinc se usa a menudo para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar 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, el óxido sólido es tratado con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de contacto,

30 se calcina la mezcla contactada de compuesto sólido, el anión aceptor de electrones, y el ion metálico. De forma alternativa, un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan de forma simultánea.

Se usan varios procedimientos 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

35 o más fuentes de aniones aceptores de electrones. No se necesita que el compuesto de óxido sólido se calcine antes de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina o bien durante o después de que el compuesto de óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. El compuesto de óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. Se han presentado varios procedimientos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta

40 invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las patentes de EE.UU. n^{os} 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274, y 6.750.302.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede ser tratado químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones.

45 Además, el material de óxido sólido opcionalmente se puede tratar químicamente con un ion metálico, y después se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de aniones aceptores de electrones se ponen en contacto y se calcinan de forma simultánea.

El método por el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Así, después de cualquier método de contacto, puede calcinarse la mezcla contactada del óxido sólido, anión aceptor de electrones, e ion metálico opcional.

50 El método por el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Así, después de cualquier método de contacto, puede calcinarse la mezcla contactada del óxido sólido, anión aceptor de electrones, e ion metálico opcional.

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

- 55
- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y
 - 2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

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

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla;
- 5 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

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

La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se lleva a cabo en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C 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°C a aproximadamente 800°C, o de forma alternativa, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Se puede emplear cualquier atmósfera ambiente adecuada durante la calcinación. En general, la calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. De manera alternativa, se puede usar 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, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente se trata con un ion metálico, y después se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominada un "agente fluorante"), o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles incluyen 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, alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores se puede tratar o impregnar con un ion metálico.

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

Si se desea, el óxido sólido se puede tratar con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto completamente el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos anteriormente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación deben ser por lo general lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. El fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F₂) en sí mismo también puede usarse con el óxido sólido si se fluoriza mientras se calcina. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF₄) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF₄). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede ser vaporizar un agente fluorante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se puede formar poniendo en contacto

un óxido sólido con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y poner en contacto totalmente el óxido durante la etapa de calcinación, tales como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados pueden incluir, pero no limitados a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo también puede usarse con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser generalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso, y según otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso. Según aún otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede secarse mediante cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado al 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 que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poro es mayor que $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, y según otro aspecto de la presente invención, mayor que $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente una superficie específica mayor que $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según otro aspecto de esta invención, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Aún, en otro aspecto, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención puede tener típicamente un contenido en alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido en alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, pueden emplearse los compuestos de sílice-alúmina con alto contenido en alúmina, en los que el contenido en alúmina de esos compuestos de sílice-alúmina varía típicamente de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, o de aproximadamente 65% a aproximadamente 80%, de alúmina en peso. Según aún otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

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

Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 partes en peso a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato, a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad ion sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato, a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y según otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 5 partes en peso a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato, a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones de peso están basadas en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación de forma inmediata.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador usado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta invención puede comprender un soporte activador que tiene iones intercambiables, pero no se limitan a, compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, ya sean con estructuras estratificadas o no estratificadas, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicatos estratificados que tienen iones intercambiables, tal como arcillas pilareadas, pueden usarse como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador que tiene iones intercambiables, éste se puede tratar opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tal como los

descritos en la presente memoria, aunque típicamente un soporte activador que tiene iones intercambiables no se trate con un anión aceptor de electrones.

5 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de la presente invención puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de minerales de arcilla típicos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, aluminosilicatos estratificados que intercambian iones tales como arcillas pilareadas. Aunque se usa el término "soporte", no se pretende que se considere como un componente inerte de la composición catalítica, sino que más bien se considerará como una parte activa de la composición catalítica, debido a su estrecha asociación con el componente complejo de metal de transición.

10 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de la presente invención pueden abarcar materiales bien en su estado natural o bien que han sido tratados con diversos iones mediante humectación, intercambio iónico o pilareado. Por regla general, el soporte activador de material de arcilla de esta invención puede comprender arcillas que han intercambiado iones con grandes cationes, incluyendo cationes complejos de metal con carga alta polinucleares. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta invención también
15 pueden abarcar arcillas que han sufrido intercambio de iones con sales sencillas, que incluyen, pero no limitadas a, sales de Al (III) , Fe (II) , Fe (III) y Zn (II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrato.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el soporte activador puede comprender una arcilla pilareada. La expresión "arcilla pilareada" se usa para referirse a materiales de arcilla que han intercambiado iones con grandes cationes complejos de metal con carga alta típicamente polinucleares. Ejemplos de dichos iones pueden
20 incluir, pero no se limitan a, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. Así, el término pilarear puede referirse a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes de carga alta, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan posteriormente dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido de metal, soportando eficazmente las capas de arcilla como
25 estructuras similares a columnas. Así, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura de red expandida y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material de pilarización y del material de arcilla original usado. Ejemplos de pilarización y arcillas pilareadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) capítulo 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); patente de EE.UU. nº 4.452.910; patente de EE.UU. nº 5.376.611; y patente de EE.UU. nº 4.060.480.

El procedimiento de pilarización puede utilizar minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilareada que pueda potenciar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente invención. Por tanto, los minerales de arcilla apropiados para la
35 pilarización pueden incluir, pero no se limitan a: alofanos; 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; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas que incluyen, pero no se limitan a, sepiolitas, atapulgitas y paligorsquitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilareada puede comprender bentonita o
40 montmorillonita. El principal componente de la bentonita es la montmorillonita.

La arcilla pilareada se puede pretratar si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilareada se puede pretratar mediante secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, de forma típica nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser introducida en el reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se describe un pretratamiento a modo de ejemplo, se entiende que el precalentamiento puede llevarse a cabo a
45 muchas otras temperaturas y tiempos, que incluyen cualquier combinación de temperatura y períodos de tiempo, todos los cuales están abarcados por la presente invención.

El soporte activador usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que pueden usarse incluyen,
50 pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonia, magnesita, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía coprecipitada, mezclas de las mismas, o cualquier combinación de las mismas.

Según otro aspecto de la presente invención, uno o más complejos de metal de transición pueden ser precontactados con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo, antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez que la mezcla precontactada del
55 complejo o complejos de metal de transición, monómero de olefina, y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, la composición que comprende además el soporte activador se denomina mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada se puede dejar que permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo, antes de ser cargada en el reactor en el que se va a llevar a cabo el procedimiento de polimerización.

Según aún otro aspecto de la presente invención, uno o más de los complejos de metal de transición pueden ser precontactados con un monómero de olefina y un soporte activador durante un primer período de tiempo, antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada del complejo o complejos de metal de transición, monómero de olefina, y soporte activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además organoaluminio se denomina mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada se puede dejar que permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

COCATALIZADORES

En ciertos aspectos dirigidos a las composiciones catalíticas que contienen un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, ejemplos de los cuales incluyen compuestos de hidrocarbilo metálico sin haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilo metálico, compuestos de alquilo metálico sin haluro, compuestos de haluro de alquilo metálico, etcétera. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un metal de grupo 1, 2, 11, 12, 13, o 14; de manera alternativa, un metal de grupo 13 o 14; o de manera alternativa, un metal de grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo metálico sin haluro o haluro de hidrocarbilo metálico) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cadmio, boro, aluminio, o estaño; de manera alternativa, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, boro, aluminio, o estaño; de manera alternativa, litio, sodio, o potasio; de manera alternativa, magnesio o calcio; de manera alternativa, litio; de manera alternativa, sodio; de manera alternativa, potasio; de manera alternativa, magnesio; de manera alternativa, calcio; de manera alternativa, boro; de manera alternativa, aluminio; o de manera alternativa, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o alquilo metálico, con o sin un haluro, puede comprender un hidrocarbilo o alquilo de litio, un hidrocarbilo o alquilo de magnesio, un hidrocarbilo o alquilo de boro, o un hidrocarbilo o alquilo de aluminio.

En aspectos particulares dirigidos a las composiciones catalíticas que contienen un soporte activador y un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, y esto incluye cualquier combinación de estos materiales. En un aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. En aún otro aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano; de manera alternativa, un compuesto de organoboro u organoborato; de manera alternativa, un compuesto iónico ionizante; de manera alternativa, un compuesto de organomagnesio; o de manera alternativa, un compuesto de organolitio.

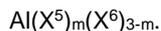
COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO

En algunos aspectos, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Estos compuestos pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



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

Otros compuestos de organoaluminio que se pueden usar en las composiciones catalíticas descritas en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



En general, las selecciones de X^5 , X^6 , y m en esta fórmula se describen de forma independiente en la presente memoria, y estas selecciones se pueden combinar en cualquier combinación para describir aún más el compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, m puede ser de 1 a 3, inclusive, X^5 puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , y X^6 puede ser H, un haluro, o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} . Se contempla que cada X^5 (y/o X^6) puedan ser iguales, o que cada X^5 (y/o X^6) puedan ser diferentes.

Los grupos hidrocarbilo C_1 a C_{18} e hidrocarboxi C_1 a C_{18} pueden ser cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} e hidrocarboxi C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria. Por ejemplo, el grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} puede ser cualquier grupo alquilo C_1 a C_{18} , grupo alqueno C_2 a C_{18} , grupo arilo C_6 a C_{18} , o grupo aralquilo C_7 a C_{18} descrito en la presente memoria. Ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo (p.ej., n-propilo), butilo (p.ej., n-butilo, isobutilo), pentilo (p.ej., neopentilo), hexilo (p.ej., n-hexilo), heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, o toliilo. Análogamente, los ejemplos no limitativos de grupos hidrocarboxi adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, fenoxi, toloxí, xilooxi, o benzoxi.

En un aspecto de la presente invención, X^5 puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En otro aspecto, X^5 puede ser un grupo alquilo C_1 a C_{18} , o un grupo alquilo C_1 a C_{10} . Por ejemplo, X^5 puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, y similares, en aún otro aspecto.

5 Según otro aspecto de la presente invención, X^6 puede ser H, un haluro, o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} . En aún otro aspecto, X^6 puede ser H, F, o Cl; de manera alternativa, X^6 puede ser H; de manera alternativa, X^6 puede ser F; o de manera alternativa, X^6 puede ser Cl.

En la fórmula, $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$, m puede ser un número de 1 a 3, inclusive, y en algunos aspectos, m puede ser 3. El valor de m no se restringe a que sea un número entero; por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos sesquihaluro u otros compuestos de grupo de organoaluminio.

10 Ejemplos no limitativos de compuestos de organoaluminio adecuados para usar de acuerdo con la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de dialquilaluminio haluro, compuestos de dialquilaluminio alcoxido, compuestos de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos no limitativos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA),
15 triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un método de poner en precontacto un complejo de metal de transición con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en
20 contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador para formar una composición catalítica. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, por regla general, aunque no necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio completo puede usarse para preparar la composición catalítica en la etapa de precontacto o postcontacto. De forma alternativa, todos los
25 componentes de catalizador pueden ponerse en contacto en una única etapa.

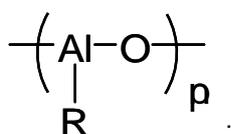
Además, en la etapa de precontacto o de postcontacto puede usarse más de un compuesto de organoaluminio. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en varias etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usado en ambas mezclas precontactada y postcontactada, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al
30 reactor de polimerización. Por tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

COMPUESTOS DE ALUMINOXANO

Ciertos aspectos de la presente invención proporcionan una composición catalítica que puede comprender un
35 compuesto de aluminoxano. Tal como se usa en la presente memoria, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos de aluminoxano, composiciones, mezclas, o especies discretas, independientemente de cómo se preparan, se forman o se proporcionan de otro modo dichos aluminoxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición catalítica que comprende un compuesto de aluminoxano en el cual el aluminoxano es proporcionado como poli(óxido de hidrocarbilo aluminio), o en el cual el aluminoxano es proporcionado como la combinación de un
40 compuesto de alquil aluminio y una fuente de protones activos tales como agua. Los aluminoxanos también se denominan poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminoxanos.

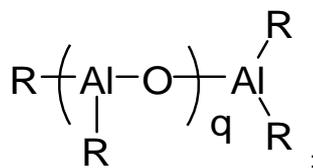
Los otros componentes catalíticos por regla general se ponen en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto hidrocarbonado saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactantes, intermedios y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera
45 puede recogerse mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante filtración. De forma alternativa, la composición catalítica puede introducirse en el reactor de polimerización sin ser aislada.

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



50 en donde R en esta fórmula puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p en esta fórmula pueden ser un número entero de 3 a 20, son abarcados por esta invención. El resto AIRO mostrado en

la presente memoria también puede constituir la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales tienen la fórmula:



5 en donde R en esta fórmula puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y q en esta fórmula puede ser un número entero de 1 a 50, también son abarcados por esta invención.

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

Así, los aluminoxanos que se pueden emplear en las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden representar generalmente mediante las fórmulas tales como (R-Al-O)_p, R(R-Al-O)_qAlR₂, y similares. En estas fórmulas, el grupo R puede ser típicamente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo. Ejemplos de compuestos de aluminoxano que se pueden usar de acuerdo con la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminoxano, etilaluminoxano, e iso-butilaluminoxano se pueden preparar a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces son referidos como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. Está también dentro del alcance de la invención el uso de un aluminoxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano (R-Al-O)_p y R(R-Al-O)_qAlR₂, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena, y usa el organoaluminoxano, el valor de p y q puede variar en una muestra única de aluminoxano, y estas combinaciones de organoaluminoxanos están contempladas por la presente memoria.

En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminoxano, la relación en moles del total de moles de aluminio en el aluminoxano (o aluminoxanos) con respecto al total de moles del complejo o complejos de metal de transición en la composición puede estar por lo general entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación en moles puede estar en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, el aluminoxano puede introducirse en 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 organoaluminoxanos se pueden preparar mediante diversos procedimientos. Ejemplos de preparaciones de organoaluminoxano se describen en las patentes de EE.UU. n°s 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, agua en un disolvente de gas inerte se puede hacer reaccionar con un compuesto de alquil aluminio, tal como (R^x)₃Al, para formar el compuesto de organoaluminoxano deseado. Aunque no se pretende quedar limitados por esta afirmación, se cree que este método de síntesis puede lograr una mezcla de ambas especies de aluminoxano R-Al-O cíclico y lineal, las cuales están abarcadas ambas por la invención. De forma alternativa, los organoaluminoxanos pueden prepararse mediante la reacción de un compuesto de alquil aluminio, tal como (R^x)₃Al con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

COMPUESTOS DE ORGANOBORO Y ORGANOBORATO

Según otro aspecto de la presente invención, la composición catalítica puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. Estos compuestos pueden incluir compuestos de boro neutro, sales borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, también están contemplados los compuestos de fluoroorganoboro y compuestos de fluoroorganoborato.

Cualquier compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato puede utilizarse con la presente invención. Ejemplos de compuestos de fluororganoborato que pueden usarse en la presente invención pueden incluir, pero no limitados a, boratos de arilo fluorados tales como, tetraquis (pentafluorofenil) borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis (pentafluorofenil) borato de trifenilcarbenio, tetraquis (pentafluorofenil) borato de litio, tetraquis[3,5-bis (trifluorometil) fenil]borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis (trifluorometil) fenil]borato de trifenilcarbenio, o mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos de fluororganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención pueden incluir, pero no limitados a, tris(pentafluorofenil) boro, tris[3,5-bis (trifluorometil) fenil]boro, o

mezclas de los mismos. Aunque no se pretende quedar limitados por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, pueden formar aniones “de coordinación débil” cuando se combinan con un complejo de metal de transición (véase p.ej., la patente de EE.UU. 5.919.983). Los autores de la presente solicitud también contemplan el uso de compuestos de diboro o bis-boro u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, pp. 14756-14768.

En general, se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación en moles del total de moles de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato con respecto al total en moles del complejo (o complejos) de metal de transición en la composición catalítica puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto fluoroorganoboro o de fluoroorganoborato usado puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de uno o más complejos de metal de transición. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de uno o más complejos de metal de transición.

COMPUESTOS IÓNICOS IONIZANTES

En otro aspecto, las composiciones catalíticas descritas en la presente memoria pueden comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un activador o cocatalizador para mejorar la actividad de la composición catalítica. Aunque no se pretende quedar limitados por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de metal de transición y convertir el complejo de metal de transición en uno o más complejos de metal de transición catiónicos, o complejos de metal de transición catiónicos incipientes. De nuevo, aunque sin pretender quedar limitados por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, tal como X^1 o X^2 , de un complejo de metal de transición. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un activador o cocatalizador independientemente de si ioniza el complejo de metal de transición, separa un ligando X^1 o X^2 de tal modo que forme un par iónico, debilita el enlace metal- X^1 o metal- X^2 en el complejo de metal de transición, se coordina de forma simple al ligando X^1 o X^2 , o activa el complejo de metal de transición mediante algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active únicamente el complejo de metal de transición. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede hacerse evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que no contiene ningún compuesto iónico ionizante.

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis (p-tolil) borato de tri (n-butil) amonio, tetraquis (m-tolil) borato de tri (n-butil) amonio, tetraquis (2,4-dimetilfenil) borato de tri (n-butil) amonio, tetraquis (3, 5-dimetilfenil) borato de tri (n-butil) amonio, tetraquis[3,5-bis (trifluorometil) fenil]borato de tri (n-butil) amonio, tetraquis (pentafluorofenil) borato de tri (n-butil) amonio, tetraquis (p-tolil) borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis (m-tolil) borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis (2, 4-dimetilfenil) borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis (3,5-dimetilfenil) borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis (trifluorometil) fenil]borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis (pentafluorofenil) borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis (p-tolil) borato de trifenilcarbenio, tetraquis (m-tolil) borato de trifenilcarbenio, tetraquis (2,4-dimetilfenil) borato de trifenilcarbenio, tetraquis (3,5-dimetilfenil) borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis (trifluorometil) fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis (pentafluorofenil) borato de trifenilcarbenio, tetraquis (p-tolil) borato de tropilio, tetraquis (m-tolil) borato de tropilio, tetraquis (2,4-dimetilfenil) borato de tropilio, tetraquis (3,5-dimetilfenil) borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis (trifluorometil) fenil]borato de tropilio, tetraquis (pentafluorofenil) borato de tropilio, tetraquis (pentafluorofenil) borato de 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 se limitan a los mismos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en la patente de EE.UU. nº 5.576.259 y 5.807.938.

COMPUESTOS DE ORGANOMAGNESIO Y DE ORGANOLITIO

Otros aspectos se dirigen a las composiciones catalíticas que pueden incluir un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o una combinación de los mismos. En algunos aspectos, el compuesto de organomagnesio y el compuesto de organolitio pueden tener las siguientes fórmulas generales:



En estas fórmulas, X^{12} y X^{14} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , y X^{13} puede ser H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} . Se contempla que X^{12} y X^{13} puedan ser iguales, o que X^{12} y X^{13} puedan ser diferentes.

- 10 En un aspecto, X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} , grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 , o grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 descritos en la presente memoria. En otro aspecto, X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo alquilo C_1 a C_{18} , grupo alqueno C_2 a C_{18} , grupo arilo C_6 a C_{18} , o grupo aralquilo C_7 a C_{18} descritos en la presente memoria; de manera alternativa, cualquier grupo alquilo C_1 a C_{12} , grupo alqueno C_2 a C_{12} , grupo arilo C_6 a C_{12} , o grupo aralquilo C_7 a C_{12} descritos en la presente memoria; o de manera alternativa, cualquier grupo alquilo C_1 a C_5 , grupo alqueno C_2 a C_5 , grupo arilo C_6 a C_8 , o grupo aralquilo C_7 a C_8 descritos en la presente memoria. Así, X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, un grupo octadecenilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, o un grupo toliolo. En aún otro aspecto, X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, o pentilo (p.ej., neopentilo), o ambos X^{12} y X^{13} pueden ser metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o pentilo (p.ej., neopentilo).

- 15 X^{13} puede ser H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} (p.ej., cualquier grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , C_1 a C_{10} , o C_1 a C_8 descrito en la presente memoria). En algunos aspectos, X^{13} puede ser H, un haluro (p.ej., Cl), o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o grupo hidrocarboxi C_1 a C_8 ; o de manera alternativa, H, Br, Cl, F, I, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo (p.ej., neopentilo), hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, toliolo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, fenoxi, toloxi, xilooxi, o benzoxi.

- 20 En otros aspectos, el compuesto de organomagnesio puede tener uno o dos restos hidrocarbilsililo. Cada hidrocarbilo del grupo hidrocarbilsililo pueden ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (p.ej., un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alqueno C_2 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} , un grupo aralquilo C_7 a C_{18} , etc.). Ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (p.ej., triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo, trimetilsililmetilo.

- 25 Ejemplos de compuestos de organomagnesio pueden incluir, pero no se limitan a, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, dineopentilmagnesio, di(trimetilsililmetil)magnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de neopentilmagnesio, cloruro de trimetilsililmetilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de neopentilmagnesio, bromuro de trimetilsililmetilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de propilmagnesio, yoduro de butilmagnesio, yoduro de neopentilmagnesio, yoduro de trimetilsililmetilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de propilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de neopentilmagnesio, etóxido de trimetilsililmetilmagnesio, propóxido de metilmagnesio, propóxido de etilmagnesio, propóxido de propilmagnesio, propóxido de butilmagnesio, propóxido de neopentilmagnesio, propóxido de trimetilsililmetilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de propilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de neopentilmagnesio, fenóxido de trimetilsililmetilmagnesio, o cualquier combinación de los mismos.

- 30 Análogamente, ejemplos de compuestos de organolitio pueden incluir, pero no se limitan a, metillitio, etillitio, propillitio, butillitio (p.ej., t-butillitio), neopentillitio, trimetilsililmetillitio, fenillitio, toillitio, xilillitio, bencillitio, (dimetilfenil)metillitio, alillitio, o combinaciones de los mismos.

COMPOSICIONES CATALÍTICAS

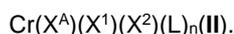
- 35 Los métodos descritos en la presente memoria no se limitan a composiciones o sistemas catalíticos basados en metal de transición particulares, sino que más bien, se pueden aplicar a cualquier composición o sistema catalítico basado en metal de transición adecuado para la polimerización de un monómero de olefina (y uno o más comonómeros opcionales). La composición catalítica basada en metal de transición puede comprender, por ejemplo,

un metal de transición (uno o más de uno) de Grupos IIIB-VIIIB de la tabla periódica de elementos. En un aspecto, la composición catalítica basada en metal de transición puede comprender metal de transición de Grupo III, IV, V, o VI, o una combinación de dos o más metales de transición. La composición catalítica basada en metal de transición puede comprender cromo, titanio, circonio, hafnio, vanadio, o una combinación de los mismos, en un aspecto, o puede comprender cromo, titanio, circonio, hafnio, o una combinación de los mismos, en otro aspecto. En consecuencia, el sistema catalítico basado en metal de transición puede comprender cromo, o titanio, o circonio, o hafnio, solos o en combinación.

Diversas composiciones o sistemas catalíticos basados en metal de transición conocidos por los expertos en la técnica son útiles en la polimerización de olefinas. Estos incluyen, pero no se limitan a, composiciones catalíticas basadas en Ziegler-Natta, composiciones catalíticas basadas en cromo, composiciones catalíticas basadas en metaloceno, incluyendo combinaciones de los mismos. Los métodos descritos en la presente memoria no se limitan a las composiciones catalíticas anteriormente mencionadas, pero los autores de la presente solicitud sin embargo contemplan aspectos particulares dirigidos a estas composiciones catalíticas. De ahí, que la composición catalítica basada en metal de transición pueda ser una composición catalítica basada en Ziegler-Natta, una composición catalítica basada en cromo, y/o una composición catalítica basada en metaloceno; de manera alternativa, una composición catalítica basada en Ziegler-Natta; de manera alternativa, una composición catalítica basada en cromo; o de manera alternativa, una composición catalítica basada en metaloceno. Ejemplos de composiciones o sistemas catalíticos basados en metal de transición representativos y no limitativos incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. nºs 3.887.494, 3.119.569, 4.053.436, 4.981.831, 4.364.842, 4.444.965, 4.364.855, 4.504.638, 4.364.854, 4.444.964, 4.444.962, 3.976.632, 4.248.735, 4.297.460, 4.397.766, 2.825.721, 3.225.023, 3.226.205, 3.622.521, 3.625.864, 3.900.457, 4.301.034, 4.547.557, 4.339.559, 4.806.513, 5.037.911, 5.219.817, 5.221.654, 3.887.494, 3.900.457, 4.053.436, 4.081.407, 4.296.001, 4.392.990, 4.405.501, 4.981.831, 4.151.122, 4.247.421, 4.248.735, 4.297.460, 4.397.769, 4.460.756, 4.182.815, 4.735.931, 4.820.785, 4.988.657, 5.436.305, 5.610.247, 5.627.247, 3.242.099, 4.808.561, 5.275.992, 5.237.025, 5.244.990, 5.179.178, 4.855.271, 5.179.178, 5.275.992, 3.887.494, 3.119.569, 3.900.457, 4.981.831, 4.364.842, 4.444.965, 4.939.217, 5.210.352, 5.436.305, 5.401.817, 5.631.335, 5.571.880, 5.191.132, 5.480.848, 5.399.636, 5.565.592, 5.347.026, 5.594.078, 5.498.581, 5.496.781, 5.563.284, 5.554.795, 5.420.320, 5.451.649, 5.541.272, 5.705.478, 5.631.203, 5.654.454, 5.705.579, 5.668.230, 6.300.271, 6.831.141, 6.653.416, 6.613.712, 7.294.599, 6.355.594, 6.395.666, 6.833.338, 7.417.097, 6.548.442, y 7.312.283.

En un aspecto, el compuesto o complejo (uno o más) de metal de transición en la composición catalítica puede comprender un compuesto de metaloceno. Un compuesto de "metaloceno" contiene al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -ciclopentadienilo, en donde los restos de η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, incluyendo derivados o análogos saturados, parcialmente saturados, y/o sustituidos de cualquiera de los mismos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir hidrógeno, por lo tanto, esta descripción abarca ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, y fluorenilo sustituido parcialmente saturado. El compuesto de metaloceno puede contener un resto de tipo ciclopentadienilo (semi-sandwich) o dos restos de tipo ciclopentadienilo (sándwich completo).

De manera adicional o alternativa, el compuesto o complejo de metal de transición en la composición catalítica puede comprender uno o más compuestos que contienen cromo, titanio, circonio, hafnio, y/o vanadio. Así, el compuesto o complejo de metal de transición puede comprender un compuesto de metaloceno que contiene cromo, titanio, circonio, hafnio, y/o vanadio, o un compuesto no metalocénico que contiene cromo, titanio, circonio, hafnio, y/o vanadio. En otro aspecto, el compuesto o complejo de metal de transición en la composición catalítica puede comprender un compuesto que contiene titanio, circonio, o hafnio. En aún otro aspecto, el compuesto o complejo de metal de transición en la composición catalítica puede comprender un compuesto que contiene cromo. Por ejemplo, el compuesto o complejo de metal de transición en la composición catalítica puede tener la fórmula:



Dentro de la fórmula (II), X^A , X^1 , X^2 , L, y n son elementos independientes del compuesto de metal de transición. En consecuencia, el compuesto de metal de transición que tiene la fórmula (II) se puede describir usando cualquier combinación de X^A , X^1 , X^2 , L y n descritos en la presente memoria.

Salvo que se especifique lo contrario, la fórmula (II) anterior, cualquier otra fórmula estructural como se describe en la presente memoria, y cualquier complejo, compuesto, o especies de metal de transición, (p.ej., un compuesto de metaloceno) descritos en la presente memoria no están diseñados para mostrar posicionamiento estereoquímico o isomérico de los restos diferentes (p.ej., no se pretende que estas fórmulas presenten isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos están contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

X^1 y X^2 en la fórmula (II) pueden ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, H (hidruro), un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbamilinilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbamilinilsililo C_1 a C_{36} , $-\text{OBR}^A_2$, o $-\text{OSO}_2\text{R}^A$, en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} . Se contempla que X^1 y X^2 puedan ser, bien ligandos monoaniónicos iguales o diferentes.

En un aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, un haluro (p.ej., F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} , o un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} . De manera alternativa, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, un haluro, OBR^{A_2} , o OSO_2R^A , en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{12} , OBR^{A_2} , o OSO_2R^A , en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . En aún otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{10} , OBR^{A_2} , o OSO_2R^A , en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . En aún otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_8 , OBR^{A_2} , o OSO_2R^A , en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 .

El grupo hidrocarbilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , que incluye, pero no se limita a, un grupo alquilo C_1 a C_{36} , un grupo alqueno C_2 a C_{36} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{36} , un grupo arilo C_6 a C_{36} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{36} . Por ejemplo, X^1 y X^2 pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alqueno C_2 a C_{18} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{18} ; de manera alternativa, X^1 y X^2 pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alqueno C_2 a C_{12} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , un grupo arilo C_6 a C_{12} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{12} ; de manera alternativa, X^1 y X^2 pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{10} , un grupo alqueno C_2 a C_{10} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{10} , un grupo arilo C_6 a C_{10} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{10} ; o de manera alternativa, X^1 y X^2 pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alqueno C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , o un grupo aralquilo C_7 a C_8 .

En consecuencia, en algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, o un grupo octadecilo; o de manera alternativa, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, o un grupo decilo. En algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo iso-pentilo, un grupo sec-pentilo, o un grupo neopentilo; de manera alternativa, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo, un grupo terc-butilo, o un grupo neopentilo; de manera alternativa, un grupo metilo; de manera alternativa, un grupo etilo; de manera alternativa, un grupo n-propilo; de manera alternativa, un grupo iso-propilo; de manera alternativa, un grupo terc-butilo; o de manera alternativa, un grupo neopentilo.

Los grupos alqueno adecuados que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, o un grupo octadecenilo. Estos grupos alquenos pueden ser lineales o ramificados, y el doble enlace se puede situar en cualquier sitio en la cadena. En un aspecto, X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, o un grupo decenilo, aunque en otro aspecto, X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo. Por ejemplo, X^1 y/o X^2 pueden ser un grupo etenilo; de manera alternativa, un grupo propenilo; de manera alternativa, un grupo butenilo; de manera alternativa, un grupo pentenilo; o de manera alternativa, un grupo hexenilo. En aún otro aspecto, X^1 y/o X^2 pueden ser un grupo alqueno terminal, tal como un grupo alqueno terminal C_3 a C_{18} , un grupo alqueno terminal C_3 a C_{12} , o un grupo alqueno terminal C_3 a C_8 . Los grupos alqueno terminal ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo bute-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo, un grupo octe-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un grupo dece-9-en-1-ilo.

X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden ser un grupo cicloalquilo, que incluye, pero no se limita a, un ciclobutilo, un ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo, o un grupo ciclooctilo sustituido. Por ejemplo, X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, o un grupo ciclohexilo sustituido. Además, X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden ser un grupo ciclobutilo o ciclobutilo sustituido; de manera alternativa, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; de manera alternativa, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; de manera alternativa, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; de manera alternativa, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; de manera alternativa, un grupo ciclopentilo; de manera alternativa, un grupo ciclopentilo sustituido; de manera alternativa, un grupo ciclohexilo; o de manera alternativa, un grupo ciclohexilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo cicloalquilo sustituido se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II).

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo, o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; de manera alternativa, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo o un grupo naftilo; de manera alternativa, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo; o de manera alternativa, un grupo naftilo. Los sustituyentes que se puede utilizar para los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituido se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 3-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, un grupo fenilo 2,6-disustituido, un grupo fenilo 3,5-disustituido, o un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. En otros aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, o un grupo fenilo 2,6-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 3-sustituido o un grupo fenilo 3,5-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2-sustituido o un grupo fenilo 4-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2,4-disustituido o un grupo fenilo 2,6-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 3-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 4-sustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2,4-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 2,6-disustituido; de manera alternativa, un grupo fenilo 3,5-disustituido; o de manera alternativa, un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para estos grupos fenilo sustituidos específicos se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más estos grupos fenilo sustituidos que pueden ser el grupo o grupos X^1 y/o X^2 en la fórmula (II).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, de manera alternativa, un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo aralquilo sustituido se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir aún más el grupo aralquilo sustituido que puede ser el grupo o grupos X^1 y/o X^2 en la fórmula (II).

En un aspecto, cada sustituyente o sustituyentes no hidrogenados para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido, o grupo aralquilo sustituido que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; o de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 . Los grupos hidrocarbilo específicos se describen de forma independiente en la presente memoria y se puede utilizar sin limitación para describir aún más los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos arilo sustituidos, o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II). Por ejemplo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metilo-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metilo-1-butilo, un grupo 3-metilo-2-butilo, o un grupo neo-pentilo, y similares. Además, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, o un grupo xiloilo.

Un grupo hidrocarboxi se usa de forma genérica en la presente memoria para incluir, por ejemplo, grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, y -(alquilo, arilo, o aralquilo)-O-(alquilo, arilo, o aralquilo), y estos grupos que son adecuados para X^1 y/o X^2 pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (p.ej., grupos hidrocarboxi C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} , o C_1 a C_8). Ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarboxi que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi, un grupo neo-pentoxi, un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xilooxi, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi, un grupo benzoxi, un grupo acetato de acetilo (acac). En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser un grupo metoxi; de manera alternativa, un grupo etoxi; de manera alternativa, un grupo n-propoxi; de manera alternativa, un grupo isopropoxi; de manera alternativa, un grupo n-butoxi; de manera alternativa, un grupo sec-butoxi; de manera alternativa, un grupo isobutoxi; de manera alternativa, un grupo terc-butoxi; de manera alternativa, un grupo n-pentoxi; de manera alternativa, un grupo 2-pentoxi; de manera alternativa, un grupo 3-pentoxi; de manera alternativa, un grupo 2-metil-1-butoxi; de manera alternativa, un grupo terc-pentoxi; de manera alternativa, un grupo 3-metil-1-butoxi, de manera alternativa, un grupo 3-metil-2-butoxi; de manera alternativa, un grupo neo-pentoxi; de manera alternativa, un grupo fenoxi; de manera alternativa, un grupo toloxi; de manera alternativa, un grupo xilooxi; de manera alternativa, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; de manera alternativa, un grupo benzoxi; o de manera alternativa, un grupo acetato de acetilo.

El término grupo hidrocarbilaminilo se usa de forma genérica en la presente memoria para referirse colectivamente a, por ejemplo, alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo, y grupos -(alquilo, arilo, o aralquilo)-N-(alquilo, arilo, o aralquilo), y salvo que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilo que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (p.ej., grupos hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} , o C_1 a C_8). En consecuencia, el término hidrocarbiloaminilo pretende cubrir tanto el grupo (mono)hidrocarbiloaminilo como el grupo dihidrocarbiloaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbiloaminilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II)

5 puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo ($-\text{NHCH}_3$), un grupo etilaminilo ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_3$), un grupo n-propilaminilo ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), un grupo iso-propilaminilo ($-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), un grupo n-butilaminilo ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), un grupo t-butilaminilo ($-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), un grupo n-pentilaminilo ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), un grupo neo-pentilaminilo ($-\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), un grupo fenilaminilo ($-\text{NHC}_6\text{H}_5$), un grupo toliilaminilo ($-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), o un grupo xiloilaminilo ($-\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); de manera alternativa, un grupo metilaminilo; de manera alternativa, un grupo etilaminilo; de manera alternativa, un grupo propilaminilo; o de manera alternativa, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbaminilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), un grupo dietilaminilo ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), un grupo di-n-propilaminilo ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), un grupo di-iso-propilaminilo ($-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), un grupo di-n-butilaminilo ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), un grupo di-t-butilaminilo ($-\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), un grupo di-n-pentilaminilo ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), un grupo di-neo-pentilaminilo ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), un grupo di-fenilaminilo ($-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), un grupo di-tolilaminilo ($-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$), o un grupo di-xiloilaminilo ($-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2$); de manera alternativa, un grupo dimetilaminilo; de manera alternativa, un grupo di-etilaminilo; de manera alternativa, un grupo di-n-propilaminilo; o de manera alternativa, un grupo di-fenilaminilo.

15 De acuerdo con algunos aspectos descritos en la presente memoria, uno o ambos de X^1 y X^2 pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{24} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o de manera alternativa, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8 . En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (p.ej., un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alqueno C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , un grupo aralquilo C_7 a C_8 , etc.). Como se usa en la presente memoria, el término hidrocarbilsililo pretende cubrir los grupos (mono)hidrocarbilsililo ($-\text{SiH}_2\text{R}$), dihidrocarbilsililo ($-\text{SiHR}_2$), y trihidrocarbilsililo ($-\text{SiR}_3$), siendo R un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{36} o a C_3 a C_{18} , tal como, por ejemplo, un grupo trialkilsililo o un grupo trifenilsililo. Ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser el grupo o grupos X^1 y/o X^2 en la fórmula (II) pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (p.ej., triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, y alildimetilsililo.

Un grupo hidrocarbaminilsililo se usa en la presente memoria para referirse a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo N, y al menos un átomo Si. Ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbaminilsililo que pueden ser X^1 y/o X^2 pueden incluir, pero no se limitan a $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $-\text{N}(\text{SiEt}_3)_2$. Salvo que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbaminilsililo que pueden ser X^1 y/o X^2 pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (p.ej., grupos hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , o C_1 a C_8). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbaminilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (p.ej., un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alqueno C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , un grupo aralquilo C_7 a C_8 , etc.). Además, el término hidrocarbiloaminilsililo pretende cubrir los grupos $-\text{NH}(\text{SiH}_2\text{R})$, $-\text{NH}(\text{SiHR}_2)$, $-\text{NH}(\text{SiR}_3)$, $-\text{N}(\text{SiH}_2\text{R})_2$, $-\text{N}(\text{SiHR}_2)_2$, $-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$, entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.

En un aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente $-\text{OBR}^A_2$ o $-\text{OSO}_2\text{R}^A$, en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , o de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . El grupo hidrocarbilo en OBR^A_2 y/o OSO_2R^A puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alqueno C_2 a C_{18} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{18} ; un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alqueno C_2 a C_{12} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , un grupo arilo C_6 a C_{12} , o un grupo aralquilo C_7 a C_{12} ; o un grupo alquilo C_1 a C_8 , un grupo alqueno C_2 a C_8 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , o un grupo aralquilo C_7 a C_8 .

En un aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi, grupo hidrocarbaminilo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbaminilsililo, aunque en otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} , grupo hidrocarbaminilo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbaminilsililo. En aún otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente un haluro; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o de manera alternativa, un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} . En aún otro aspecto, tanto X^1 como X^2 pueden ser H; de manera alternativa, F; de manera alternativa, Cl; de manera alternativa, Br; de manera alternativa, I; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o de manera alternativa, un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} .

55 X^1 y X^2 pueden ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetato de acetilo, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo, o un hidrocarbaminilsililo; de manera alternativa, H, un haluro, metilo, fenilo, o bencilo; de manera alternativa, un alcoxi, un ariloxi, o acetato de acetilo; de manera alternativa, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; de manera alternativa, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo; de manera alternativa, H o un haluro; de manera alternativa, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetato de acetilo, un alquilaminilo, o un dialquilaminilo; de manera alternativa, H; de manera alternativa, un haluro; de manera alternativa, metilo; de manera alternativa, fenilo; de manera alternativa, bencilo; de manera alternativa, un alcoxi; de manera alternativa, un ariloxi; de manera alternativa, acetato de acetilo; de

manera alternativa, un alquilaminilo; de manera alternativa, un dialquilaminilo; de manera alternativa, un trihidrocarbilsililo; o de manera alternativa, un hidrocarbaminilsililo. En estos y otros aspectos, el grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, y hidrocarbaminilsililo pueden ser un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, y hidrocarbiloaminilsililo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , o C_1 a C_8 .

- 5 Además, X^1 y X^2 pueden ser independientemente, en ciertos aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; de manera alternativa, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, o fenilo; de manera alternativa, Cl, metilo, bencilo, o fenilo; de manera alternativa, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, hidrocarbaminilsililo C_1 a C_8 ; o de manera alternativa, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo, o alildimetilsililo.

- 10 En la fórmula (II), X^A puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o insustituido. En un aspecto, X^A puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo insustituido; de manera alternativa, un grupo ciclopentadienilo insustituido; de manera alternativa, un grupo indenilo insustituido; o de manera alternativa, un grupo fluorenilo insustituido. En otro aspecto, X^A puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo insustituido; de manera alternativa, un grupo ciclopentadienilo sustituido; de manera alternativa, un grupo indenilo sustituido; o de manera alternativa, un grupo fluorenilo sustituido. Cualquier sustituyente en los grupos ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituidos puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . Puesto que los posibles sustituyentes en estos grupos ciclopentadienilo, indenilo, y fluorenilo sustituidos pueden incluir hidrógeno, ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado, son abarcados por la presente memoria.

- 15 En algunos aspectos, cada sustituyente puede ser independientemente H; de manera alternativa, un haluro; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; o de manera alternativa, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} . De manera importante, cada X^A puede ser, bien un grupo sustituyente igual o diferente. Además, cada X^A puede estar en cualquier posición o posiciones de la respectiva estructura anular de ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo que cumplen con las reglas de las valencias químicas.

- 20 El haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} que pueden ser un sustituyente en los grupos ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituidos pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descritos en la presente memoria (p.ej., como pertenecientes a X^1 y X^2 en la fórmula (II)). Cada sustituyente en los grupos ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituidos en la fórmula (II) puede ser, en ciertos aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado con frecuencia puede ser un grupo alquilo halogenado, un grupo alquenilo halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado, o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenados representativos y no limitativos incluyen pentafluorofenilo, trifluorometil (CF_3).

- 25 A modo de ejemplo no limitativo, cada sustituyente en los grupos ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituidos en la fórmula (II) puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (p.ej., t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo; de manera alternativa, H; de manera alternativa, Cl; de manera alternativa, CF_3 ; de manera alternativa, un grupo metilo; de manera alternativa, un grupo etilo; de manera alternativa, un grupo propilo; de manera alternativa, un grupo butilo; de manera alternativa, un grupo pentilo; de manera alternativa, un grupo hexilo; de manera alternativa, un grupo heptilo; de manera alternativa, un grupo octilo; de manera alternativa, un grupo nonilo; de manera alternativa, un grupo decilo; de manera alternativa, un grupo etenilo; de manera alternativa, un grupo propenilo; de manera alternativa, un grupo butenilo; de manera alternativa, un grupo pentenilo; de manera alternativa, un grupo hexenilo; de manera alternativa, un grupo heptenilo; de manera alternativa, un grupo octenilo; de manera alternativa, un grupo nonenilo; de manera alternativa, un grupo decenilo; de manera alternativa, un grupo fenilo; de manera alternativa, un grupo toliilo; de manera alternativa, un grupo bencilo; de manera alternativa, un grupo naftilo; de manera alternativa, un grupo trimetilsililo; de manera alternativa, un grupo triisopropilsililo; de manera alternativa, un grupo trifenilsililo; o de manera alternativa, un grupo alildimetilsililo.

- 30 Si X^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, éste puede tener un sustituyente, 2 sustituyentes, 3 sustituyentes, 4 sustituyentes, 5 sustituyentes, etc., cada uno de los cuales puede ser independientemente cualquier haluro, cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , cualquier grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , cualquier grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o cualquier grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descritos en la presente memoria. Además, el hidrógeno también puede ser un sustituyente, dando como resultado ligandos completa o

parcialmente saturados. Por ejemplo, X^A puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo mono-sustituido, o un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo di-sustituido, y cada sustituyente puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (p.ej., t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo. En otro ejemplo no limitativo, X^A puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo, con 5 sustituyentes, tal como un grupo pentametilciclopentadienilo.

Cada L en la fórmula (II) puede ser independientemente ligando neutro, y el número entero en la fórmula (II) puede ser 0, 1 o 2 (p.ej., n puede ser 0 o 1). En un aspecto, los ligandos neutros adecuados pueden incluir disolventes donantes de electrones sigma que contienen un átomo (o átomos) coordinante que pueden coordinar el átomo de metal de transición en la fórmula (II). Ejemplos de átomos coordinantes adecuados en los ligandos neutros pueden incluir, pero no se limitan a, O, N, S, y P, o combinaciones de estos átomos. Salvo que se especifique lo contrario, el ligando neutro puede ser insustituido o puede ser sustituido. Los grupos sustituyentes se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar, sin limitación, para describir aún más un ligando neutro que se puede utilizar como L en la fórmula (II). En algunos aspectos, el ligando neutro puede ser una base Lewis. Cuando el número entero n es igual a 2, se contempla que los dos ligandos neutros puedan ser iguales o diferentes.

En un aspecto, cada ligando neutro, L, puede ser independientemente un éter, un tioéter, una amina, un nitrilo, o una fosfina. En otro aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente un éter acíclico, un éter cíclico, un tioéter acíclico, un tioéter cíclico, un nitrilo, una amina acíclica, una amina cíclica, una fosfina acíclica, o una fosfina cíclica. En otros aspectos, cada ligando neutro puede ser independientemente un éter acíclico o un éter cíclico; de manera alternativa, un tioéter acíclico o un tioéter cíclico; de manera alternativa, una amina acíclica o una amina cíclica; de manera alternativa, una fosfina acíclica o una fosfina cíclica; de manera alternativa, un éter acíclico; de manera alternativa, un éter cíclico; de manera alternativa, un tioéter acíclico; de manera alternativa, un tioéter cíclico; de manera alternativa, un nitrilo; de manera alternativa, una amina acíclica; de manera alternativa, una amina cíclica; de manera alternativa, una fosfina acíclica; o de manera alternativa, una fosfina cíclica. Además, cada ligando neutro puede incluir independientemente cualesquiera análogos sustituidos de cualquier éter acíclico, éter cíclico, tioéter acíclico, tioéter cíclico, nitrilo, amina acíclica, amina cíclica, fosfina acíclica, o fosfina cíclica, como se describe en la presente memoria.

En un aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente un nitrilo que tiene la fórmula $R^1C\equiv N$, un éter que tiene la fórmula R^2-O-R^3 , un tioéter que tiene la fórmula R^4-S-R^5 , una amina que tiene la fórmula $NR^6R^7R^8$, NHR^6R^7 , o NH_2R^6 , o una fosfina que tiene la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$, PHR^9R^{10} , o PH_2R^9 ; de manera alternativa, un nitrilo que tiene la fórmula $R^1C\equiv N$, un éter que tiene la fórmula R^2-O-R^3 , un tioéter que tiene la fórmula R^4-S-R^5 , una amina que tiene la fórmula $NR^6R^7R^8$, o una fosfina que tiene la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$; o de manera alternativa, un nitrilo que tiene la fórmula $R^1C\equiv N$, un éter que tiene la fórmula R^2-O-R^3 , un tioéter que tiene la fórmula R^4-S-R^5 , una amina que tiene la fórmula $NR^6R^7R^8$, o una fosfina que tiene la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$. En un aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente un nitrilo que tiene la fórmula $R^1C\equiv N$; de manera alternativa, un éter que tiene la fórmula R^2-O-R^3 ; de manera alternativa, un tioéter que tiene la fórmula R^4-S-R^5 ; de manera alternativa, una amina que tiene la fórmula $NR^6R^7R^8$, NHR^6R^7 , o NH_2R^6 ; de manera alternativa, una fosfina que tiene la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$, PHR^9R^{10} , o PH_2R^9 ; o de manera alternativa, una fosfina que tiene la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$.

En un aspecto, R^1 del nitrilo que tiene la fórmula $R^1C\equiv N$, R^2 y R^3 del éter que tiene fórmula R^2-O-R^3 , R^4 y R^5 del tioéter que tiene la fórmula R^4-S-R^5 , R^6 , R^7 , y R^8 de la amina que tiene la fórmula $NR^6R^7R^8$, NHR^6R^7 , o NH_2R^6 , y R^9 , R^{10} , y R^{11} de la fosfina que tiene la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$, PHR^9R^{10} , o PH_2R^9 , pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{15} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} ; de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; o de manera alternativa, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_6 . Cabe señalar que R^2 y R^3 del éter que tienen la fórmula R^2-O-R^3 , R^4 y R^5 del tioéter que tiene la fórmula R^4-S-R^5 , cualesquiera dos de R^6 , R^7 , y R^8 de la amina que tienen la fórmula $NR^6R^7R^8$ o NHR^6R^7 , y/o cualesquiera dos de R^9 , R^{10} , y R^{11} de la fosfina que tienen la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$ o PHR^9R^{10} se pueden unir para formar un anillo que contiene el átomo de oxígeno en la función éter, el átomo de azufre en la función tioéter, el átomo nitrógeno en la función amina, o el átomo fósforo en la función fosfina para formar un éter, tioéter, amina, o fosfina cíclicos, respectivamente, como se describe en la presente memoria con respecto a éteres, tioéteres, aminas, y fosfinas cíclicos.

En un aspecto, R^1 del nitrilo que tiene la fórmula $R^1C\equiv N$, R^2 y R^3 del éter que tienen la fórmula R^2-O-R^3 , R^4 y R^5 del tioéter que tienen la fórmula R^4-S-R^5 , R^6 , R^7 , y R^8 de la amina que tienen la fórmula $NR^6R^7R^8$, NHR^6R^7 , o NH_2R^6 , y R^9 , R^{10} , y R^{11} de la fosfina que tienen la fórmula $PR^9R^{10}R^{11}$, PHR^9R^{10} , o PH_2R^9 , pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria. El grupo hidrocarbilo puede ser, por ejemplo, cualquier grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo arilo, o grupo aralquilo descrito en la presente memoria.

En otro aspecto, cada ligando neutro, L, en la fórmula (II) puede ser independientemente un éter C_2-C_{30} , un tioéter C_2-C_{30} , un nitrilo C_2-C_{20} , una amina C_1-C_{30} , o una fosfina C_1-C_{30} ; de manera alternativa, un éter C_2-C_{18} ; de manera alternativa, un tioéter C_2-C_{18} ; de manera alternativa, un nitrilo C_2-C_{12} ; de manera alternativa, una amina C_1-C_{18} ; o de manera alternativa, una fosfina C_1-C_{18} . En algunos aspectos, cada ligando neutro puede ser independientemente un

éter C₂-C₁₂, un tioéter C₂-C₁₂, un nitrilo C₂-C₈, una amina C₁-C₁₂, o una fosfina C₁-C₁₂; de manera alternativa, un éter C₂-C₁₀; de manera alternativa, un tioéter C₂-C₁₀; de manera alternativa, un nitrilo C₂-C₆; de manera alternativa, una amina C₁-C₈; o de manera alternativa, una fosfina C₁-C₈.

5 Los éteres adecuados que se pueden utilizar como un ligando neutro, ya sean solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, metil etil éter, metil propil éter, metil butil éter, difenil éter, ditolil éter, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, 2,3-dihidrofurano, 2,5-dihidrofurano, furano, benzofurano, isobenzofurano, dibenzofurano, tetrahidropirano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 3,6-dihidro-2H-pirano, 2H-pirano, 4H-pirano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, morfolina, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos.

10 Los tioéteres adecuados que se pueden utilizar como un ligando neutro, ya sean solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, dimetil tioéter, dietil tioéter, dipropil tioéter, dibutil tioéter, metil etilo tioéter, metil propil tioéter, metil butilo tioéter, difenilo tioéter, ditolilo tioéter, tiofeno, benzotiofeno, tetrahidrotiofeno, tiano, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos.

15 Los nitrilos adecuados que se pueden utilizar como un ligando neutro, ya sean solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo, 4-metilbenzonitrilo, y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos.

20 Las aminas adecuadas que se pueden utilizar como un ligando neutro, ya sea solas o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, metil amina, etil amina, propil amina, butil amina, dimetil amina, dietil amina, dipropil amina, dibutil amina, trimetil amina, trietil amina, tripropil amina, tributil amina, anilina, difenilamina, trifenilamina, tolilamina, xiloilamina, ditolilamina, piridina, quinolina, pirrol, indol, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,5-dimetilpirrol, 2,5-dietilpirrol, 2,5-dipropilpirrol, 2,5-dibutilpirrol, 2,4-dimetilpirrol, 2,4-dietilpirrol, 2,4-dipropilpirrol, 2,4-dibutilpirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3,4-dietilpirrol, 3,4-dipropilpirrol, 3,4-dibutilpirrol, 2-metilpirrol, 2-etilpirrol, 2-propilpirrol, 2-butilpirrol, 3-metilpirrol, 3-etilpirrol, 3-propilpirrol, 3-butilpirrol, 3-etilo-2,4-dimetilpirrol, 2,3,4,5-tetrametilpirrol, 2,3,4,5-tetraetilpirrol, incluyendo derivados sustituidos de los mismos. Las aminas adecuadas
25 pueden ser aminas primarias, aminas secundarias, o aminas terciarias.

Las fosfinas adecuadas que se pueden utilizar como un ligando neutro, ya sean solas o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilfosfina, trietilfosfina, tripropilfosfina, tributilfosfina, fenilfosfina, tolilfosfina, difenilfosfina, ditolilfosfina, trifenilfosfina, tritolilfosfina, metildifenilfosfina, dimetilfenilfosfina, etildifenilfosfina, dietilfenilfosfina, incluyendo derivados sustituidos de las mismas.

30 En un aspecto de la invención, cada ligando neutro puede ser independientemente azetidina, oxetano, tietano, dioxetano, dietetano, tetrahidropirrol, dihidropirrol, pirrol, indol, isoindol, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, dihidrofurano, furano, benzofurano, isobenzofurano, tetrahidrotiofeno, dihidrotiofeno, tiofeno, benzotiofeno, isobenzotiofeno, imidazolidina, pirazol, imidazol, oxazolidina, oxazol, isoxazol, tiazolidina, tiazol, isotiazol, benzotiazol, dioxolano, ditiolano, triazol, ditiazol, piperidina, piridina, dimetil amina, dietil amina, tetrahidropirano, dihidropirano, pirano, tiano, piperazina, diazina, oxazina, tiazina, ditiano, dioxano, dioxina, triazina, triazinano, trioxano, oxepin, azepina, tiepin, diazepina, morfolina, quinolina, tetrahydroquinona, biciclo[3.3.1]tetrasiloxano, o acetonitrilo; de manera alternativa, azetidina, azetidina, oxetano, tietano, dioxetano, dietetano, tetrahidropirrol, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, imidazolidina, oxazolidina, oxazol, tiazolidina, tiazol, dioxolano, ditiolano, piperidina, tetrahidropirano, pirano, tiano, piperazina, oxazina, tiazina, ditiano, dioxano, dioxina, triazinano, trioxano, azepina, tiepin, diazepina, morfolina, 1,2-tiazol, o biciclo[3.3.1]tetrasiloxano; de manera alternativa, tetrahidropirrol, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, oxazolidina, tiazolidina, dioxolano, ditiolano, ditiazol, piperidina, tetrahidropirano, pirano, tiano, piperazina, ditiano, dioxano, dioxina, trioxano, o morfolina; de manera alternativa, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, dioxolano, ditiolano, tetrahidropirano, pirano, tiano, ditiano, dioxano, dioxina, o trioxano; de manera alternativa, tetrahidrofurano, dioxolano, tetrahidropirano, dioxano, o trioxano; de manera alternativa, pirrol, furano, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, triazol, piridina, dimetil amina, dietil amina, diazina, triazina, o quinolina; de manera alternativa, pirrol, furano, imidazol, oxazol, tiazol, triazol, piridina, dimetil amina, dietil amina, diazina, o triazina; o de manera alternativa, furano, oxazol, tiazol, triazol, piridina, diazina, o triazina. En algunos aspectos, cada ligando
45 neutro puede ser independientemente azetidina; de manera alternativa, oxetano; de manera alternativa, tietano; de manera alternativa, dioxetano; de manera alternativa, dietetano; de manera alternativa, tetrahidropirrol; de manera alternativa, dihidropirrol; de manera alternativa, pirrol; de manera alternativa, indol; de manera alternativa, isoindol; de manera alternativa, tetrahidrofurano; de manera alternativa, 2-metiltetrahidrofurano; de manera alternativa, 2,5-dimetiltetrahidrofurano; de manera alternativa, dihidropirrol; de manera alternativa, furano; de manera alternativa, benzofurano; de manera alternativa, isobenzofurano; de manera alternativa, tetrahidrotiofeno; de manera alternativa, dihidrotiofeno; de manera alternativa, tiofeno; de manera alternativa, benzotiofeno; de manera alternativa, isobenzotiofeno; de manera alternativa, imidazolidina; de manera alternativa, pirazol; de manera alternativa, imidazol; de manera alternativa, oxazolidina; de manera alternativa, oxazol; de manera alternativa, isoxazol; de manera alternativa, tiazolidina; de manera alternativa, tiazol; de manera alternativa, benzotiazol; de manera alternativa, isotiazol; de manera alternativa, dioxolano; de manera alternativa, ditiolano; de manera alternativa, triazol; de manera alternativa, ditiazol; de manera alternativa, piperidina; de manera alternativa, piridina; de manera

alternativa, dimetil amina; de manera alternativa, dietil amina; de manera alternativa, tetrahidropirano; de manera alternativa, dihidropirano; de manera alternativa, pirano; de manera alternativa, tiano; de manera alternativa, piperazina; de manera alternativa, diazina; de manera alternativa, oxazina; de manera alternativa, tiazina; de manera alternativa, ditiano; de manera alternativa, dioxano; de manera alternativa, dioxina; de manera alternativa, triazina; de manera alternativa, triazinane; de manera alternativa, trioxano; de manera alternativa, oxepina; de manera alternativa, azepina; de manera alternativa, tiepina; de manera alternativa, diazepina; de manera alternativa, morfolina; de manera alternativa, quinolina; de manera alternativa, tetrahidroquinona; de manera alternativa, biciclo[3.3.1]tetrasiloxano; o de manera alternativa, acetonitrilo.

En otro aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente azetidina, tetrahidropirrol, dihidropirrol, pirrol, indol, isoindol, imidazolidina, pirazol, imidazol, oxazolidina, oxazol, isoxazol, tiazolidina, tiazol, isotiazol, triazol, benzotriazol, ditiazol, piperidina, piridina, dimetil amina, dietil amina, piperazina, diazina, oxazina, tiazina, triazina, azepina, diazepina, morfolina, quinolina, o tetrahidroisoquinolina. En otro aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente tietano, ditietano, tetrahidrotiofeno, dihidrotiofeno, tiofeno, benzotiofeno, isobenzotiofeno, tiazolidina, tiazol, isotiazol, ditiolano, ditiazol, tiano, tiazina, ditiano, o tiepina. En otro aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente tetrahidrofurano, furano, metiltetrahidrofurano, dihidrofurano, tetrahidropirano, 2,3-dihidropirano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, morfolina, *N*-metilmorfolina, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo, piridina, amoniaco, metil amina, etil amina, dimetil amina, dietil amina, trimetil amina, trietil amina, trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina, tri-*n*-butilfosfina, isocianuro de metilo, isocianuro de *n*-butilo, isocianuro de fenilo, SMe_2 , tiofeno, o tetrahidrotiofeno. En otro aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, piridina, dimetil amina, dietil amina, amoniaco, trimetil amina, trietil amina, trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina, SMe_2 , o tetrahidrotiofeno; de manera alternativa, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, tetrahidropirano, o 1,4-dioxano; de manera alternativa, amoniaco, trimetilamina, o trietilamina; o de manera alternativa, trimetilfosfina, trietilfosfina, o trifenilfosfina. Aún, en otro aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente tetrahidrofurano, acetonitrilo, piridina, amoniaco, dimetil amina, dietil amina, trimetil amina, trimetilfosfina, o trifenilfosfina; de manera alternativa, tetrahidrofurano, acetonitrilo, piridina, dimetil amina, dietil amina, trimetil amina, trimetilfosfina, o trifenilfosfina; de manera alternativa, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetil amina, dietil amina, o piridina; de manera alternativa, tetrahidrofurano; de manera alternativa, acetonitrilo; de manera alternativa, dimetil amina; de manera alternativa, dietil amina; o de manera alternativa, piridina.

Los métodos de la presente invención se pueden llevar a la práctica con una variedad de composiciones catalíticas. En un aspecto, la composición catalítica puede comprender un compuesto o complejo de metal de transición (p.ej., cualquier complejo de metal de transición o compuesto descrito en la presente memoria, tal como un compuesto de metaloceno, un compuesto que tiene la fórmula (II), etc.) y un activador, aunque en otro aspecto, la composición catalítica puede comprender un complejo de metal de transición, un activador, y un cocatalizador. Estas composiciones catalíticas se pueden utilizar para producir poliolefinas – homopolímeros, copolímeros, – para una variedad de aplicaciones de uso final.

Los complejos o compuestos de metal de transición, incluyendo los de la fórmula (II), se analizaron previamente. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición catalítica puede contener más de un compuesto de metal de transición, tal como, por ejemplo, un sistema catalítico doble. Adicionalmente, también se puede utilizar más de un activador (p.ej., aluminóxano, óxido sólido tratado químicamente).

En general, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender un complejo de metal de transición y un activador, y en algunos aspectos, el activador puede comprender un soporte activador. El soporte activador útil en la presente invención se describió previamente. Estas composiciones catalíticas además pueden comprender uno o más de un cocatalizador (los cocatalizadores adecuados, tal como compuestos de organoaluminio, también se analizaron previamente). Así, una composición catalítica de esta invención puede comprender un complejo de metal de transición (p.ej., un compuesto de metaloceno, un compuesto que tiene la fórmula (II), etc.), un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o combinaciones de las mismas. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos. En consecuencia, una composición catalítica consistente con aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metal de transición, alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada), y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un complejo de metal de transición, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y/u otros materiales similares; de manera alternativa, está sustancialmente libre de aluminóxanos; de

manera alternativa, sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato; o de manera alternativa, está sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en un complejo de metal de transición, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde no están presentes otros materiales en la composición catalítica que aumentarían/disminuirían la actividad de la composición catalítica en más de aproximadamente 10% de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, se pueden emplear estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende un complejo de metal de transición y un soporte activador además puede comprender un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto incluyen, pero no se limitan a, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. Más de un cocatalizador puede estar presente en la composición catalítica.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición catalítica que no requiere un soporte activador. Esta composición catalítica puede comprender un complejo de metal de transición y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos. Opcionalmente, estas composiciones catalíticas además pueden comprender un cocatalizador (p.ej., un compuesto de organoaluminio).

Esta invención además abarca cualesquiera métodos de preparar estas composiciones catalíticas, tal como, por ejemplo, poner en contacto los respectivos componentes catalíticos en cualquier orden o secuencia.

El complejo de metal de transición (p.ej., un compuesto de metaloceno, un compuesto que tiene la fórmula (II), etc.), si se desea, puede ser precontactado con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un compuesto de organoaluminio durante una primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador. El primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el complejo de metal de transición, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio varía típicamente desde un período de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. De manera alternativa, el procedimiento de precontacto se lleva a cabo en múltiple etapas, en lugar de en una sola etapa, en el cual se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un grupo de componentes catalíticos diferentes. Por ejemplo, se ponen en contacto al menos dos componentes catalíticos para formar una primera mezcla, seguido del contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalítico para formar una segunda mezcla, etcétera.

Se pueden llevar a cabo múltiples etapas de precontacto en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además, se pueden llevar a cabo múltiples etapas de precontacto en series (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede formar una primera mezcla de dos componentes catalíticos en un primer recipiente, se puede formar una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalítico adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se coloca típicamente aguas abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes catalíticos se pueden dividir y usar en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, se alimenta parte de un componente catalítico a un primer recipiente de precontacto para precontactar con al menos otro componente catalítico, mientras que el resto de mismo componente catalítico se alimenta a un segundo recipiente de precontacto para precontactar con al menos otro componente catalítico, o se alimenta directamente al reactor, o una combinación de los mismos. El precontacto se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tales como depósitos, depósitos mixtos agitados, diversos dispositivos de mezclamiento estático, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, un complejo de metal de transición, soporte activador, cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se pueden poner en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente aunque la reacción de polimerización esté en marcha. De manera alternativa, cualesquiera dos o más de estos componentes catalíticos pueden ser precontactados en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la cual el producto precontactado se alimenta de forma continua al reactor, o puede ser un procedimiento discontinuo o por etapas, en el cual se añade un lote de producto precontactado para preparar una composición catalítica. Esta etapa de precontacto se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que puede estar en el intervalo de unos pocos segundos hasta de varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continua en general dura de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua dura de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto de metal de transición, el monómero de olefina, y el cocatalizador de organoaluminio se ponen en contacto con el soporte activador, esta composición (con la adición

del soporte activador) se denomina la "mezcla postcontactada." La mezcla postcontactada opcionalmente puede permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el soporte activador en general varían de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto está en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica, es decir, preparada sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada se puede calentar a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador, de tal modo que una parte de los componentes de la mezcla precontactada sea inmovilizada, adsorbida, o depositada sobre el mismo. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla postcontactada en general se puede calentar a una temperatura de entre aproximadamente -15°C a aproximadamente 70°C, o de aproximadamente 0°C a aproximadamente 40°C.

Cuando se usa una etapa de precontacto, la relación en moles del total de moles de monómero de olefina con respecto al total de moles del compuesto o compuestos de metal de transición en la mezcla precontactada puede estar típicamente en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para explicar los aspectos de esta invención, donde más de un monómero de olefina y/o más de un complejo de metal de transición se emplea en una etapa de precontacto. Además, esta relación en moles puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

En general, la relación en peso del compuesto de organoaluminio con respecto al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. Si se emplean más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio con respecto al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso del compuesto o compuestos de metal de transición con respecto al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total del soporte activador. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. Aún, en otro aspecto, la relación en peso del compuesto o compuestos de metal de transición con respecto al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Curiosamente, en algunos aspectos de la presente invención, la actividad catalítica de la composición catalítica usando la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc para producir un polímero de olefina con un Mw (o MI) predeterminado, puede ser superior a la actividad catalítica de la composición catalítica obtenida bajo las mismas condiciones de polimerización usando únicamente hidrógeno (es decir, sin el compuesto de organocinc) para producir un polímero de olefina con el mismo Mw (o MI) predeterminado. Los incrementos de la actividad catalítica pueden estar, por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 10% a aproximadamente 40%. Aunque no se desea quedar limitados por la teoría, los autores de la presente solicitud creen que esta mejora de la actividad catalítica puede ser particularmente notoria en los polímeros de olefinas que tienen un MI predeterminado que se sitúa dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 g/10 min. Por ejemplo, para un polímero de olefina que tiene un MI de aproximadamente 4 g/10 min, la actividad catalítica de la composición catalítica usando la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc para producir el polímero de olefina con un MI de 4 puede ser al menos aproximadamente 10% mayor, al menos aproximadamente 20% mayor, al menos aproximadamente 25% mayor, o al menos aproximadamente 30% mayor, que la actividad catalítica de la composición catalítica obtenida bajo las mismas condiciones de polimerización usando únicamente hidrógeno (sin el compuesto de organocinc) para producir el polímero de olefina con un MI de 4. Aunque no existe ninguna limitación en cuanto a las condiciones específicas de polimerización (temperatura, presión, procedimiento de polimerización, etc.), las condiciones particulares que pueden ser útiles en algunos aspectos de la invención para medir o determinar la actividad catalítica pueden incluir: condiciones de polimerización en suspensión, usando isobutano como el diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 80°C (o aproximadamente 90°C, o aproximadamente 100°C) y una presión de reactor de aproximadamente 3,4 MPa (490 psig), o aproximadamente 3,8 MPa (550 psig), o aproximadamente 4 MPa (580 psig).

Como se analizó previamente, cualquier combinación del compuesto de metal de transición, el soporte activador, el compuesto de organoaluminio, y el monómero de olefina, puede ser precontactada en algunos aspectos de esta invención. Cuando tiene lugar cualquier precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de precontacto sea igual a la olefina a polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos durante un primer período de tiempo, esta mezcla precontactada se puede usar en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier otra

combinación de componentes catalíticos durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, se pueden usar el compuesto de metal de transición, el compuesto de organoaluminio, y 1-hexeno en una etapa de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada posteriormente se puede poner en contacto con el soporte activador para formar una mezcla postcontactada, es decir, se puede poner en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto de metal de transición, el monómero olefínico, el soporte activador, y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla postcontactada se deja opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualesquiera componentes catalíticos restantes son de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

MONÓMEROS DE OLEFINA

Los monómeros de olefina contemplados en la presente memoria incluyen típicamente compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Los procedimientos de homopolimerización que usan una sola olefina, tales como etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, y similares, están abarcados, así como las reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., que usan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente.

A modo de ejemplo, cualesquiera copolímeros, terpolímeros de etileno resultantes, etc., en general pueden contener una cantidad importante de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad pequeña de comonómero (<50 por ciento en moles). Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno suelen tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, (α) terminales, internas, lineales, ramificadas, sustituidas, insustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar para producir polímero de olefinas pueden incluir, pero no se limitan a, 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-etilo-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (p.ej., 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, también se pueden polimerizar como se describe en la presente memoria. El estireno también se puede emplear como un monómero o como un comonómero. En algunos aspectos, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20} ; de manera alternativa, una olefina C_2-C_{12} ; de manera alternativa, un α -olefina C_2-C_{10} ; de manera alternativa, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno; de manera alternativa, etileno o propileno; de manera alternativa, etileno; o de manera alternativa, propileno.

Cuando se desea obtener un copolímero (o de manera alternativa, un terpolímero), el monómero de olefina puede ser, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero. Según un aspecto, el monómero de olefina en un procedimiento de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etilo-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o combinaciones de los mismos. Según un aspecto, el comonómero puede comprender un α -olefina C_3-C_{16} , aunque en otro aspecto, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el etileno puede ser el monómero de olefina, y el comonómero de olefina puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o una combinación de los mismos.

En general, la cantidad de comonómero introducido en un reactor de polimerización para producir el copolímero puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en un reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. En aún otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en un reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. Aún, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en un reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero.

Sin pretender quedar limitados por esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas como reactantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o reducir la reacción de polimerización. Así, no cabría esperar que la parte o partes de olefina ramificada y/o cíclica eliminadas en cierto grado del doble enlace carbono-carbono, impidan la reacción en la forma en que podrían hacerlo los mismos sustituyentes olefínicos situados más próximos al doble enlace carbono-carbono.

Según un aspecto, al menos un monómero/reactante puede ser etileno, de tal modo que la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que implica únicamente etileno, o una copolimerización con una olefina diferente acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida, o instituida. Además, los métodos descritos en la presente memoria previstos para la olefina también abarcan compuestos de diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Los polímeros de olefina abarcados en la presente memoria pueden incluir cualquier polímero producido a partir de cualquier monómero de olefina (y uno o más comonómeros opcionales descritos en la presente memoria). Por ejemplo, el polímero de olefina puede comprender un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno (p.ej., etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), un copolímero de propileno, un terpolímero de etileno, un terpolímero de propileno, incluyendo combinaciones de los mismos.

SISTEMAS DE REACTOR DE POLIMERIZACIÓN

Los métodos descritos están previstos para cualquier procedimiento de polimerización de olefinas que usa diversos tipos de reactor de polimerización, sistemas de reactor de polimerización, y condiciones de reacción de polimerización. Como se usa en la presente memoria, la expresión "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar (incluso de oligomerizar) monómeros y comonómeros de olefinas (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Los diversos tipos de reactor de polimerización incluyen los que pueden ser referidos como un reactor discontinuo, reactor en suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor en disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave, o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos continuos o discontinuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los sistemas y procedimientos de reactor de polimerización también puede incluir reciclo directo completo o parcial de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Un sistema de reactor de polimerización puede comprender un tipo de reactor o reactores múltiples del mismo o de diferente tipo. Por ejemplo, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor en suspensión, un reactor en fase gaseosa, un reactor en disolución, o una combinación de dos o más de estos reactores. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia, haciendo posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización a un segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes a las condiciones de funcionamiento del otro u otros reactores. De manera alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de reactor múltiple pueden incluir cualquier combinación incluyendo, sin limitación, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores en fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y en fase gaseosa, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o en fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden hacerse funcionar en serie o en paralelo, o en ambos.

Según un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y comonómero puede alimentarse de forma continua a un reactor de bucle donde tiene lugar la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede vaporizarse para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, pero no se limitan a, vaporización que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o un hidrociclón; o separación por centrifugado.

Un procedimiento típico de polimerización en suspensión (también conocido como el procedimiento en forma de partícula) se describe, 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 la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero a polimerizar e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden darse bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.455.314.

Según aún otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa (p.ej., un reactor de lecho fluidizado). Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros continuamente circulados a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede sacarse del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. De forma simultánea, el producto polimérico puede sacarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o de nueva aportación para sustituir al monómero polimerizado. Dichos reactores en fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización en fase gaseosa multi-etapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. nºs 5.352.749, 4.588.790, y 5.436.304.

Según aún otro aspecto, un reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización a alta presión, p. ej., puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se introducen el monómero de nueva aportación, 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. El calor y la presión pueden emplearse apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

Según aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero/comonómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero puede llevarse en fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se puede mantener a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. La agitación puede emplearse para obtener mejor control de temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

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

Las condiciones de polimerización que se controlan para eficacia y para proporcionar propiedades poliméricas deseadas pueden incluir temperatura, presión, y las concentraciones de diversos reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, peso molecular del polímero, y distribución de peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de polimerización 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 en general puede estar en un intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 90°C, o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C.

Las presiones adecuadas también varían según el tipo de reactor y la polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6,9 MPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa está usualmente en el intervalo de 1,4 MPa a 3,4 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubular o autoclave generalmente se pueden llevar a cabo a aproximadamente 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que tiene lugar a temperaturas y presiones generalmente altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Como un ejemplo, un grupo representativo de condiciones de polimerización pueden incluir, entre otros, una reacción de temperatura de polimerización en un intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C (o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 90°C), y una presión de reacción en un intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 6,9 MPa (de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.000 psig).

La concentración de los reactantes que entran en el reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto formado por la resina polimérica y el método para formar ese producto, pueden determinar en última instancia las propiedades y atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión, y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso

molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en fundido, densidad, estereoregularidad, crecimiento de grieta, reticulación de cadena larga, y mediciones reológicas.

5 Esta invención también se dirige a, y abarca, los polímeros producidos mediante cualquiera de los procedimientos y métodos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos manufacturados se pueden formar a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos de acuerdo con esta invención.

EJEMPLOS

La invención se ilustra con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ningún modo como que imponen limitaciones al alcance de esta invención.

10 El soporte activador de alúmina sulfatada usado en los ejemplos se preparó como sigue. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace Company bajo la designación "Alúmina A" y tiene una superficie específica de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poros de aproximadamente 1,3 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 100 micrómetros. Este material se impregnó a estado mojado incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio a igual a aproximadamente 15% de sulfato. Esta mezcla se colocó
15 posteriormente en un cazo plano y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla en polvo resultante, el material se fluidizó en una corriente de aire seco a aproximadamente 550°C durante aproximadamente 6 horas. Después, la alúmina sulfatada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

El índice de fluidez en masa fundida (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos.

20 El índice de fluidez en masa fundida a alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

Los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura GPC/SEC PL 220 (Polymer Laboratories, ahora una compañía Agilent) con 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como el disolvente, y con un caudal de 1 mL/min a una temperatura de 145°C. Se añadió
25 2,6-di-tert-butilo-4-metilfenol (BHT) al disolvente a una concentración de 0,5 g/L como un estabilizante. Se usó un volumen de inyección de 400 µL con una concentración de polímero nominal de 1,5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150°C durante 5 horas o más, dependiendo de la muestra, con agitación suave ocasional. Las columnas usadas eran tres columnas Waters Styragel HMW-6E (7,8x300mm) (Waters Corp., MA), y se calibraron con el método de calibración ancho usando un patrón ancho de polietileno lineal (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003), cuyo peso molecular y distribución de
30 peso molecular han sido determinados por separado.

Mn es el peso molecular medio en número (g/mol); Mw es el peso molecular medio en peso (g/mol); Mz es el peso molecular medio z (g/mol); Mv es el peso molecular medio de viscosidad (g/mol); y Mp es el pico de peso molecular.

EJEMPLOS 1-5

35 *Experimentos de polimerización usando hidrógeno y/o dietilcinc (DEZ)*

Todos los experimentos de polimerización se realizaron durante 30 minutos o 60 minutos en un reactor autoclave de acero inoxidable de 3,8-L (un galón) que contenía dos litros de isobutano como diluyente. La alúmina sulfatada se usó como el activador. El compuesto de metaloceno era dicloruro de pentametilciclopentadienilo cromo, y el ligando neutro era piridina, con cero o un coordinado con el compuesto de metaloceno. Se preparó una disolución del metaloceno disolviendo aproximadamente 2 mg del compuesto de metaloceno en aproximadamente 2 mL de tolueno.
40

Ejemplo 1: Bajo una purga de isobutano, se cargaron 0,5 mL de una disolución de TIBA (25% en heptanos) en un reactor frío, seguido de 1 mL de la disolución de metaloceno, y 0,2 g del alúmina sulfatada. El reactor se selló, se añadieron 2 L de isobutano, y se inició la agitación a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor alcanzaba la temperatura establecida deseada de 105°C, se añadieron etileno e hidrógeno (relación en moles de H₂/C₂ = 0,1) para mantener una presión de reactor de 4 MPa (584 psi) a lo largo de la ronda de producción. El reactor se mantuvo a 105°C durante 60 minutos, y posteriormente se evaporaron los componentes volátiles del reactor. Se recogió polietileno sólido del reactor (297 g).
45

Ejemplo 2: Bajo una purga de isobutano, se cargaron 0,5 mL de una disolución de TIBA (25% en heptanos) y 0,2 mL de DEZ (14,3% en heptanos) en un reactor frío, seguido de 1 mL de la disolución de metaloceno, y 0,2 g de la alúmina sulfatada. El reactor se selló, se añadieron 2 L de isobutano, y se inició la agitación a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor alcanzaba la temperatura establecida deseada de 105°C, se añadieron etileno e hidrógeno (relación en moles de H₂/C₂ = 0,1) para mantener una presión de reactor de 4 MPa (584 psi). El reactor se mantuvo a 105°C durante 60 minutos, y posteriormente se evaporaron los componentes volátiles del reactor. Se recogió polietileno sólido del reactor (288 g).
55

Ejemplo 3: Bajo una purga de isobutano, se cargaron 0,5 mL de una disolución de TIBA (25% en heptanos) en un reactor frío, seguido de 1 mL de la disolución de metaloceno, y 0,2 g de la alúmina sulfatada. El reactor se selló, se añadieron 2 L de isobutano, y se inició la agitación a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor alcanzaba la temperatura establecida deseada de 105°C, se añadió etileno para mantener una presión de reactor de 3,4 MPa (490 psi) a lo largo del tiempo de marcha. El reactor se mantuvo a 105°C durante 30 minutos, y posteriormente se evaporaron los componentes volátiles del reactor. Se recogió polietileno sólido del reactor (182 g).

Ejemplo 4: Bajo una purga de isobutano, se cargaron 0,5 mL de una disolución de TIBA (25% en heptanos) y 0,2 mL de DEZ (14,3% en heptanos) en un reactor frío, seguido de 1 mL de la disolución de metaloceno, y 0,2 g de la alúmina sulfatada. El reactor se selló, se añadieron 2 L de isobutano, y se inició la agitación a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor alcanzaba la temperatura establecida deseada de 105°C, se añadió etileno para mantener una presión del reactor de 3,4 MPa (490 psi). El reactor se mantuvo a 105°C durante 30 minutos, y posteriormente se evaporaron los componentes volátiles del reactor. Se recogió polietileno sólido del reactor (171 g).

Ejemplo 5: Bajo una purga de isobutano, se cargaron 0,5 mL de una disolución de TIBA (25% en heptanos) y 5 mL de DEZ (14,3% en heptanos) en un reactor frío, seguido de 1 mL de la disolución de metaloceno, y 0,2 g de la alúmina sulfatada. El reactor se selló, se añadieron 2 L de isobutano, y se inició la agitación a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor alcanzaba la temperatura establecida deseada de 105°C, se añadió etileno para mantener una presión de reactor de 3,4 MPa (490 psi). El reactor se mantuvo a 105°C durante 30 minutos, y posteriormente se evaporaron los componentes volátiles del reactor. Se recogió polietileno sólido del reactor (143 g).

La Tabla I, resume ciertas condiciones de reacción de polimerización, actividades del catalizador (gramos de polietileno), y propiedades del polímero para los ejemplos 1-5. La concentración de DEZ se basó en el volumen total de líquido en el reactor. La Figura 1, ilustra la distribución de pesos moleculares de los polímeros de los ejemplos 1-2, y La Figura 2, ilustra las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los ejemplos 3-5.

En comparación con el Ejemplo 3, la adición de DEZ en los ejemplos 4-5 tuvo relativamente poco efecto sobre MI, HLMI, Mw, Mz, y Mv. En comparación con el Ejemplo 3, la adición de hidrógeno en el Ejemplo 1 aumentó el MI y HLMI y disminuyó todos los parámetros de peso molecular, pero al mismo tiempo, se redujo la actividad catalítica. Inesperadamente, la adición de hidrógeno y DEZ en el Ejemplo 2 dio como resultado una reducción sinérgica de Mw, Mz, Mv, y Mp, y un aumento sinérgico de MI y HLMI. Con fines comparativos, véase el efecto individual del hidrógeno en el Ejemplo 1 y el efecto individual del DEZ en el Ejemplo 4. Además, el Mn no se vio muy afectado en el Ejemplo 2.

EJEMPLOS CONSTRUCTIVOS 6-7

Experimentos constructivos de polimerización con y sin hidrógeno y un compuesto de organocinc

Se usa un reactor en suspensión de bucle a escala de producción funcionando bajo condiciones de polimerización habituales. El tamaño del reactor es de aproximadamente 102 kL (27.000 gal), la temperatura del reactor está en el intervalo 80-120°C (p.ej., 105°C), la presión del reactor está en el intervalo 2,7-5,1 MPa psig, (p.ej., 3,4-4,1 MPa), y el porcentaje en peso del etileno está en el intervalo 3-9,5% (p.ej., 5-7%). Un comonomero, tal como 1-hexeno, puede introducirse en el reactor de polimerización para producir un polímero de olefina que tiene una densidad en el intervalo 0,89-0,95 g/cm³, por ejemplo, una densidad en el intervalo 0,91-0,93 g/cm³. Sin embargo, en los ejemplos constructivos 6-7, no se añade comonomero. La composición catalítica para estos ejemplos constructivos puede incluir un compuesto de metaloceno (p.ej., dicloruro de pentametilciclopentadienil cromo), un soporte activador (p.ej., alúmina sulfatada), y un organoaluminio (p.ej., TIBA).

En el Ejemplo constructivo 6 no se utiliza hidrógeno y un compuesto de organocinc (p.ej., DEZ), aunque en el Ejemplo constructivo 7 se utiliza una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc (p.ej., DEZ). El polímero de olefina producido en el Ejemplo constructivo 6 puede ser un homopolímero de etileno que tiene un Mw de aproximadamente 1.000.000 g/mol, y un MI y HLMI que no se puede medir (es decir, muy bajo). Este polímero se puede producir a una velocidad de producción en un intervalo de aproximadamente 11.500 a aproximadamente 16.000 kg/h. En el Ejemplo constructivo 7, se puede introducir hidrógeno en el reactor en una relación en moles hidrógeno: monómero de etileno en el intervalo de 0,01:1 a 0,2:1 (p.ej., una relación en moles de 0,1:1). El DEZ se puede introducir directamente en el reactor a una velocidad de alimentación que proporciona una relación en moles hidrógeno:DEZ en el intervalo de 100:1 a 25.000:1 (p.ej., una relación en moles de 500:1, o 2.500:1, o 5.000:1). El polímero de olefina del Ejemplo constructivo 7, se puede producir generalmente a la misma velocidad de producción que el Ejemplo constructivo 6: un homopolímero de etileno que tiene un MI mayor que 1 (p.ej., un MI nominal de 4) y un Mw menor que 200.000 g/mol (p.ej., un Mw de 100.000 g/mol). Así, la adición de la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc (p.ej., DEZ) en el Ejemplo constructivo 7, puede reducir el Mw y aumentar el MI en comparación con el Ejemplo constructivo 6. La cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc (p.ej., DEZ) se puede variar a lo largo de la ronda de producción del polímero de olefina del Ejemplo constructivo 7 con el fin de controlar las propiedades poliméricas deseadas, tales como MI y Mw, entre otras propiedades. Cabe esperar que cualquier variación en las respectivas cantidades de hidrógeno y de compuesto de organocinc durante el curso de la ronda de producción (es decir, para producir el polietileno de MI nominal de 4)

ES 2 620 759 T3

pueda estar dentro de una relación en moles hidrógeno:compuesto de organocinc en el intervalo de 100:1 a 25.000:1 (o en el intervalo de 200:1 a 20.000:1, o en el intervalo de 500:1 a 5.000:1).

Tabla I. Resumen de ejemplos 1-5

Ejemplo	H ₂ /Etileno (relación en moles)	[DEZ] (mmol/L)	H ₂ /DEZ (relación en moles)	MI (g/10 min)	HLMi (g/10 min)	HLMi/MI	Tiempo de la ronda (min)	PE (gramos)
1	0,1	0	N/A	1,28	49	38	60	297
2	0,1	0,0845	2.300	4,58	150	33	60	288
3	0	0	N/A	muy bajo	muy bajo	N/D	30	182
4	0	0,0845	0	muy bajo	muy bajo	N/D	30	171
5	0	2,1125	0	muy bajo	muy bajo	N/D	30	143

Tabla I. Resumen de ejemplos 1-5 (continuación).

Ejemplo	Mn/1000 (g/mol)	Mw/1000 (g/mol)	Mz/1000 (g/mol)	Mv/1000 (g/mol)	Mp/1000 (g/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw
1	9,4	180	1.898	127	73	19,2	10,52
2	10,0	96	337	78	59	9,6	3,50
3	11,3	1.014	2.877	809	830	89,4	2,84
4	9,8	1.063	3.024	839	1.210	108,2	2,85
5	44,7	932	2.528	774	650	20,9	2,71

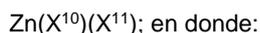
REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización, comprendiendo dicho método:

- 5 (i) introducir una composición catalítica basada en metal de transición, un monómero de olefina, y opcionalmente un comonómero de olefina en un reactor de polimerización dentro del sistema de reactor de polimerización;
- (ii) poner en contacto la composición catalítica basada en metal de transición con el monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina; e
- 10 (iv) introducir una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización, para reducir un peso molecular medio en peso (Mw) y/o aumentar un índice de fluidez en masa fundida (MI) del polímero de olefina;

15 en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000 :1 y en donde el hidrógeno se añade al sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1.

2. El método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de organocinc comprende un compuesto que tiene la fórmula:



20 X^{10} es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; y

X^{11} es H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} .

3. El método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de organocinc comprende dietilcinc.

4. El método según la reivindicación 1, en donde la composición catalítica basada en metal de transición comprende cromo, vanadio, titanio, circonio, hafnio, o una combinación de los mismos.

25 5. El método según la reivindicación 1, en donde la composición catalítica basada en metal de transición es una composición catalítica basada en cromo, una composición catalítica basada en Ziegler-Natta, una composición catalítica basada en metalloceno, o cualquier combinación de las mismas.

6. El método según la reivindicación 1, en donde la composición catalítica basada en metal de transición comprende:

- 30 (a) un compuesto de metal de transición;
- (b) un activador; y
- (c) opcionalmente, un cocatalizador, y

en donde el activador comprende preferiblemente un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

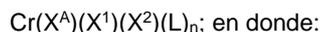
35 7. El método según la reivindicación 6, en donde:

el activador comprende un soporte activador, el soporte activador que comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o cualquier combinación de las mismas; y

40

el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio, el compuesto de organoaluminio que 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.

45 8. El método según la reivindicación 6, en donde el compuesto de metal de transición tiene la fórmula:



X^{A} es un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o insustituido;

X¹ y X² son independientemente un ligando monoaniónico; y

L es un ligando neutro, en donde n es 0, 1, o 2, y

en donde, preferiblemente:

X^A es un grupo ciclopentadienilo sustituido;

- 5 X¹ y X² son independientemente hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbiloxi C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₃₆, OBR^A₂, o OSO₂R^A, en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆; y

L es un éter, un tioéter, una amina, un nitrilo, o una fosfina.

- 10 9. El método según la reivindicación 1, en donde el monómero de olefina comprende una olefina C₂-C₂₀, tal como etileno.

10. El método según la reivindicación 1, en donde el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor en suspensión, un reactor en fase gaseosa, un reactor en disolución, o una combinación de los mismos.

11. El método según la reivindicación 1, en donde:

- 15 un Mn del polímero de olefina, medido por GCC/SEC como se define en la descripción permanece sustancialmente sin cambios;

una relación de Mw/Mn del polímero de olefina, medida por GPC/SEC como se define en la descripción, disminuye en al menos 75%;

el Mw del polímero de olefina, medido por GPC/SEC como se define en la descripción, disminuye en al menos 75%;

- 20 el Mw del polímero de olefina disminuye a al menos aproximadamente 200.000 g/mol, medido por GPC/SEC como se define en la descripción;

el MI del polímero de olefina aumenta hasta al menos 1 g/10 min, medido según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos; o

cualquier combinación de los mismos.

- 25 12. Un método para controlar una reacción de polimerización en un sistema de reactor de polimerización, comprendiendo dicho método:

introducir una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc en el sistema de reactor de polimerización para reducir un Mw y/o aumentar un MI de un polímero de olefina producido por la reacción de polimerización;

- 30 en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1.

13. El método según la reivindicación 12, en donde:

- 35 el Mw del polímero de olefina disminuye hasta un intervalo de 50.000 a 200.000 g/mol, medido por GPC/SEC como se define en la descripción;

el MI del polímero de olefina aumenta hasta un intervalo de 1 a 10 g/10 min, medido según ASTM D1268 a 190°C con un peso de 2.160 gramos; o

ambos;

- 40 en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en el intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1.

14. Un procedimiento de polimerización de olefinas, que comprende:

- 45 poner en contacto una composición catalítica basada en metal de transición con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización, y en presencia de una cantidad sinérgica de hidrógeno y un compuesto de organocinc, para producir un polímero de olefina; en donde:

ES 2 620 759 T3

un Mw del polímero de olefina es inferior a 200,000 g/mol, medido por GPC/SEC como se define en la descripción;

un MI del polímero de olefina es superior a 1 g/10 min, medido según ASTM D1268 a 190°C con un peso de 2.160 gramos; o

ambos;

- 5 en donde la cantidad sinérgica de hidrógeno y de compuesto de organocinc comprende una relación en moles hidrógeno : compuesto de organocinc en un intervalo de 100:1 a 25.000:1 y en donde se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización en una relación en moles hidrógeno : monómero de olefina en un intervalo de 0,01:1 a 0,2:1.

15. El método según la reivindicación 14, en donde:

- 10 el monómero de olefina comprende etileno; y

el comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o una mezcla de los mismos.

15

20

FIG. 1

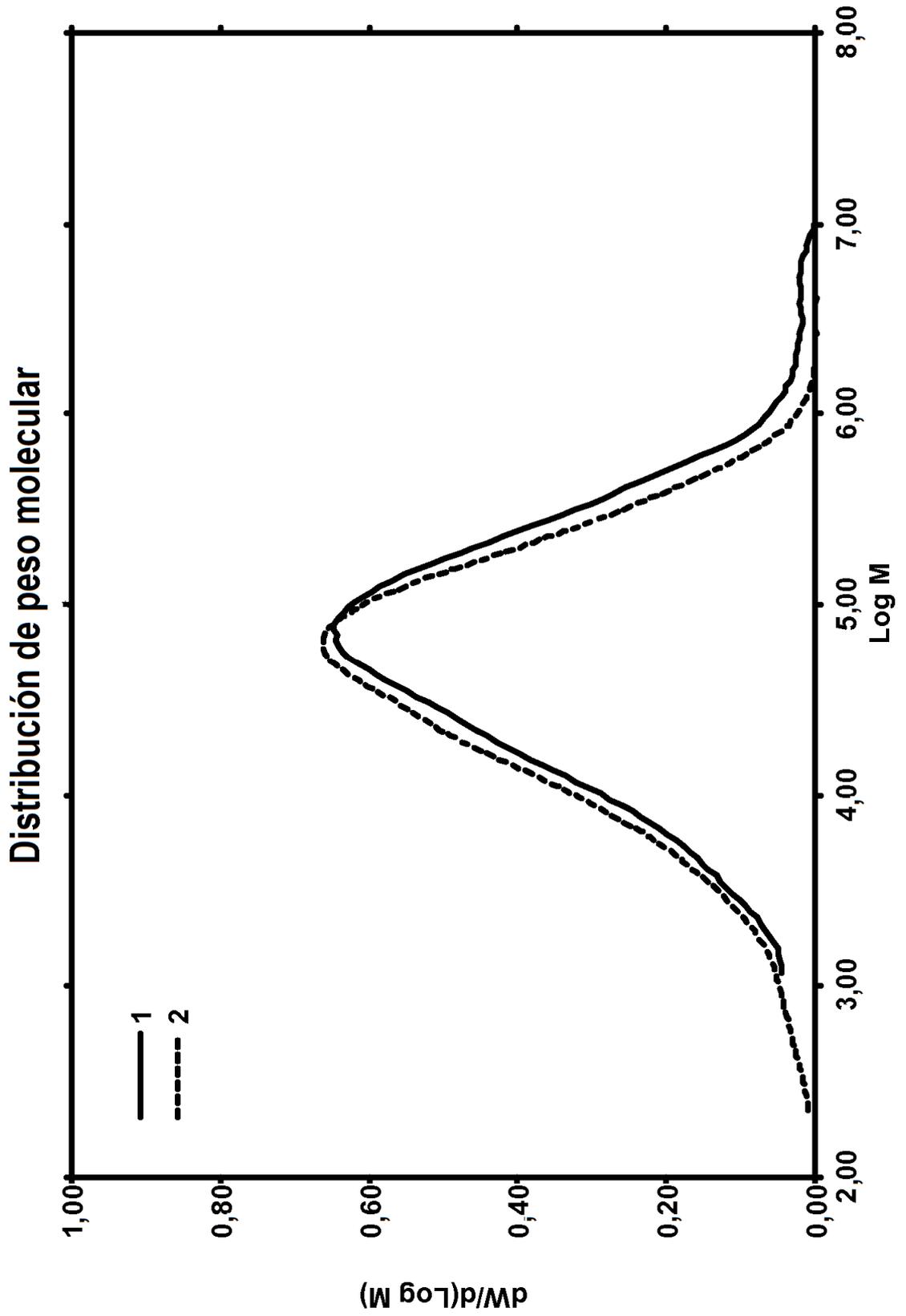


FIG. 2

