

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 423**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2014 PCT/US2014/012723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14120548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2014 E 14704233 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2951213**

54 Título: **Composiciones catalíticas y métodos para su fabricación y uso**

30 Prioridad:

29.01.2013 US 201313753294

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

14.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HLAVINKA, MARK L y
YANG, QING**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 624 423 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones catalíticas y métodos para su fabricación y uso

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 El objeto de la presente solicitud está relacionado con la solicitud de patente de EE.UU. N° 13/753.294, presentada simultáneamente con el presente documento y titulada "Nuevas Composiciones Poliméricas y Métodos para su Fabricación y Uso", que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad para todos los fines.

Antecedentes

10 La presente descripción se refiere generalmente a sistemas catalíticos y composiciones poliméricas. En particular, la presente descripción se refiere a nuevas composiciones catalíticas para la producción de resinas poliméricas multimodales.

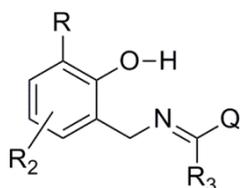
Campo

15 Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para fabricar una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de características tales como rigidez, ductilidad, propiedades barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad, y bajo coste. En particular, el polietileno (PE) es uno de los polímeros consumidos en el mundo en mayor volumen. Es un polímero versátil que ofrece alto rendimiento en relación con otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio o metal.

Las resinas de PE multimodal ofrecen el potencial de una amplia aplicabilidad, ya que estas resinas pueden acoplar propiedades físicas y características de procesamiento deseables. Existe una continua necesidad de sistemas catalíticos mejorados para la producción de composiciones poliméricas.

20 Breve compendio

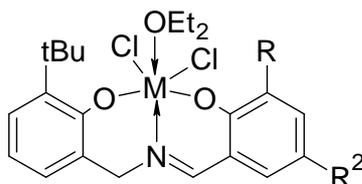
En la presente memoria se describe una composición catalítica que comprende (i) un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) caracterizado por la Estructura I:



Estructura I

25 en donde O y N representan oxígeno y nitrógeno, respectivamente; R comprende un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido; R² y R³ pueden ser, independientemente cada uno, hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido; y Q es un grupo dador; y (ii) un complejo metalocénico.

30 También se describe en la presente memoria un método que comprende poner en contacto una composición catalítica con un monómero en condiciones adecuadas para la formación de un polímero, en donde la composición catalítica comprende un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato, un complejo metalocénico, un óxido sólido, y un alquil-metal opcional y en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato comprende un compuesto que tiene la Estructura XIV



Estructura XIV

en donde M es titanio, circonio, o hafnio; Et₂O es opcional; R comprende un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido; y R² comprende hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido.

Breve descripción de los dibujos

5 La Figura 1 es una curva representativa que relaciona la deformación y el esfuerzo en la tracción.

La Figura 2 es un cromatógrafo de permeabilidad en geles de las muestras del ejemplo.

La Figura 3 es un gráfico de la viscosidad dinámica en estado fundido como una función de la frecuencia para las muestras del ejemplo.

Las Figuras 4 y 5 son gráficos de la distribución de ramificación de cadena corta para las muestras del ejemplo.

10 Descripción detallada

En la presente memoria se describen nuevas composiciones catalíticas y poliméricas y métodos para su fabricación y uso. En una realización, la composición catalítica comprende una mezcla de un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-fenol y al menos un compuesto que contiene metaloceno y se denomina en esta memoria CATCOMP. Se pueden utilizar CATCOMPs en la producción de composiciones poliméricas multimodales que presentan propiedades de rendimiento y procesamiento deseables. Estos aspectos de esta descripción se describen adicionalmente en la presente memoria.

Para definir con mayor claridad los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las definiciones siguientes. A menos que se indique de otro modo, se aplican las siguientes definiciones a esta descripción. Si en esta descripción se utiliza un término, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición de la IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed (1997), siempre y cuando esa definición no entre en conflicto con cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o haga indefinida o no posibilite cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado a la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionados en la presente memoria, prevalece la definición o uso proporcionados en la presente memoria.

Los grupos de los elementos de la tabla se indican usando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los 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 (o metales alcalinos) para elementos del Grupo 1, metales alcalinotérros (o metales alcalinotérreos) para elementos del Grupo 2, metales de transición para elementos de los Grupos 3-12, y halógenos para elementos del Grupo 17.

Un "grupo" químico se describe según cómo ese grupo se derive formalmente de un compuesto de referencia o "parental", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno que se eliminan formalmente del compuesto parental para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos se pueden utilizar como sustituyentes o coordinados o unidos a átomos metálicos. A modo de ejemplo, un "grupo alquilo" puede derivar formalmente de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un "grupo alquileo" puede derivar formalmente de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, se puede usar un término más general para abarcar una variedad de grupos que se derivan formalmente de la eliminación de cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto parental, que en este ejemplo se puede describir como un "grupo alcano", y que abarca un "grupo alquilo", un "grupo alquileo", y materiales con tres o más átomos de hidrógeno eliminados del alcano según sea necesario para la situación. Siempre, la descripción de que un sustituyente, ligando u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que, cuando ese grupo se utiliza como se describe, se siguen las muy conocidas reglas de estructura y enlace químico. Cuando se describe un grupo como que se "obtiene por", "se obtiene a partir de", "se forma por", o "se forma a partir de", tales expresiones se usan en un sentido formal y no pretenden reflejar cualquier método o procedimiento sintético específico, a menos que se especifique de otro modo o el contexto lo requiera de otro modo.

El término "sustituido" cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo en particular, se destina a describir cualquier resto distinto de hidrógeno que sustituye formalmente a un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que no sea limitativo. Un grupo o grupos se puede(n) denominar también en la presente memoria "insustituido(s)" o mediante términos equivalentes tales como "no sustituido(s)", que se refieren al grupo original en el que un resto distinto de hidrógeno no sustituye a un hidrógeno dentro de ese grupo. "Sustituido" se pretende que no sea limitativo e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos.

A menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contiene carbono para el que el número de átomos de carbono no se especifica, puede tener según la práctica química apropiada 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, ó 30 átomos de carbono, o cualquier intervalo o combinación de intervalos entre estos valores. Por ejemplo, a menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contiene carbono puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a

15 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, o de 1 a 5 átomos de carbono, y similares. Además, se pueden utilizar otros identificadores o términos calificadores para indicar la presencia o ausencia de un sustituyente particular, una particular regioquímica y/o estereoquímica, o la presencia o ausencia de una estructura o cadena principal subyacente ramificada.

5 La expresión "grupo organilo" se usa en la presente memoria de conformidad con la definición especificada por la IUPAC: un grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono. De modo similar, un "grupo organileno" se refiere a un grupo orgánico, independientemente del tipo funcional, resultante de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un compuesto orgánico, ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo orgánico" se refiere a un grupo generalizado formado mediante la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de átomos de carbono de un compuesto orgánico. Por tanto, un "grupo organilo", un "grupo organileno", y un "grupo orgánico" pueden contener grupo(s) funcional(es) orgánico(s) y/o átomo(s) distintos de carbono e hidrógeno, es decir, un grupo orgánico que puede comprender grupos funcionales y/o átomos además de carbono e hidrógeno. Por ejemplo, los ejemplos no limitativos de átomos distintos de carbono e hidrógeno incluyen halógenos, oxígeno, nitrógeno, fósforo, y similares. Los ejemplos no limitativos de grupos funcionales incluyen éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, sulfuros, aminas, fosfinas, etcétera. En un aspecto, el(los) átomo(s) de hidrógeno eliminado(s) para formar el "grupo organilo", grupo "organileno", o "grupo orgánico" puede(n) estar unido(s) a un átomo de carbono perteneciente a un grupo funcional, por ejemplo un grupo acilo (-C(O)R), un grupo formilo (-C(O)H), un grupo carboxilo (-C(O)OH), un grupo hidrocarboxilcarbonilo (-C(O)OR), un grupo ciano (-C≡N), un grupo carbamoilo (-C(O)NH₂), un grupo *N*-hidrocarbilarbamoilo (-C(O)NHR), o grupo *N,N'*-dihidrocarbilarbamoilo (-C(O)NR₂), entre otras posibilidades. En otro aspecto, el(los) átomo(s) de hidrógeno eliminado(s) para formar el "grupo organilo", "grupo organileno", o "grupo orgánico" puede(n) estar unido(s) a un átomo de carbono no perteneciente a, y lejos de, un grupo funcional, por ejemplo -CH₂C(O)CH₃, -CH₂NR₂, y similares. Un "grupo organilo", "grupo organileno", o "grupo orgánico" puede ser alifático, incluso ser cíclico o acíclico, o puede ser aromático. Los "grupos organilo", "grupos organileno", y "grupos orgánicos" abarcan también anillos que contienen heteroátomos, sistemas de anillos que contienen heteroátomos, anillos heteroaromáticos, y sistemas de anillos heteroaromáticos. Los "grupos organilo", "grupos organileno", y "grupos orgánicos" pueden ser lineales o ramificados a menos que se especifique de otro modo. Finalmente, cabe señalar que las definiciones de "grupo organilo", "grupo organileno", o "grupo orgánico" incluyen "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo", "grupo hidrocarbonado", respectivamente, y "grupo alquilo", "grupo alquilenilo", y "grupo alcano", respectivamente, como miembros.

El término "alcano" cuando se usa en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a un compuesto hidrocarbonado saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). La expresión "grupo alquilo" se usa en esta memoria de conformidad con la definición especificada por la IUPAC: un grupo monovalente formado por eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano. De manera similar, un "grupo alquilenilo" se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano, (ya sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es un término general que se refiere a un grupo formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", "grupo alquilenilo", y "grupo alcano" pueden ser grupos acíclicos o cíclicos, y/o pueden ser lineales o ramificados a menos que se especifique de otro modo. Los grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios se derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario, terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo *n*-alquilo puede derivarse de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH₂ (R ≠ H), R₂CH (R ≠ H), y R₃C (R ≠ H) son grupos alquilo primarios, secundarios, y terciarios, respectivamente.

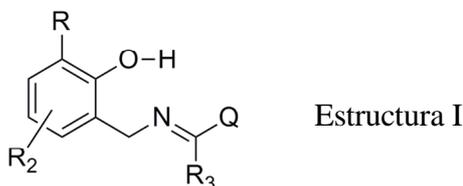
Un "haluro" tiene su significado habitual; por tanto, los ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

En esta descripción prevalecerán las reglas normales de nomenclatura orgánica. Por ejemplo, cuando se hace referencia a compuestos o grupos sustituidos, las referencias a los patrones de sustitución se toman para indicar que el o los grupos indicados están localizados en la posición indicada y que todas las demás posiciones no indicadas son hidrógeno. Por ejemplo, la referencia a un grupo fenilo sustituido en 4 indica que hay un sustituyente distinto de hidrógeno localizado en la posición 4 e hidrógenos localizados en las posiciones 2, 3, 5, y 6. Como otro ejemplo, la referencia a un grupo naft-2-ilo 3-sustituido indica que hay un sustituyente distinto de hidrógeno localizado en la posición 3 e hidrógenos localizados 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 mencionarán usando que comprenden o algún otro lenguaje alternativo. Por ejemplo, una referencia a un grupo fenilo que comprende un sustituyente en la posición 4 se refiere a un grupo que tiene un átomo distinto de hidrógeno en la posición 4 e hidrógeno o cualquier grupo distinto de hidrógeno en las posiciones 2, 3, 5, y 6.

Las realizaciones descritas en la presente memoria pueden proporcionar los materiales enumerados como adecuados para satisfacer una característica particular de la realización delimitada por el término "o". Por ejemplo, una característica particular del objeto de estudio puede describirse como sigue: La característica X puede ser A, B, o C. También se contempla que para cada característica el enunciado puede ser expresado también como una enumeración

de alternativas de tal manera que el enunciado "la característica X es A, alternativamente B, o alternativamente C" es también una realización de la presente descripción independientemente de que el enunciado se relate explícitamente.

En una realización, la CATCOMP comprende un compuesto de imino-fenol caracterizado por la Estructura I:



5 en donde O y N representan oxígeno y nitrógeno, respectivamente, y Q representa un grupo dador. Uno o más de R, R², y R³, pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse de las realizaciones descritas en la presente memoria. R puede ser un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido. En una realización, R no es hidrógeno. R² y R³ pueden ser, independientemente cada uno, hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido. Estos sustituyentes se describen con más detalle en la presente memoria.

10 Haciendo referencia a la Estructura I, generalmente R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo. En una realización, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo de C₁-C₃₀; un grupo hidrocarbilo de C₁-C₂₀; un grupo hidrocarbilo de C₁-C₁₅; un grupo hidrocarbilo de C₁-C₁₀; o un grupo hidrocarbilo de C₁-C₅. En otras realizaciones más, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo aromático de C₃-C₃₀; un grupo aromático de C₃-C₂₀; un grupo aromático de C₃-C₁₅; o un grupo aromático de C₃-C₁₀.

15 En un aspecto, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo de C₁-C₃₀, un grupo cicloalquilo de C₄-C₃₀, un grupo cicloalquilo sustituido de C₄-C₃₀, un grupo heterocíclico alifático de C₃-C₃₀, un grupo heterocíclico alifático sustituido de C₃-C₃₀, un grupo arilo de C₆-C₃₀, un grupo arilo sustituido de C₆-C₃₀, un grupo aralquilo de C₇-C₃₀, un grupo aralquilo sustituido de C₇-C₃₀, un grupo heteroarilo de C₃-C₃₀, o un grupo heteroarilo sustituido de C₃-C₃₀. En una realización, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo de C₁-C₁₅, un grupo cicloalquilo de C₄-C₂₀, un grupo cicloalquilo sustituido de C₄-C₂₀, un grupo heterocíclico alifático de C₃-C₂₀, un grupo heterocíclico alifático sustituido de C₃-C₂₀, un grupo arilo de C₆-C₂₀, un grupo arilo sustituido de C₆-C₂₀, un grupo aralquilo de C₇-C₂₀, un grupo aralquilo sustituido de C₇-C₂₀, un grupo heteroarilo de C₃-C₂₀, o un grupo heteroarilo sustituido de C₃-C₂₀. En otras realizaciones, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo de C₁-C₁₀, un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₅, un grupo cicloalquilo sustituido de C₄-C₁₅, un grupo heterocíclico alifático de C₃-C₁₅, un grupo heterocíclico alifático sustituido de C₃-C₁₅, un grupo arilo de C₆-C₁₅, un grupo arilo sustituido de C₆-C₁₅, un grupo aralquilo de C₇-C₁₅, un grupo aralquilo sustituido de C₇-C₁₅, un grupo heteroarilo de C₃-C₁₅, o un grupo heteroarilo sustituido de C₃-C₁₅. En otras realizaciones, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo de C₁-C₅.

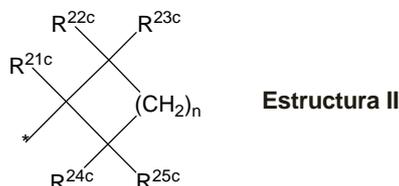
20 En una realización, R, R² y R³ pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo, o un grupo nonadecilo. En algunas realizaciones, los grupos alquilo que pueden utilizarse como R, R² y R³ pueden estar sustituidos independientemente cada uno. Cada sustituyente de un grupo alquilo sustituido puede ser independientemente un halógeno o un grupo hidrocarboxilo; alternativamente, un halógeno; o alternativamente, un grupo hidrocarboxilo. Los grupos halógenos e hidrocarboxilos que se pueden utilizar como sustituyentes se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente el grupo alquilo sustituido que se puede utilizar como R, R² y/o R³.

25 En una realización, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo, o un grupo ciclooctilo sustituido. En algunas realizaciones, R, R² y R³ pueden ser cada uno independientemente un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, o un grupo ciclohexilo sustituido.

30 En una realización, cada sustituyente para un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico) que se puede utilizar como R, R² y R³ puede ser cada uno independientemente un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarboxilo. En algunas realizaciones, cada sustituyente para un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico) que se puede utilizar como R, R² y R³ puede ser cada uno independientemente un halógeno, un grupo alquilo, o un grupo alcoxilo. Los halógenos, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarboxilo, grupo alquilo, y grupos alcoxilo que se pueden utilizar como sustituyentes se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin

limitación para describir adicionalmente los sustituyentes para un grupo cicloalquilo sustituido (general o específico) que se puede utilizar como R, R² y/o R³.

En un aspecto, R, R² y R³ puede cada uno tener independientemente la Estructura II:



5

en donde la valencia no especificada (*) representa el punto en el que el sustituyente (es decir, R, R² o R³) se une al complejo de sal de metal de transición de la Estructura I. Generalmente, R^{21c}, R^{23c}, R^{24c}, y R^{25c} pueden ser independientemente hidrógeno o un sustituyente distinto de hidrógeno, y n puede ser un número entero de 1 a 5.

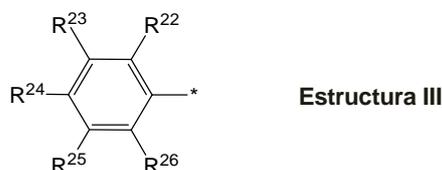
10 En una realización en donde R, R² y R³ tienen la Estructura II, R^{21c}, R^{23c}, R^{24c}, y R^{25c} pueden ser hidrógeno y R^{22c} puede ser cualquier sustituyente distinto de hidrógeno descrito en la presente memoria; o alternativamente, R^{21c}, R^{23c}, y R^{25c} pueden ser hidrógeno y R^{22c} y R^{24c} pueden ser independientemente cualquier sustituyente distinto de hidrógeno descrito en la presente memoria. En una realización, n puede ser un número entero de 1 a 4; o alternativamente, de 2 a 4. En otras realizaciones, n puede ser 2 ó 3; alternativamente, 2; o alternativamente, 3.

15 En una realización, R^{21c}, R^{22c}, R^{23c}, R^{24c}, y R^{25c} pueden ser independientemente hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarboxilo; alternativamente, hidrógeno, un halógeno, o un grupo hidrocarbilo. En algunas realizaciones, R^{21c}, R^{22c}, R^{23c}, R^{24c}, y R^{25c} pueden ser independientemente hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo, o un grupo alcoxilo. Los halógenos, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarboxilo, grupo alquilo, y grupos alcoxilo que se pueden utilizar como sustituyentes se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente el grupo R, R² o R³ que tiene la Estructura II.

20 En una realización, R, R² y R³ pueden ser independientemente cada uno un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido. En una realización, el grupo fenilo sustituido 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.

25 En una realización, cada sustituyente para un grupo fenilo sustituido puede ser independientemente un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarboxilo. En algunas realizaciones, cada sustituyente para un grupo fenilo sustituido puede ser independientemente un halógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxilo. Los halógenos, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarboxilo, grupos alquilo, y grupos alcoxilo que se pueden utilizar como sustituyentes se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente los sustituyentes para el grupo fenilo sustituido.

30 En un aspecto, R, R² y R³ pueden tener independientemente cada uno la Estructura III:



35 en donde la valencia no especificada (*) representa el punto en el que el sustituyente (es decir, R, R² o R³) se une al complejo de sal de metal de transición de la Estructura I. Generalmente, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, y R²⁶ pueden ser independientemente hidrógeno o un sustituyente distinto de hidrógeno. En una realización en donde R, R² o R³ tiene la Estructura III, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno, R²³, R²⁴, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²² puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, R²², R²⁴, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²³ puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, R²², R²³, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²⁴ puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, R²³, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²² y R²⁴ pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, R²³, R²⁴, y R²⁵ pueden ser hidrógeno y R²² y R²⁶ pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, R²², R²⁴, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²³ y R²⁵ pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, o R²³ y R²⁵ pueden ser hidrógeno y R²², R²⁴, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²³ y R²⁵ pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno. En algunas realizaciones en donde R, R² o R³ tiene la Estructura III, R²³, R²⁴, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²² puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, R²², R²³, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²⁴ puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, R²³, R²⁵, y R²⁶ pueden ser hidrógeno y R²² y R²⁴ pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, R²³, R²⁴, y R²⁵ pueden ser hidrógeno y R²² y R²⁶ pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, o R²³ y R²⁵ pueden ser hidrógeno y R²², R²⁴, y R²⁶ pueden ser sustituyentes

distintos de hidrógeno; alternativamente, R^{23} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{22} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, R^{22} , R^{23} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{24} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, R^{23} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{24} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, o R^{23} , R^{24} y R^{25} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{26} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno; alternativamente, R^{22} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{23} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, o R^{22} , R^{24} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{23} y R^{25} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno; alternativamente, R^{23} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{22} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, o R^{22} , R^{23} , R^{25} y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{24} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno; alternativamente, R^{23} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{24} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, R^{23} , R^{24} , y R^{25} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{26} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno; o alternativamente, R^{23} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{24} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno, o R^{23} , R^{24} , y R^{25} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{26} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno. En otras realizaciones en donde R , R^2 o R^3 tiene la Estructura III, R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno; alternativamente, R^{23} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{22} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno; alternativamente, R^{22} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{23} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno; alternativamente, R^{22} , R^{23} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{24} puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno; alternativamente, R^{23} , R^{25} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{24} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno; alternativamente, R^{23} , R^{24} , y R^{25} pueden ser hidrógeno y R^{22} y R^{26} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno; alternativamente, R^{22} , R^{24} , y R^{26} pueden ser hidrógeno y R^{23} y R^{25} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno; o alternativamente, R^{23} y R^{25} pueden ser hidrógeno y R^{22} , R^{24} , y R^{26} pueden ser sustituyentes distintos de hidrógeno.

En una realización, los sustituyentes distintos de hidrógeno que se pueden utilizar como R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} en el grupo R , R^2 o R^3 que tiene la Estructura III pueden ser independientemente un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarboxilo; alternativamente, un halógeno o un grupo hidrocarbilo. En algunas realizaciones, los sustituyentes distintos de hidrógeno que se pueden utilizar como R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , y R^{26} en el grupo R , R^2 o R^3 que tiene la Estructura III pueden ser independientemente un halógeno, un grupo alquilo, o un grupo alcoxilo. Los halógenos, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarboxilo, grupos alquilo, y grupos alcoxilo que se pueden utilizar como sustituyentes se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente el grupo R , R^2 y/o R^3 que tiene la Estructura III.

En un aspecto, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo bencilo, un grupo bencilo sustituido, un grupo 1-fenilet-1-ilo, un 1-fenilet-1-ilo sustituido, un grupo 2-fenilet-1-ilo, o un grupo 2-fenilet-1-ilo sustituido. En una realización, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido; alternativamente, un grupo 1-fenilet-1-ilo o un 1-fenilet-1-ilo sustituido; alternativamente, un grupo 2-fenilet-1-ilo o un grupo 2-fenilet-1-ilo sustituido; o alternativamente, un grupo bencilo, un grupo 1-fenilet-1-ilo o un grupo 2-fenilet-1-ilo. En algunas realizaciones, R , R^2 , y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo bencilo; alternativamente, un grupo bencilo sustituido; alternativamente, un grupo 1-fenilet-1-ilo; alternativamente, un 1-fenilet-1-ilo sustituido; alternativamente, un grupo 2-fenilet-1-ilo; o alternativamente, un grupo 2-fenilet-1-ilo sustituido.

En una realización, cada sustituyente para un grupo bencilo sustituido, un grupo 1-fenilet-1-ilo group, o un grupo 2-fenilet-1-ilo (general o específico) que se puede utilizar como R , R^2 y/o R^3 puede ser un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarboxilo. En algunas realizaciones, cada sustituyente para un grupo bencilo sustituido, un grupo 1-fenilet-1-ilo group, o un grupo 2-fenilet-1-ilo (general o específico) que se puede utilizar como R , R^2 y/o R^3 puede ser independientemente halógeno, un grupo alquilo, o un grupo alcoxilo. Los halógenos, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarboxilo, grupos alquilo, y grupos alcoxilo que se pueden utilizar como sustituyentes se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente los sustituyentes para el grupo bencilo sustituido, grupo 1-fenilet-1-ilo, o un grupo 2-fenilet-1-ilo (general o específico) que se puede utilizar como R , R^2 y/o R^3 .

En un aspecto, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo piridinilo, un grupo piridinilo sustituido, un grupo furilo, un grupo furilo sustituido, un grupo tienilo, o un grupo tienilo sustituido.

En una realización, el piridinilo (o piridinilo sustituido) R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo piridin-2-ilo, un grupo piridin-2-ilo sustituido, un grupo piridin-3-ilo, un grupo piridin-3-ilo sustituido, un grupo piridin-4-ilo, o un grupo piridin-4-ilo sustituido; alternativamente, un grupo piridin-2-ilo, un grupo piridin-3-ilo, o un grupo piridin-4-ilo. En algunas realizaciones, el grupo piridinilo (o piridinilo sustituido) R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo piridin-2-ilo o un grupo piridin-2-ilo sustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo o un grupo piridin-3-ilo sustituido; alternativamente, un grupo piridin-4-ilo o un grupo piridin-4-ilo sustituido; alternativamente, un grupo piridin-2-ilo; alternativamente, un grupo piridin-2-ilo sustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo sustituido; alternativamente, un grupo piridin-4-ilo; o alternativamente, un grupo piridin-4-ilo sustituido. En una realización, el grupo piridinilo sustituido R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo piridin-3-ilo 2-sustituido, un grupo piridin-3-ilo 4-sustituido, un grupo piridin-3-ilo 5-sustituido, un grupo piridin-3-ilo 6-sustituido, un grupo piridin-3-ilo 2,4-disustituido, un grupo piridin-3-ilo 2,6-disustituido, o un grupo piridin-3-ilo 2,4,6-trisustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 2-sustituido, un grupo piridin-3-ilo 4-sustituido, o un grupo piridin-3-ilo 6-sustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 2,4-disustituido o un grupo piridin-3-ilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 2-sustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 4-sustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 5-sustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 6-sustituido;

alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 2,4-disustituido; alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 2,6-disustituido; o alternativamente, un grupo piridin-3-ilo 2,4,6-trisustituido.

5 En una realización, el grupo furilo (o furilo sustituido) R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo fur-2-ilo, un grupo fur-2-ilo sustituido, un grupo fur-3-ilo, o un grupo fur-3-ilo sustituido. En una realización, el grupo furilo sustituido R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo fur-3-ilo 2-sustituido, un grupo fur-3-ilo 4-sustituido, o un grupo fur-3-ilo 2,4-disustituido.

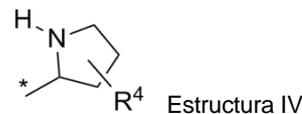
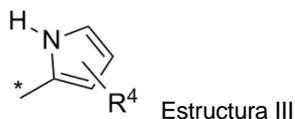
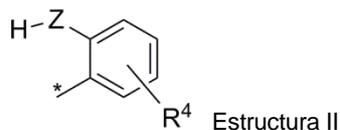
10 En una realización, el grupo tienilo (o tienilo sustituido) R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo tien-2-ilo, un grupo tien-2-ilo sustituido, un grupo tien-3-ilo, o un grupo tien-3-ilo sustituido. En algunas realizaciones, el grupo tienilo (o tienilo sustituido) R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo tien-2-ilo o un grupo tien-2-ilo sustituido. En una realización, el grupo tienilo sustituido R , R^2 y/o R^3 puede ser un grupo tien-3-ilo 2-sustituido, un grupo tien-3-ilo 4-sustituido, o un grupo tien-3-ilo 2,4-disustituido.

15 En una realización, cada sustituyente para un piridinilo sustituido, furilo, o grupos tienilo (generales o específicos) que se pueden utilizar como R , R^2 y/o R^3 puede ser cada uno independientemente un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarboxilo. En algunas realizaciones, cada sustituyente para un grupo sustituido piridinilo, furilo, y/o tienilo (general o específico) que se puede utilizar como R , R^2 y R^3 puede ser cada uno independientemente un halógeno, un grupo alquilo, o un grupo alcoxilo; alternativamente, un grupo alquilo o un grupo alcoxilo; alternativamente, un halógeno o un grupo alcoxilo; o alternativamente, un grupo alquilo; o alternativamente, un grupo alcoxilo. Los halógenos, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarboxilo, grupos alquilo, y grupos alcoxilo que se pueden utilizar como sustituyentes se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente los sustituyentes para los grupos sustituidos piridinilo, furilo, y/o tienilo (generales o específicos) que se pueden utilizar como R , R^2 y/o R^3 .

20 En una realización no limitativa, R , R^2 y/o R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo fenilo, un grupo 2-alquilfenilo, un grupo 3-alquilfenilo, un grupo 4-alquilfenilo, un grupo 2,4-dialquilfenilo, un grupo 2,6-dialquilfenilo, un grupo 3,5-dialquilfenilo, o un grupo 2,4,6-trialquilfenilo; alternativamente, un grupo 2-alquilfenilo, un grupo 4-alquilfenilo, un grupo 2,4-dialquilfenilo, un grupo 2,6-dialquilfenilo, o un grupo 2,4,6-trialquilfenilo. En otra realización no limitativa, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo fenilo, un grupo 2-alcoxilfenilo, un grupo 3-alcoxilfenilo, un grupo 4-alcoxilfenilo, o grupo 3,5-dialcoxilfenilo. En otras realizaciones no limitativas, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo fenilo, un grupo 2-halofenilo, un grupo 3-halofenilo, un grupo 4-halofenilo, un grupo 2,6-dihalofenilo, o un grupo 3,5-dialhalofenilo; alternativamente, un grupo 2-halofenilo, un grupo 4-halofenilo, o un grupo 2,6-dihalofenilo; alternativamente, un grupo 2-halofenilo o un grupo 4-halofenilo; alternativamente, un grupo 3-halofenilo o un grupo 3,5-dihalofenilo; alternativamente, un grupo 2-halofenilo; alternativamente, un grupo 3-halofenilo; alternativamente, un grupo 4-halofenilo; alternativamente, un grupo 2,6-dihalofenilo; o alternativamente, un grupo 3,5-dihalofenilo. Los haluros, grupos alquilo sustituyentes, y grupos alcoxilo sustituyentes se describen independientemente en esta memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente los grupos alquilfenilo, dialquilfenilo, trialquilfenilo, alcoxifenilo, dialcoxilfenilo, halofenilo, o dihalofenilo que se pueden utilizar para R , R^2 y/o R^3 . Generalmente, los haluros, sustituyentes alquilo, o sustituyentes alcoxilo de grupos dialquilo, trialquilfenilo, dialcoxilfenilo, o dihalofenilo pueden ser iguales; o alternativamente, los sustituyentes halo, alquilo, o sustituyentes alcoxilo de grupos alquilfenilo, dialquilfenilo, trialquilfenilo, dialcoxilfenilo, o dihalofenilo pueden ser diferentes.

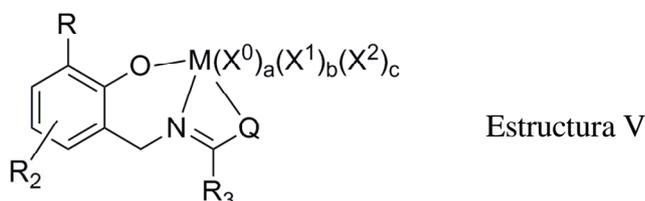
35 En una realización no limitativa, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo 2-metilfenilo, un grupo 2-etilfenilo, un grupo 2-isopropilfenilo, un grupo 2-terc-butilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-etilfenilo, un grupo 4-isopropilfenilo, o un grupo 4-terc-butilfenilo; alternativamente, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 2-etilfenilo, un grupo 2-isopropilfenilo, o un grupo 2-terc-butilfenilo; alternativamente, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-etilfenilo, un grupo 4-isopropilfenilo, o un grupo 4-terc-butilfenilo; alternativamente, un grupo 2-metilfenilo; alternativamente, un grupo 2-etilfenilo; alternativamente, un grupo 2-isopropilfenilo; alternativamente, un grupo 2-terc-butilfenilo; alternativamente, un grupo 4-metilfenilo; alternativamente, un grupo 4-etilfenilo; alternativamente, un grupo 4-isopropilfenilo; o alternativamente, un grupo 4-terc-butilfenilo. En otra realización no limitativa, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo 2-metoxifenilo, un grupo 2-etoxifenilo, un grupo 2-isopropoxifenilo, un grupo 2-terc-butoxifenilo, un grupo 4-metoxifenilo, un grupo 4-etoxifenilo, un grupo 4-isopropoxifenilo, o un grupo 4-terc-butoxifenilo; alternativamente, un grupo 2-metoxifenilo, un grupo 2-etoxifenilo, un grupo 2-isopropoxifenilo, o un grupo 2-terc-butoxifenilo; alternativamente, un grupo 4-metoxifenilo, un grupo 4-etoxifenilo, un grupo 4-isopropoxifenilo, o un grupo 4-terc-butoxifenilo; alternativamente, un grupo 2-metoxifenilo; alternativamente, un grupo 2-etoxifenilo; alternativamente, un grupo 2-isopropoxifenilo; alternativamente, un grupo 2-terc-butoxifenilo; alternativamente, un grupo 4-metoxifenilo; alternativamente, un grupo 4-etoxifenilo; alternativamente, un grupo 4-isopropoxifenilo; o alternativamente, un grupo 4-terc-butoxifenilo. En otras realizaciones no limitativas, R , R^2 y R^3 pueden ser independientemente cada uno un grupo 2-fluorofenilo, un grupo 2-clorofenilo, un grupo 3-fluorofenilo, un grupo 3-clorofenilo, un grupo 4-fluorofenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 3,5-difluorofenilo, o un grupo 3,5-diclorofenilo; alternativamente, un grupo 2-fluorofenilo o un grupo 2-clorofenilo; alternativamente, un grupo 3-fluorofenilo o un grupo 3-clorofenilo; alternativamente, un grupo 4-fluorofenilo o un grupo 4-clorofenilo; alternativamente, un grupo 3,5-difluorofenilo o un grupo 3,5-diclorofenilo; alternativamente, un grupo 3-fluorofenilo, un grupo 3-clorofenilo, un grupo 3,5-difluorofenilo o un grupo 3,5-diclorofenilo; alternativamente, un grupo 2-fluorofenilo; alternativamente, un grupo 2-clorofenilo; alternativamente, un grupo 3-fluorofenilo; alternativamente, un grupo 3-clorofenilo; alternativamente, un grupo 4-fluorofenilo; alternativamente, un grupo 4-clorofenilo; alternativamente, un grupo 3,5-difluorofenilo; o alternativamente, un grupo 3,5-diclorofenilo.

En una realización, Q es un grupo dador que puede tener la Estructura (II), (III) o (IV):

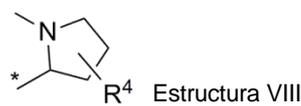
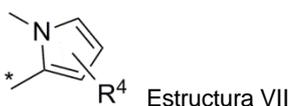
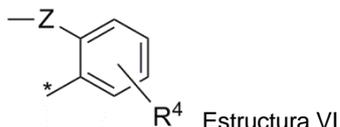


- 5 en donde N representa nitrógeno, Z puede ser oxígeno o azufre y R^4 puede ser hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido. Generalmente R^4 puede ser cualquiera de halógenos, grupos hidrocarbilo, o grupos hidrocarbilo sustituidos descritos en la presente memoria (por ejemplo, en la descripción de grupos adecuados para usar como R^2 y/o R^3).

- 10 En una realización, la CATCOMP comprende un complejo de sal metálica, alternativamente un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol), alternativamente un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) que puede tener la Estructura V.



En la Estructura V, O y N representan oxígeno y nitrógeno, respectivamente, Q representa un grupo dador que puede tener la Estructura (VI), (VII) o (VIII).



- 15 y M es un metal de transición del Grupo 3 al Grupo 12 o lantánido. Haciendo referencia a la Estructura V, X^0 puede ser un ligando neutro y tener un valor de 0, 1 ó 2; X^1 puede ser un ligando monoaniónico, y b tener un valor de 0, 1, 2, 3, ó 4; y X^2 puede ser un ligando dianiónico, y c tener un valor de 0 ó 1.

En una realización, R, R^2 , R^3 , R^4 , y Q de Estructura V corresponden a R, R^2 , R^3 , R^4 , y Q de Estructura I respectivamente, de manera que los grupos, características y aspectos utilizados para describir R^2 , R^3 , R^4 , y Q de Estructura I se pueden usar para describir los correspondientes R, R^2 , R^3 , R^4 , y Q de Estructura V. Uno o más de R, R^2 , R^3 , y R^4 pueden ser iguales o diferentes.

- 20 Generalmente el átomo metálico del complejo de sal metálica del compuesto de imino-bis(fenol) (por ejemplo, M en la Estructura V) puede ser cualquier átomo metálico. En un aspecto, el átomo metálico de la sal metálica puede ser un metal de transición o un lantánido. En una realización, las sales metálicas adecuadas pueden comprender, o consistir esencialmente en, un metal de transición de los Grupos 3-12; alternativamente, un metal de transición de los Grupos 4-10; alternativamente, un metal de transición de los Grupos 6-9; alternativamente, un metal de transición de los Grupos 7-8; alternativamente, un metal de transición del Grupo 4. alternativamente, un metal de transición del Grupo 5; alternativamente, un metal de transición del Grupo 6; alternativamente, un metal de transición del Grupo 7; alternativamente, un metal de transición del Grupo 8; alternativamente, un metal de transición del Grupo 9; o alternativamente, un metal de transición del Grupo 10. En algunas realizaciones, la sal metálica puede comprender titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, o cinc. Alternativamente M es un metal de transición del Grupo 4. Alternativamente, M es titanio. Alternativamente, M es circonio. Alternativamente, M es hafnio.

- Generalmente, el átomo metálico del metal puede tener cualquier estado de oxidación positivo disponible para el átomo metálico. En una realización, el estado de oxidación de M es igual a $(b + 2c + 2)$. En una realización, el metal de transición puede tener un estado de oxidación de +2 a +6; alternativamente, de +2 a +4; o alternativamente, de +2 a +3. En algunas realizaciones, el átomo metálico de la sal de metal de transición, ML_n puede tener un estado de oxidación de +1; alternativamente, +2; alternativamente, +3; o alternativamente, +4. Por ejemplo, el estado de oxidación más común para el Ti, Zr, y Hf puede ser +4; por tanto, c puede ser igual a cero y b puede ser igual a 2 (dos ligandos monoaniónicos), o b puede ser igual a cero y c puede ser igual a 1 (un ligando dianiónico). El estado de oxidación más común para el V y Ta puede ser +5; en consecuencia, por ejemplo, b puede ser igual a uno (un ligando monoaniónico) y c puede ser igual a 1 (un ligando dianiónico),
- 5 Haciendo referencia a la Estructura V, X^0 puede ser un ligando neutro, y el número entero a en la Estructura V puede ser 0, 1 ó 2. En un aspecto, los ligandos neutros adecuados pueden incluir disolventes dadores sigma que contienen un átomo (o átomos) que puede coordinarse al átomo metálico de la Estructura V. Los ejemplos de átomos de coordinación adecuados incluyen, pero no se limitan a, O, N, S, y P, o combinaciones de estos átomos. El ligando neutro puede estar sin sustituir o puede estar sustituido. En la presente memoria se describen independientemente grupos sustituyentes y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente un ligando neutro que se puede utilizar como X^0 en la Estructura V. En algunos aspectos, el ligando neutro puede ser una base de Lewis. Cuando el número entero a es igual a 2, se considera que los dos ligandos neutros pueden ser iguales o diferentes y las descripciones expuestas en la presente memoria se aplican a cada ligando independientemente.
- 10 En un aspecto, X^0 puede ser un éter, un tioéter, una amina, un nitrilo, o una fosfina. En otro aspecto, X^0 puede ser un éter acíclico, un éter cíclico, un tioéter acíclico, un tioéter cíclico, un nitrilo, una amina acíclica, una amina cíclica, una fosfina acíclica, una fosfina cíclica, o sus combinaciones. En otros aspectos, X^0 puede ser un éter acíclico o un éter cíclico; alternativamente, un tioéter acíclico o un tioéter cíclico; alternativamente, una amina acíclica o una amina cíclica; alternativamente, una fosfina acíclica o una fosfina cíclica; alternativamente, un éter acíclico; alternativamente, un éter cíclico; alternativamente, un tioéter acíclico; alternativamente, un tioéter cíclico; alternativamente, un nitrilo; alternativamente, una amina acíclica; alternativamente, una amina cíclica; alternativamente, una fosfina acíclica; o alternativamente, una fosfina cíclica. Además, X^0 puede cualquier análogo sustituido 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.
- 15 En un aspecto, X^0 puede ser un nitrilo que tiene la fórmula $R^{1q}C\equiv N$, un éter que tiene la fórmula $R^{2q}-O-R^{3q}$, un tioéter que tiene la fórmula $R^{4q}-S-R^{5q}$, una amina que tiene la fórmula $NR^{6q}R^{7q}R^{8q}$, $NHR^{6q}R^{7q}$, o NH_2R^{6q} , o una fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$, $PHR^{9q}R^{10q}$, o PH_2R^{9q} ; alternativamente, un nitrilo que tiene la fórmula $R^{1q}C\equiv N$, un éter que tiene la fórmula $R^{2q}-O-R^{3q}$, un tioéter que tiene la fórmula $R^{4q}-S-R^{5q}$, una amina que tiene la fórmula $NR^{6q}R^{7q}R^{8q}$, o una fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$; o alternativamente, un nitrilo que tiene la fórmula $R^{1q}C\equiv N$, un éter que tiene la fórmula $R^{2q}-O-R^{3q}$, un tioéter que tiene la fórmula $R^{4q}-S-R^{5q}$, una amina que tiene la fórmula $NR^{6q}R^{7q}R^{8q}$, o una fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$. En un aspecto, X^0 puede ser un nitrilo que tiene la fórmula $R^{1q}C\equiv N$; alternativamente, un éter que tiene la fórmula $R^{2q}-O-R^{3q}$; alternativamente, un tioéter que tiene la fórmula $R^{4q}-S-R^{5q}$; alternativamente, una amina que tiene la fórmula $NR^{6q}R^{7q}R^{8q}$, $NHR^{6q}R^{7q}$, o NH_2R^{6q} ; alternativamente, una fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$, $PHR^{9q}R^{10q}$, o PH_2R^{9q} ; o alternativamente, una fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$.
- 20 En un aspecto, R^{1q} del nitrilo que tiene la fórmula $R^{1q}C\equiv N$, R^{2q} y R^{3q} del éter que tiene la fórmula $R^{2q}-O-R^{3q}$, R^{4q} y R^{5q} del tioéter que tiene la fórmula $R^{4q}-S-R^{5q}$, R^{6q} , R^{7q} , y R^{8q} de la amina que tiene la fórmula $NR^{6q}R^{7q}R^{8q}$, $NHR^{6q}R^{7q}$, o NH_2R^{6q} , y R^{9q} , R^{10q} , y R^{11q} de la fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$, $PHR^{9q}R^{10q}$, o PH_2R^{9q} , pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{15} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{12} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_8 ; o alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_6 . Cabe señalar también que R^{2q} y R^{3q} del éter que tiene la fórmula $R^{2q}-O-R^{3q}$, R^{4q} y R^{5q} del tioéter que tiene la fórmula $R^{4q}-S-R^{5q}$, dos cualesquiera de R^{6q} , R^{7q} , y R^{8q} de la amina que tiene la fórmula $NR^{6q}R^{7q}R^{8q}$ o $NHR^{6q}R^{7q}$, y/o dos cualesquiera de R^{9q} , R^{10q} , y R^{11q} de la fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$ o $PHR^{9q}R^{10q}$ pueden unirse para formar un anillo que contiene el átomo de oxígeno de éter, el átomo de azufre de tioéter, el átomo de nitrógeno amínico, o el átomo de fósforo de 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.
- 25 En un aspecto, R^{1q} del nitrilo que tiene la fórmula $R^{1q}C\equiv N$, R^{2q} y R^{3q} del éter que tiene la fórmula $R^{2q}-O-R^{3q}$, R^{4q} y R^{5q} del tioéter que tiene la fórmula $R^{4q}-S-R^{5q}$, R^{6q} , R^{7q} , y R^{8q} de la amina que tiene la fórmula $NR^{6q}R^{7q}R^{8q}$, $NHR^{6q}R^{7q}$, o NH_2R^{6q} , y R^{9q} , R^{10q} , y R^{11q} de la fosfina que tiene la fórmula $PR^{9q}R^{10q}R^{11q}$, $PHR^{9q}R^{10q}$, o PH_2R^{9q} , 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.
- 30 En otro aspecto, X^0 de la Estructura V puede ser independientemente un éter de C_2-C_{30} , un tioéter de C_2-C_{30} , un nitrilo de C_2-C_{20} , una amina de C_1-C_{30} , o una fosfina de C_1-C_{30} ; alternativamente, un éter de C_2-C_{18} ; alternativamente, un tioéter de C_2-C_{18} ; alternativamente, un nitrilo de C_2-C_{12} ; alternativamente, una amina de C_1-C_{18} ; o alternativamente, una fosfina de C_1-C_{18} . En algunos aspectos, cada ligando neutro puede ser independientemente un éter de C_2-C_{12} , un tioéter de C_2-C_{12} , un nitrilo de C_2-C_8 , una amina de C_1-C_{12} , o una fosfina de C_1-C_{12} ; alternativamente, un éter de C_2-C_{10} ; alternativamente, un tioéter de C_2-C_{10} ; alternativamente, un nitrilo de C_2-C_6 ; alternativamente, una amina de C_1-C_8 ; o alternativamente, una fosfina de C_1-C_8 .
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

- Los éteres adecuados que se pueden utilizar como X^0 , solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, éter dimetílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter dibutílico, metil-etil-éter, metil-propil-éter, metil-butil-éter, éter difenílico, éter ditolílico, 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 sus derivados sustituidos.
- Los tioéteres adecuados que se pueden utilizar como X^0 , solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, tioéter dimetílico, tioéter dietílico, tioéter dipropílico, tioéter dibutílico, metil-etil-tioéter, metil-propil-tioéter, metil-butil-tioéter, tioéter difenílico, tioéter ditolílico, tiofeno, benzotiofeno, tetrahidrotiofeno, tiano, y similares, incluyendo sus derivados sustituidos.
- Los nitrilos adecuados que se pueden utilizar como X^0 , solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo, 4-metilbenzonitrilo, y similares, incluyendo sus derivados sustituidos.
- Las aminas adecuadas que se pueden utilizar como X^0 , solas o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, anilina, difenilamina, trifenilamina, tolilamina, xililamina, 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-etil-2,4-dimetilpirrol, 2,3,4,5-tetrametilpirrol, 2,3,4,5-tetraetilpirrol, y similares, incluyendo sus derivados sustituidos. Las aminas adecuadas pueden ser aminas primarias, aminas secundarias, o aminas terciarias.
- Las fosfinas adecuadas que se pueden utilizar como X^0 , 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, y similares, incluyendo sus derivados sustituidos.
- En un aspecto, X^0 puede ser acetidina, oxetano, tietano, dioxetano, ditietano, 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, dimetilamina, dietilamina, tetrahidropirano, dihidropirano, pirano, tiano, piperazina, diazina, oxazina, tiazina, ditiano, dioxano, dioxina, triazina, triazinano, trioxano, oxepina, azepina, tiepina, diazepina, morfolina, quinolina, tetrahidroquinona, biciclo[3.3.1]tetrasiloxano, o acetonitrilo; alternativamente, acetidina, oxetano, tietano, dioxetano, ditietano, 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, trioxano, azepina, tiepina, diazepina, morfolina, 1,2-tiazol, o biciclo[3.3.1]tetrasiloxano; alternativamente, tetrahidropirrol, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, oxazolidina, tiazolidina, dioxolano, ditiolano, ditiazol, piperidina, tetrahidropirano, pirano, tiano, piperazina, ditiano, dioxano, dioxina, trioxano, o morfolina; alternativamente, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, dioxolano, ditiolano, tetrahidropirano, pirano, tiano, ditiano, dioxano, dioxina, o trioxano; alternativamente, tetrahidrofurano, dioxolano, tetrahidropirano, dioxano, o trioxano; alternativamente, pirrol, furano, pirazol, imidazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, triazol, piridina, dimetilamina, dietilamina, diazina, triazina, o quinolina; alternativamente, pirrol, furano, imidazol, oxazol, tiazol, triazol, piridina, dimetilamina, dietilamina, diazina, o triazina; o alternativamente, furano, oxazol, tiazol, triazol, piridina, diazina, o triazina. En algunos aspectos, X^0 puede ser acetidina; alternativamente, oxetano; alternativamente, tietano; alternativamente, dioxetano; alternativamente, ditietano; alternativamente, tetrahidropirrol; alternativamente, dihidropirrol, alternativamente, pirrol; alternativamente, indol; alternativamente, isoindol; alternativamente, tetrahidrofurano; alternativamente, 2-metiltetrahidrofurano; alternativamente, 2,5-dimetiltetrahidrofurano; alternativamente, dihidropirrol; alternativamente, furano; alternativamente, benzofurano; alternativamente, isobenzofurano; alternativamente, tetrahidrotiofeno; alternativamente, dihidrotiofeno; alternativamente, tiofeno; alternativamente, benzotiofeno; alternativamente, isobenzotiofeno; alternativamente, imidazolidina; alternativamente, pirazol; alternativamente, imidazol; alternativamente, oxazolidina; alternativamente, oxazol; alternativamente, isoxazol; alternativamente, tiazolidina; alternativamente, tiazol; alternativamente, benzotiazol; alternativamente, isotiazol; alternativamente, dioxolano; alternativamente, ditiolano; alternativamente, triazol; alternativamente, ditiazol; alternativamente, piperidina; alternativamente, piridina; alternativamente, dimetilamina; alternativamente, dietilamina; alternativamente, tetrahidropirano; alternativamente, dihidropirano; alternativamente, pirano; alternativamente, tiano; alternativamente, piperazina; alternativamente, diazina; alternativamente, oxazina; alternativamente, tiazina; alternativamente, azepina; alternativamente, tiepina; alternativamente, diazepina; alternativamente, morfolina; alternativamente, quinolina; alternativamente, tetrahidroquinona; alternativamente, biciclo[3.3.1]tetrasiloxano; o alternativamente, acetonitrilo.
- En otro aspecto, X^0 puede ser acetidina, tetrahidropirrol, dihidropirrol, pirrol, indol, isoindol, imidazolidina, pirazol, imidazol, oxazolidina, oxazol, isoxazol, tiazolidina, tiazol, isotiazol, triazol, benzotiazol, ditiazol, piperidina, piridina, dimetilamina, dietilamina, piperazina, diazina, oxazina, tiazina, triazina, azepina, diazepina, morfolina, quinolina, o

tetrahydroisoquinolina. En otro aspecto, X^0 puede ser tietano, ditietano, tetrahidrotiofeno, dihidrotiofeno, tiofeno, benzotiofeno, isobenzotiofeno, tiazolidina, tiazol, isotiazol, ditiolano, ditiazol, tiano, tiazina, ditiano, o tiepina. En otro aspecto, X^0 puede ser tetrahidrofurao, furano, metiltetrahidrofurano, dihidrofurano, tetrahidropirano, 2,3-dihidropirano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, morfolina, *N*-metilmorfolina, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo, piridina, amoníaco, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina, trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina, tri-*n*-butilfosfina, isocianuro de metilo, isocianuro de *n*-butilo, isocianuro de fenilo, SMe_2 , tiofeno, o tetrahidrotiofeno. En otro aspecto, X^0 puede ser tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano, acetonitrilo, piridina, dimetilamina, dietilamina, amoníaco, trimetilamina, trietilamina, trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina, SMe_2 , o tetrahidrotiofeno; alternativamente, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, tetrahidropirano, o 1,4-dioxano; alternativamente, amoníaco, trimetilamina, o trietilamina; o alternativamente, trimetilfosfina, trietilfosfina, o trifenilfosfina. Aún en otro aspecto, X^0 puede ser tetrahidrofurano, acetonitrilo, piridina, amoníaco, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trimetilfosfina, o trifenilfosfina; alternativamente, tetrahidrofurano, acetonitrilo, piridina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trimetilfosfina, o trifenilfosfina; alternativamente, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetilamina, dietilamina, o piridina; alternativamente, tetrahidrofurano; alternativamente, acetonitrilo; alternativamente, dimetilamina; alternativamente, dietilamina; o alternativamente, piridina.

X^1 en la Estructura V puede ser un ligando monoaniónico, y el número entero *b* en la Estructura V puede ser 0, 1, 2, 3, ó 4. X^1 puede ser un hidrógeno (hidruro), un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{18} , un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbilamino, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbilaminosililo. Si *b* es mayor que 1, cada grupo X^1 de la Estructura V puede ser igual o a diferente. En una realización, *b* es mayor que 1 y cada X^1 puede ser independientemente un hidrógeno (hidruro), un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{18} , un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbilamino, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbilaminosililo.

En un aspecto, X^1 puede ser hidrógeno, un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, o I), un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{18} , un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbilamino, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbilaminosililo. En otro aspecto, X^1 puede ser hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{12} , un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbilamino, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbilaminosililo. Aún en otro aspecto, X^1 puede ser hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{10} , un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbilamino, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbilaminosililo. En otro aspecto más, X^1 puede ser hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1-C_8 , un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbilamino, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbilaminosililo.

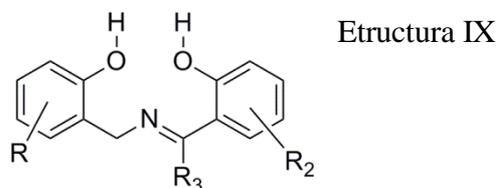
El grupo hidrocarbilo que puede ser X^1 en la Estructura V puede ser cualquier grupo hidrocarbilo de C_1-C_{18} , cualquier grupo hidrocarbilo de C_1-C_{12} , cualquier grupo hidrocarbilo de C_1-C_{10} , o cualquier grupo hidrocarbilo de C_1-C_8 descrito en la presente memoria. En la presente memoria se usa genéricamente un grupo hidrocarbiloóxido para incluir, por ejemplo, alcoxilo, ariloxilo, y grupos $-(alquilo \text{ o } arilo)-O-(alquilo \text{ o } arilo)$, y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 18 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbiloóxido de C_1-C_{18} , C_1-C_{12} , C_1-C_{10} , o C_1-C_8). Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbiloóxido pueden incluir metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, fenoxilo, fenoxilo sustituido, acetilacetato (acac), y similares. La expresión grupo hidrocarbilamino se usa genéricamente en la presente memoria para referirse colectivamente a, por ejemplo, alquilamino, arilamino, dialquilamino, diarilamino, y grupos $-(alquilo \text{ o } arilo)-N-(alquilo \text{ o } arilo)$, y similares. A menos que se especifique de otro modo, los grupos hidrocarbilamino que pueden ser X^1 en la Estructura V pueden comprender hasta 18 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilamino de C_1-C_{18} , C_1-C_{12} , C_1-C_{10} , o C_1-C_8). El grupo hidrocarbilsililo que puede ser X^1 en la Estructura V puede ser cualquier grupo hidrocarbilsililo de C_1-C_{18} , cualquier grupo hidrocarbilsililo de C_1-C_{12} , cualquier grupo hidrocarbilsililo de C_1-C_{10} , o cualquier grupo hidrocarbilsililo de C_1-C_8 , descritos en la presente memoria. Un grupo hidrocarbilaminosililo se usa en la presente memoria para referirse a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo de nitrógeno, y al menos un átomo de silicio. Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilaminosililo que pueden ser X^1 pueden incluir, pero no se limitan a, $-N(SiMe_3)_2$, $-N(SiEt_3)_2$, y similares. A menos que se especifique de otro modo, los grupos hidrocarbilaminosililo que pueden ser X^1 pueden comprender hasta 18 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminosililo de C_1-C_{18} , C_1-C_{12} , C_1-C_{10} , o C_1-C_8).

De acuerdo con un aspecto de esta descripción, X^1 en la Estructura V puede ser un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{18}); alternativamente, un grupo hidrocarbiloóxido de C_1-C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilamino de C_1-C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1-C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminosililo de C_1-C_{18} . De acuerdo con otro aspecto, X^1 puede ser hidrógeno; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente, un grupo hidrocarbilo(C_1-C_{18}); alternativamente, un grupo hidrocarbiloóxido de C_1-C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilamino de C_1-C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1-C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminosililo de C_1-C_{18} ; De acuerdo con otro aspecto más, o al menos un X^1 puede ser hidrógeno, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxilo, acetilacetato, un alquilamino, un dialquilamino, un trihidrocarbilsililo, o un hidrocarbilaminosililo; alternativamente, hidrógeno, un haluro, metilo, fenilo, o bencilo; alternativamente, un alcoxilo, un ariloxilo, o acetilacetato; alternativamente, un alquilamino o dialquilamino; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminosililo; alternativamente, hidrógeno o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxilo, un ariloxilo, acetilacetato, un alquilamino, o un dialquilamino; alternativamente, hidrógeno; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxilo; alternativamente, un ariloxilo; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilamino; alternativamente, un dialquilamino; alternativamente, un

trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbilsililo. En estos y otros aspectos, el alcóxido, arilóxido, alquilamino, dialquilamino, trihidrocarbilsililo, e hidrocarbilsililo puede ser un alcóxido, arilóxido, alquilamino, dialquilamino, trihidrocarbilsililo, e hidrocarbilsililo de C₁-C₁₈, C₁-C₁₂, C₁-C₁₀, o C₁-C₈.

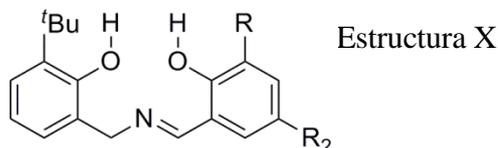
- 5 X² en la Estructura V puede ser un ligando dianiónico, y el número entero c en la Estructura V puede ser 0 ó 1. En un aspecto, X² puede ser =O, =NR^{2A}, o =CR^{2B}R^{2C}. En otro aspecto, X² puede ser =O; alternativamente, X² puede ser =NR^{2A}; o alternativamente, X² puede ser =CR^{2B}R^{2C}. Independientemente, R^{2A}, R^{2B}, y R^{2C} pueden ser hidrógeno o cualquier grupo hidrocarbilo de C₁-C₁₈ descrito en la presente memoria; alternativamente, hidrógeno o cualquier grupo hidrocarbilo de C₁-C₁₂ descrito en la presente memoria; alternativamente, hidrógeno o cualquier grupo hidrocarbilo de C₁-C₁₀ descrito en la presente memoria; o alternativamente, hidrógeno o cualquier grupo hidrocarbilo de C₁-C₈ descrito en la presente memoria. Como ejemplo, R^{2A}, R^{2B}, y R^{2C} pueden ser independientemente cada uno hidrógeno o cualquier grupo de C₁-C₁₂, C₁-C₈, o cualquier grupo alquilo de C₁-C₆ descritos en la presente memoria.

En una realización, un compuesto de imino-(bis)fenol adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene la Estructura IX:



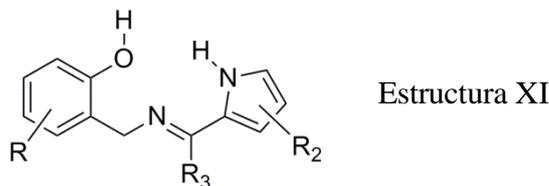
- 15 en donde los grupos utilizados para describir R, R², y R³ de la Estructura I se pueden utilizar para describir R, R², y R³, respectivamente, de la Estructura IX.

En una realización, un compuesto de imino-bis(fenol) adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene la Estructura X:



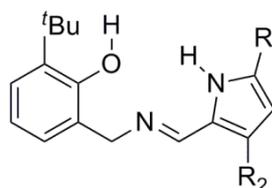
- 20 en donde los grupos utilizados para describir R, y R² de la Estructura I se pueden utilizar para describir R y R², respectivamente, de la estructura X. En una realización de la Estructura X, R es un grupo t-butilo y R² es hidrógeno. Alternativamente R y R² son grupos t-butilo, alternativamente R es un grupo metilo y R² es hidrógeno, alternativamente R y R² son cloruro, alternativamente R es adamantilo y R² es metilo, alternativamente R es metoxilo y R² es hidrógeno, o alternativamente R y R² son hidrógeno.

En una realización, un compuesto de imino-fenol adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene la Estructura XI:



- 25 en donde los grupos utilizados para describir R, R², y R³ de la Estructura I se pueden utilizar para describir R, R², y R³, respectivamente, de la Estructura XI.

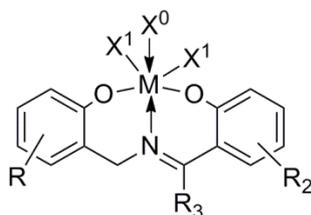
En una realización, un compuesto de imino-fenol adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene la Estructura XII:



Estructura XII

en donde los grupos utilizados para describir R y R² de la Estructura I se pueden utilizar para describir R y R², respectivamente, de la estructura XII. En una realización de la Estructura XII, R y R² son grupos metilo, o alternativamente R es metoxilo y R² es hidrógeno.

- 5 En una realización, un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenol adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene la Estructura XIII:

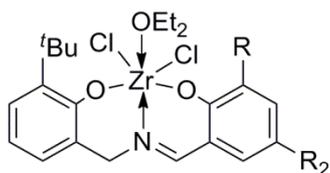


Estructura XIII

en donde M es titanio, circonio, o hafnio y R, R², R³, X⁰, y X¹ son del tipo descrito en la presente memoria y X⁰ es opcional. En una realización de la Estructura XIII, M es circonio y R es un grupo t-butilo. Alternativamente, M es hafnio y R es un grupo t-butilo; alternativamente, M es circonio y R y R² son grupos t-butilo, alternativamente M es circonio y R es un grupo metilo, alternativamente M es circonio y R y R² son cloruro, o alternativamente M es circonio, R es adamantilo y R² es metilo.

10

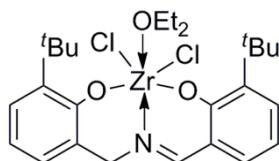
En una realización, un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene la Estructura XIV:



Estructura XIV

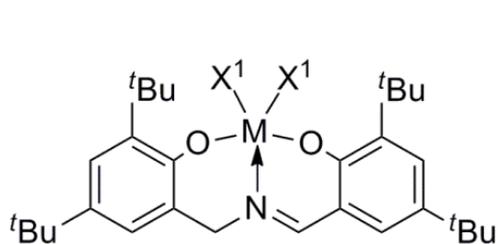
- 15 en donde los grupos utilizados para describir R y R² de la Estructura I se pueden utilizar para describir R y R², respectivamente, de la Estructura XIV y el Et₂O es opcional.

En una realización, un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene la Estructura XV en donde el Et₂O es opcional:

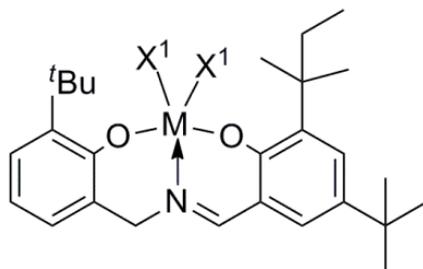


Estructura XV

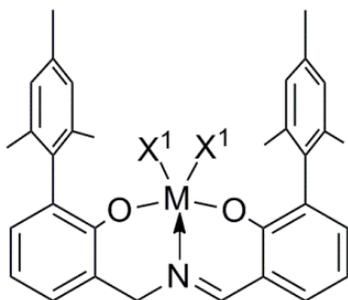
En una realización, un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) adecuado para usar en una CATCOMP de la presente descripción comprende un compuesto que tiene cualquiera de las Estructuras XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, ó XXI:



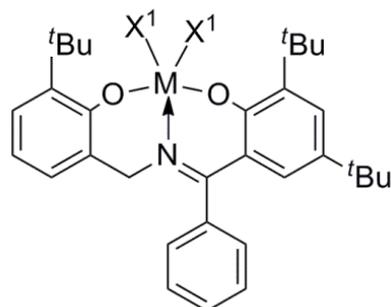
Estructura XVI



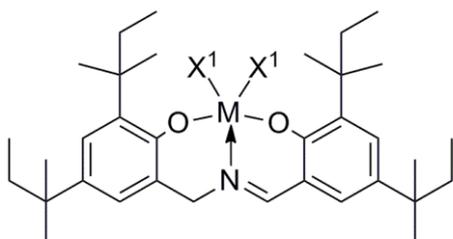
Estructura XVII



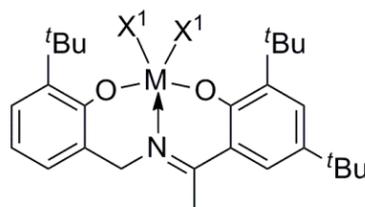
Estructura XVIII



Estructura XIX



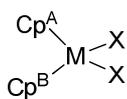
Estructura XX



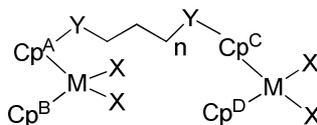
Estructura XXI

En una realización, el compuesto que contiene metaloceno en la CATCOMP es un metaloceno no puenteado, denominado MTE-A, que, cuando se utiliza actúa como un catalizador de polimerización de etileno. En la presente invención, el término "metaloceno" describe un compuesto que comprende al menos un resto del tipo η^3 a η^5 -cicloalca dienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalca dienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo y ligandos de fluorenilo, y similares, incluyendo los derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de éstos. Sustituyentes posibles de estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo saturado parcialmente sustituido, fluirenilo saturado parcialmente sustituido y similares.

En una realización, MTE-A es un compuesto que puede caracterizarse por una de las fórmulas generales 1 ó 2:

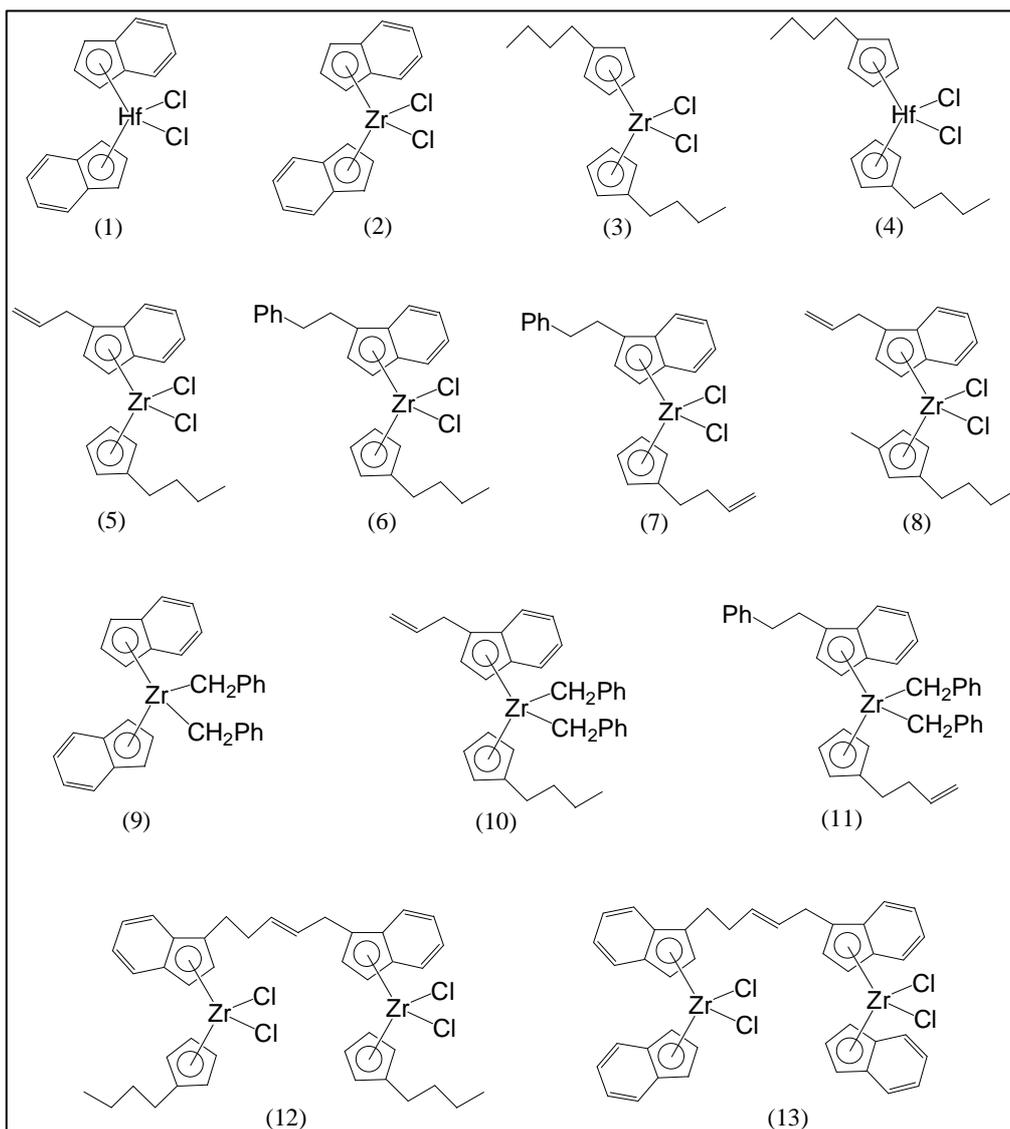


Fórmula 1



Fórmula 2

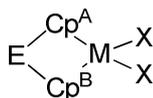
- 5 en donde cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, fenilo, H, BH₄, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, y SO₃R'', en donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂ o SiR₂ en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, grupo indenilo, o grupo fluorenilo y en donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.
- 10 En una realización, MTE-A es compuesto dinuclear en donde cada resto metálico tiene la misma característica estructural descrita previamente en la presente memoria. En una realización, MTE-A es un metalloceno no puentado. Ejemplos no limitativos de compuestos adecuados para usar en esta descripción como MTE-A están representados por las estructuras (1)-(13):



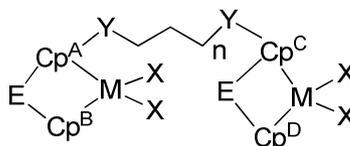
Otros ejemplos no limitativos de compuestos metalocénicos que se pueden utilizar adecuadamente como MTE-A en una CATCOMP del tipo descrito en la presente memoria incluyen dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio; bis(n-butilciclopentadienil)bis(di-t-butilamido)hafnio; dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(1-propilindenil)circonio; o cualquier combinación de los mismos.

5

En una realización alternativa, la CATCOMP comprende un compuesto de metaloceno puenteado llamado de aquí en adelante MTE-B. En una realización, MTE-B puede caracterizarse por una de las fórmulas generales 3 ó 4:



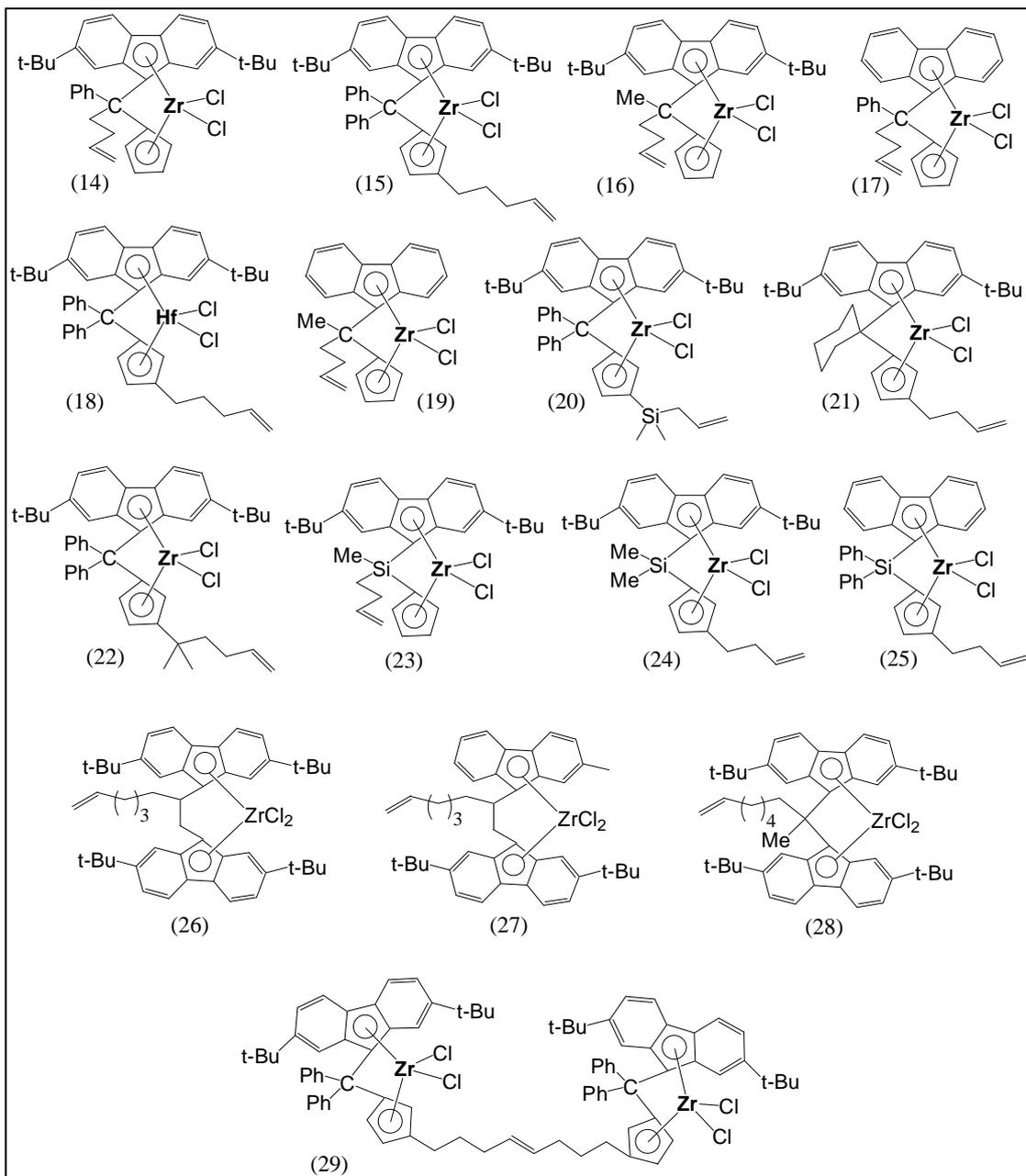
Fórmula 3



Fórmula 4

en donde M es Ti, Zr o Hf; cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, bencilo, H, BH₄, un grupo hidrocárbilóxido que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocárbilamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocárbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o SO₃R", en donde R" puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂, SiR₂, o R₂CCR₂ que puede ser lineal o cíclico y en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocárbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, grupo indenilo, o grupo fluorenilo y en donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocárbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocárbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono. E representa un grupo puente que puede comprender (i) un resto cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, (ii) un grupo representado por la fórmula general E^AR^{3A}R^{4A}, en donde E^A es C, Si, Ge, o B, y R^{3A} y R^{4A} son independientemente H o un grupo hidrocárbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, (iii) un grupo representado por la fórmula general —CR^{3B}R^{4B}—CR^{3C}R^{4C}—, en donde R^{3B}, R^{4B}, R^{3C}, y R^{4C} son independientemente H o un grupo hidrocárbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o (iv) un grupo representado por la fórmula general SiR₂-CR₂ en donde X es Si o C y R es un hidrógeno o grupo hidrocárbilo; o —SiR^{3D}R^{4D}—SiR^{3E}R^{4E}—, en donde R^{3D}, R^{4D}, R^{3E}, y R^{4E} son independientemente H o un grupo hidrocárbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y en donde al menos uno de R^{3A}, R^{3B}, R^{4A}, R^{4B}, R^{3C}, R^{4C}, R^{3D}, R^{4D}, R^{3E}, R^{4E}, o el sustituyente en Cp, Cp₁, o Cp₂, es (1) un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono o (2) un compuesto dinuclear en donde cada resto metálico tiene la misma característica estructural que MTE-B. Ejemplos no limitativos de compuestos adecuados para usar en esta descripción como MTE-A están representados por las estructuras (14)-(29):

25



En una realización, la CATCOMP comprende además un óxido sólido tratado químicamente que puede funcionar como un activador-soporte. Alternativamente, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla intercalada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato laminar, un mineral de silicato no laminar, un mineral de aluminosilicato laminar, un mineral de aluminosilicato no laminar, o cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente muestran una acidez aumentada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador de catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa al complejo de sal de metal de transición en ausencia de cocatalizadores, se pueden incluir también cocatalizadores en la composición catalítica. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en su conjunto, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende estar ligado por el siguiente enunciado, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, o bien el activador-soporte presenta una acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza de acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el activador-soporte 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 químicamente y no tratado es mediante la comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas por ácidos.

Óxidos sólidos tratados químicamente de esta descripción se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un activador-soporte.

Según un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poro mayor que aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según otro aspecto mas de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. En otro aspecto adicional, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$. En otro aspecto adicional de la presente descripción, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Ver: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11ª Edición, John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6ª Edición, Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionado de entre 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 de óxido sólido o compuestos que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, 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 , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolivolfamato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta descripción abarca materiales óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" de los mismos tales como sílice-alúmina, y sus combinaciones y mezclas. Los compuestos de "óxidos mixtos" tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples 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 activador-soporte de la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia, y similares. El óxido sólido de esta descripción también abarca materiales óxidos tales como alúmina revestida de sílice, tal como se describe en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.884.163, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido en el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente descripción, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-

5 un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-

10 tungstato, y similares, incluidas sus mezclas y combinaciones. Además, en la presente descripción también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes de estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones pueda ser, o pueda comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos de esta descripción. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Así, por ejemplo, el activador-soporte (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones catalíticas puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia sulfatada, 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, y similares, o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el activador-soporte puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice fluorada-alúmina, sílice sulfatada-alúmina, alúmina-revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el activador-soporte comprende alúmina fluorada; como alternativa, comprende alúmina clorada; como alternativa, comprende alúmina sulfatada; como alternativa, comprende sílice-alúmina fluorada como alternativa, comprende sílice-alúmina sulfatada; como alternativa, comprende sílice-circonia fluorada; como alternativa, comprende sílice-circonia clorada o, como alternativa, comprende 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 la sal se puede seleccionar de cualquier catión que permita a la sal revertir o descomponer de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que determinan la idoneidad de la sal particular para que sirva como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialquilo de amonio, tetraalquilo de amonio, tetraalquilo de fosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

Además, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido de forma simultánea o de forma individual, y en cualquier orden que proporcione la acidez deseada al óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción está utilizando dos o más compuestos de fuentes de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Por lo tanto, un ejemplo de tal proceso por el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; se calcina esta primera mezcla y se pone en contacto entonces con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones, para formar una segunda mezcla; se calcina luego la segunda mezcla para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, el primer y segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones pueden ser o bien los mismos o diferentes compuestos.

Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido sólido inorgánico, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que está tratado químicamente con un componente aceptor de electrones, y, opcionalmente, se trata con una fuente de metal, que incluye sales de metales, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Ejemplos no limitativos de metal o de ión metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o sus combinaciones. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice clorada-alúmina impregnada con cinc, sílice fluorada-alúmina impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice tratada con cinc y luego fluorada, y similares, o cualquiera de sus combinaciones.

Se puede usar cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se

desea, se añade el compuesto que contiene metal o se impregna en el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente se convierte en el metal soportado bajo calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similar, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el cinc se usa a menudo para impregnar el óxido sólido, ya que puede proporcionar una actividad catalítica mejorada a un bajo costo.

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

Se usan diversos procedimientos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente descripción. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de la puesta en contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de ponerlo en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina durante o después de que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede ser calcinado o sin calcinar. Se han descrito diversos procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que se pueden emplear en esta descripción. Por ejemplo, tales métodos se describen en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 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; cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Según un aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido, opcionalmente, se trata químicamente con un ion metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o está impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y se calinan simultáneamente.

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, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Por lo tanto, después de cualquier método de contacto, se calcina la mezcla de contacto del óxido sólido, el anión aceptor de electrones, y el ion metálico opcional.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La calcinación del óxido sólido tratado se lleva a cabo generalmente 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 se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede llevar a cabo durante

aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación se puede llevar 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 durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, 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 descripción, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratados con un ion metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominado un "agente de sulfatación"), una fuente de ion cloruro (denominado un "agente de cloración"), una fuente de ion fluoruro (denominado un "agente de fluoración"), o una combinación de los mismos, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titanía fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico revestida de sílice y sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, alúmina-boria fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla intercalada, tal como una montmorillonita intercalada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro o cualquier combinación de las anteriores. Además, cualquiera de estos activador-soportes se pueden tratar opcionalmente con un ion metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. El ión fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no se limita a, los alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes de fluoración adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (HN_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido hexafluorotitanico de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_6 , análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También se puede utilizar ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) se puede usar como el agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de fluoración capaz de poner en contacto a fondo el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descritos anteriormente, se pueden usar agentes de fluoración orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la descripción incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y sus combinaciones. Generalmente las temperaturas de calcinación deben ser lo suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. También se pueden usar fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F_2) como tal con el óxido sólido, si se fluorura mientras se calcina. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Un método conveniente de poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente de gas usada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

Del mismo modo, en otro aspecto de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. El ion cloruro se puede agregar al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido se puede tratar con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y poniéndolo en contacto íntimamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tales como SiCl_4 , SiMe_2Cl , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo las mezclas de los mismos. Se pueden usar agentes de cloración orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perchlorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. También se pueden usar cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro como tal con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente gaseosa usada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de calcinar el óxido sólido generalmente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, en 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 descripción, la cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de calcinar el óxido sólido es de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso, y según otro aspecto de esta descripción, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en peso.

- 5 Según otro aspecto adicional de esta descripción, la cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de calcinar el óxido sólido es de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso. Una vez impregnado con el haluro, el óxido de haluro se puede secar por 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.
- 10 La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poros mayor de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente descripción, el volumen de poros es mayor de aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, y según otro aspecto de la presente descripción, mayor de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente una superficie específica mayor de aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según otro aspecto de esta descripción, la superficie específica es mayor de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, en otro aspecto, la superficie específica es mayor de aproximadamente $350 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 La sílice-alúmina usada en la presente descripción tiene típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 % en peso. Según un aspecto de esta descripción, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, en peso de alúmina. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina de alto contenido en alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina oscila típicamente de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, o de aproximadamente 65% a aproximadamente 80%, en peso de alúmina. Según otro aspecto adicional de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.
- 20 El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ion metálico tal que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. Según un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por 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 mediante la formación de una suspensión de alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.
- 25 Según un aspecto de esta descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso del óxido sólido. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de 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 del óxido sólido, y según otro aspecto adicional de esta descripción, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso del óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por 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.
- 30 Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte usado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta descripción comprende un soporte-activador de intercambio iónico, que incluye pero no se limita a compuestos o minerales de silicato y de aluminosilicato, ya sea con estructuras laminares o bien con estructuras no laminares, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta descripción, se usan aluminosilicatos laminares de intercambio iónico tales como arcillas intercaladas, como activadores-soportes. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de intercambio iónico, éste se puede tratar opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tales como los descritos en la presente memoria, aunque típicamente el activador-soporte de intercambio iónico no se trata con un anión aceptor de electrones.
- 35 Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte de esta descripción comprende minerales de arcilla con cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Activadores-soportes de minerales de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos laminares de intercambio iónico tales como arcillas intercaladas. Aunque se usa el término "soporte", dicho término no está destinado a interpretarlo como un componente inerte de la composición catalítica, sino más bien se debe considerar como una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación íntima con el componente complejo de sal de metal de transición.
- 40 Según otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de esta descripción abarcan materiales ya sea en su estado natural o que hayan sido tratados con diversos iones mediante humectación, intercambio de iones o intercalado. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta descripción comprende arcillas que han sido sometidas intercambio de iones con cationes grandes, que incluyen cationes complejos de metales altamente cargados y polinucleares. Sin embargo, el activador-soporte de material de arcilla de esta descripción también incluye arcillas que han sido tratadas mediante intercambio de iones con sales simples, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al (III), Fe (II), Fe (III) y Zn (II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.
- 45
- 50
- 55
- 60

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte comprende una arcilla intercalada. La expresión "arcilla intercalada" se usa para referirse a materiales de arcilla que han sido tratados por intercambio iónico con grandes cationes complejos metálicos altamente cargados, típicamente polinucleares. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. Así, el término intercalado se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. A continuación, estos cationes poliméricos se inmovilizan dentro de las capas intermedias de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "intercalados" de óxidos metálicos, que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras tipo columna. Así, una vez que la arcilla se seca y calcina para producir los pilares de apoyo entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura reticular expandida y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño, en función del material de intercalado y del material de arcilla matriz usado. Ejemplos de intercalado y de arcillas intercaladas se encuentran en: T. J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); documentos de patente de los EE.UU. de Números 4.452.910; 5.376.611; y 4.060.480; cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

El proceso de intercalado usa minerales de arcilla con cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. En la composición catalítica de la presente descripción se puede usar cualquier arcilla intercalada que pueda mejorar la polimerización de las olefinas. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados para el intercalado incluyen, pero no se limitan a, alófanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas y arcillas de lámina mixta; arcillas fibrosas incluyendo, pero sin limitación, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla intercalada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es montmorillonita.

Si se desea, la arcilla intercalada se puede tratar previamente. Por ejemplo, una bentonita intercalada se trata previamente por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente invención se describe un tratamiento previo ejemplar, se debe entender que el precalentamiento se puede llevar a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, lo que incluye cualquier combinación de etapas de temperatura y de tiempo, todas las cuales están abarcadas por la presente descripción.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente descripción se puede combinar con otros materiales soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice coprecipitada/titania, mezclas de los mismos, o cualquiera de sus combinaciones. En una realización, el activador-soporte comprende un activador soporte de óxido sólido sulfatado (SSA).

El proceso de fabricación de estos activadores-soportes puede incluir precipitación, coprecipitación, impregnación, gelificación, gelificación de poros, calcinación (de hasta 900°C), secado por pulverización, secado por destilación súbita, secado y calcinación rotatoria, molienda, tamizado, y operaciones similares.

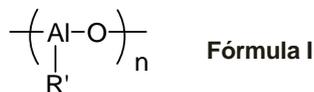
En una realización, la CATCOMP comprende opcionalmente un alquil-metal o un alquil-metaloide que puede funcionar como un cocatalizador. Generalmente, el compuesto de alquil-metal que se puede utilizar en el sistema catalítico de esta descripción puede ser cualquier compuesto de alquil-metal heterolético u homolético. En una realización, el alquil-metal puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un alquil-metal no halogenado, un haluro de alquil-metal, o cualquiera de sus combinaciones; alternativamente, un alquil-metal no halogenado; o alternativamente, un haluro de alquil-metal.

En una realización, el metal del alquil-metal puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13, o 14; o alternativamente un metal del grupo 13 ó 14; o alternativamente un metal del grupo 13. En algunas realizaciones, el metal del alquil-metal (alquil-metal no halogenado o haluro de alquil-metal) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, o potasio; alternativamente, magnesio, calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, cinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio; o alternativamente, estaño. En algunas realizaciones, el alquil-metal (alquil-metal no halogenado o haluro de alquil-metal) puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un alquil-litio, un alquil-sodio, un alquil-magnesio, un alquil-boro, un alquil-cinc, o un alquil-aluminio. En algunas realizaciones, el alquil-metal (alquil-metal no halogenado o haluro de alquil-metal) puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en, un alquil-aluminio.

En una realización, el alquil-aluminio puede ser un trialquil-aluminio, un haluro de alquil-aluminio, un alcóxido de alquil-aluminio, un aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el alquil-aluminio puede ser un trialquil-aluminio, un haluro de alquil-aluminio, un aluminóxano, o cualquier combinación de los

mismos; o alternativamente, un trialquil-aluminio, un aluminóxano, o cualquier combinación de los mismos. En otras realizaciones, el alquil-aluminio puede ser un trialquil-aluminio; alternativamente, un haluro de alquil-aluminio; alternativamente, un alcóxido de alquil-aluminio; o alternativamente, un aluminóxano.

En una realización no limitativa, el aluminóxano puede tener una unidad repetitiva caracterizada por la Fórmula I:



5

en donde R' es un grupo alquilo lineal o ramificado. Grupos alquilo para alquilos metálicos se han descrito independientemente en esta memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente los aluminóxanos que tienen la Fórmula I. Generalmente, n de la Fórmula I es mayor que 1; o alternativamente, mayor que 2. En una realización, n puede variar de 2 a 15; o alternativamente, variar de 3 a 10. En un aspecto, cada haluro de cualquier haluro de alquil-metal descrito en la presente memoria puede ser independientemente fluoruro, cloruro, bromuro, o yoduro; alternativamente, cloruro, bromuro, o yoduro. En una realización, cada haluro de cualquier haluro de alquil-metal descrito en la presente memoria puede ser fluoruro; alternativamente, cloruro; alternativamente, bromuro; o alternativamente, yoduro.

10

En un aspecto, el grupo alquilo de cualquier alquil-metal descrito en la presente memoria (alquil-metal no halogenado o haluro de alquil-metal) puede ser independientemente cada uno un grupo alquilo de C₁-C₂₀; alternativamente, un grupo alquilo de C₁-C₁₀; o alternativamente, un grupo alquilo de C₁-C₆. En una realización, el(los) grupo(s) alquilo puede(n) ser independientemente cada uno un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, o un grupo octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, o un grupo octilo. En algunas realizaciones, el grupo alquilo puede ser independientemente cada uno un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo n-hexilo, o un grupo n-octilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-butilo, o un grupo iso-butilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo n-butilo; alternativamente, un grupo iso-butilo; alternativamente, un grupo n-hexilo; o alternativamente, un grupo n-octilo.

15

20

En un aspecto, el grupo alcóxido de cualquier alcóxido de alquil-metal descrito en la presente memoria puede ser independientemente cada uno un grupo alcóxido de C₁-C₂₀; alternativamente, un grupo alcóxido de C₁-C₁₀; o alternativamente, un grupo alcóxido de C₁-C₆. En una realización, cada grupo alcóxido de cualquier alcóxido de alquil-metal descrito en la presente memoria puede ser independientemente cada uno un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo propoxilo, un grupo butoxilo, un grupo pentoxilo, un grupo hexoxilo, un grupo heptoxilo, o un grupo octoxilo; alternativamente, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo butoxilo, un grupo hexoxilo, o un grupo octoxilo. En algunas realizaciones, cada grupo alcóxido de cualquier alcóxido de alquil-metal descrito en la presente memoria puede ser independientemente cada uno un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo n-propoxilo, un grupo n-butoxilo, un grupo iso-butoxilo, un grupo n-hexoxilo, o un grupo n-octoxilo; alternativamente, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo n-butoxilo, o un grupo iso-butoxilo; alternativamente, un grupo metoxilo; alternativamente, un grupo etoxilo; alternativamente, un grupo n-propoxilo; alternativamente, un grupo n-butoxilo; alternativamente, un grupo iso-butoxilo; alternativamente, un grupo n-hexoxilo; o alternativamente, un grupo n-octoxilo.

25

30

35

En una realización no limitativa, los alquilos metálicos útiles pueden incluir metil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, dietil-magnesio, di-n-butilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio, y dietil-cinc.

En una realización no limitativa, los compuestos de trialquil-aluminio útiles pueden incluir trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, tributil-aluminio, trihexil-aluminio, trioctil-aluminio, o sus mezclas. En algunas realizaciones no limitativas, los compuestos de trialquil-aluminio pueden incluir trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-isobutil-aluminio, trihexil-aluminio, tri-n-octil-aluminio, o sus mezclas; alternativamente, trietil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-isobutil-aluminio, trihexil-aluminio, tri-n-octil-aluminio, o sus mezclas; alternativamente, trietil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, trihexil-aluminio, tri-n-octil-aluminio, o sus mezclas. En otras realizaciones no limitativas, los compuestos de trialquil-aluminio útiles pueden incluir trimetil-aluminio; alternativamente, trietil-aluminio; alternativamente, tripropil-aluminio; alternativamente, tri-n-butil-aluminio; alternativamente, tri-isobutil-aluminio; alternativamente, trihexil-aluminio; o alternativamente, tri-n-octil-aluminio.

40

45

En una realización no limitativa, los haluros de alquil-aluminio útiles pueden incluir cloruro de dietil-aluminio, bromuro de dietil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, y sus mezclas. En algunas realizaciones no limitativas, los haluros de alquil-aluminio útiles pueden incluir cloruro de dietil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, y sus mezclas. En otras realizaciones no limitativas, los haluros de alquil-aluminio útiles pueden incluir cloruro de dietil-aluminio; alternativamente, bromuro de dietil-aluminio; alternativamente, dicloruro de etil-aluminio; o alternativamente, sesquicloruro de etil-aluminio.

50

En una realización no limitativa, los aluminóxanos útiles pueden incluir metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, metilaluminóxano modificado (MMAO), n-propilaluminóxano, iso-propil-aluminóxano, n-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, t-butil aluminóxano, 1-pentil-aluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentil-aluminóxano, iso-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, o sus mezclas; En algunas realizaciones no limitativas, los aluminóxanos útiles pueden incluir metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), isobutil aluminóxano, t-butil aluminóxano, o sus mezclas. En otras realizaciones no limitativas, los aluminóxanos útiles pueden incluir metilaluminóxano (MAO); alternativamente, etilaluminóxano; alternativamente, metilaluminóxano modificado (MMAO); alternativamente, n-propilaluminóxano; alternativamente, iso-propil-aluminóxano; alternativamente, n-butilaluminóxano; alternativamente, sec-butilaluminóxano; alternativamente, iso-butilaluminóxano; alternativamente, t-butil aluminóxano; alternativamente, 1-pentil-aluminóxano; alternativamente, 2-pentilaluminóxano; alternativamente, 3-pentil-aluminóxano; alternativamente, iso-pentil-aluminóxano; o alternativamente, neopentilaluminóxano.

En una realización, el alquil-metal comprende un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato. Los compuestos de organoboro u organoborato incluyen compuestos neutros de boro, sales de borato y similares, o sus combinaciones. Por ejemplo, se contemplan compuestos de fluororganoboro y fluororganoborato.

Puede utilizarse con la presente descripción cualquier compuesto de fluororganoboro o fluororganoborato. Los ejemplos de compuestos de fluororganoborato que pueden usarse en la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o sus mezclas. Los ejemplos de compuestos de fluororganoboro que pueden usarse en la presente descripción incluyen, pero sin limitarse a, tris(pentafluorofenil)boro, tris-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o sus mezclas. Aunque no se pretende que estén limitados por la siguiente teoría, se piensa que estos ejemplos de compuestos de fluororganoborato o fluororganoboro, y compuestos relacionados, forman aniones de "coordinación débil" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la patente de EE.UU. No. 5.919.983, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 14756-14768, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

En un aspecto, la relación en peso del componente de óxido sólido tratado a la CATCOMP (por ejemplo, compuesto de imino-fenol y MTE-A o compuesto de imino-fenol y MTE-B) puede ser de aproximadamente 10.000:1 a aproximadamente 10:1. En otro aspecto, la relación en peso de componente de óxido sólido tratado a la CATCOMP puede ser de aproximadamente 5000:1 a 10:1, y en otro aspecto más, de aproximadamente 2000:1 a 50:1. Estas relaciones en peso están basadas en los pesos combinados de cocatalizador (por ejemplo, organoaluminio, óxido tratado) y CATCOMP usados para preparar la composición catalítica, independientemente del orden de la puesta en contacto de los componentes del catalizador. En una realización, el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-fenol y el complejo metalocénico están presentes en la CATCOMP en una relación de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100 basada en el peso total de la CATCOMP, alternativamente de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20, o alternativamente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.

En una realización, las CATCOMPs del tipo descrito en la presente memoria muestran una actividad catalítica en una reacción de polimerización que oscila de aproximadamente 1 g de PE/g cat • h a aproximadamente 1.000.000 kg de PE/g cat • h, alternativamente de aproximadamente 1 kg de PE/g cat • h a aproximadamente 100.000 kg de PE/g cat • h, o alternativamente de aproximadamente 10 kg de PE/g cat • h a aproximadamente 10.000 kg de PE/g cat • h. La actividad de un sistema catalítico se define como gramos de un producto producido por gramo del complejo de sal de metal de transición utilizado en el sistema catalítico durante los primeros 30 minutos de una reacción que comienza a partir el momento en que el sistema catalítico completo se pone en contacto con la olefina. La actividad del sistema catalítico puede indicarse en términos de diversos productos de una oligomerización o polimerización de olefina.

En una realización, un sistema catalítico del tipo descrito en la presente memoria se usa para preparar un polímero mediante un método de polimerización de olefinas, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" "incluye cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros y/o copolímeros. Homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor se pueden denominar como resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero no se limitan a aquellos a los que se puede hacer referencia como reactor por lotes, reactor en suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor en disolución, reactor a alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, u otro reactor y/o reactores. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores de fases horizontales. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales y/u horizontales. Los reactores a alta presión pueden comprender reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procesos por lotes y/o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga o transferencia intermitente y/o continua de producto. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonomero sin reaccionar, catalizador y/o cocatalizadores, diluyentes, y/u otros materiales del proceso de polimerización. Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo

de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo, operados en cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un sistema de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización hasta el segundo reactor. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia, ya sea manual o automática, del polímero desde un reactor al siguiente reactor o reactores para una polimerización adicional. Alternativamente, la polimerización en etapas múltiples o en fases múltiples puede tener lugar en un único reactor, en donde las condiciones se cambian de tal manera que tiene lugar una reacción de polimerización diferente.

Las deseadas condiciones de polimerización en uno de los reactores pueden ser las mismas o diferentes de las condiciones operativas de cualesquiera otros reactores implicados en el proceso global de producción del polímero de la presente descripción. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples en fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y en fase gaseosa, reactores múltiples a alta presión o una combinación de reactores a alta presión con reactores de bucle y/o en fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo. En una realización, se puede emplear cualquier disposición y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente descripción.

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

Típicos procesos de polimerización en suspensión (también conocidos como procesos en forma de partículas) se describen 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, por ejemplo; cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Los diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen, pero sin estar limitados a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe la patente de EE.UU. No. 5.455.314, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Según otra realización adicional, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclado del lecho fluidizado y volverse a reciclar hacia el reactor. Simultáneamente, se puede extraer producto polimérico del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta a una segunda zona de polimerización un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa está descrito en las patentes de EE.UU. Nos. 4.588.790, 5.352.749, y 5.436.304, cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Según otra realización adicional, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden 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. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según otra realización adicional, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que

darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

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

10 Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades del polímero incluyen, pero no se limitan a, temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o cocatalizador, y las concentraciones de los diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Temperaturas de polimerización adecuadas pueden ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización, según la Ecuación de Energía Libre de Gibbs. Típicamente, ésta incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y/o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o del proceso de polimerización.

15 Las presiones adecuadas variarán también según el reactor y proceso de polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6,9 MPa (1.000 psig). La presión para polimerización en fase gaseosa está generalmente en aproximadamente 1,4-3,4 MPa (200-500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o reactores autoclave generalmente se realiza a aproximadamente 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que aparece a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

25 Se puede controlar la concentración de los diversos reactivos para producir polímeros con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por el polímero y el método de conformado de ese producto se pueden variar para determinar las propiedades deseadas del producto final. Las propiedades mecánicas incluyen, pero no se limitan a, resistencia a la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, fluencia, pruebas de relajación de la tensión y de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero no se limitan a, densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en estado fundido, densidad, estereorregularidad, resistencia al crecimiento de fisuras, ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

30 Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores, y dadores de electrones son generalmente importantes en la producción de estas propiedades específicas del polímero. Se puede usar comonómero para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar cocatalizadores para alquilar, depurar venenos y/o controlar el peso molecular. La concentración de los venenos se puede minimizar, ya que los venenos pueden afectar a las reacciones y/o afectar de otra manera a las propiedades del producto polímero. Se pueden usar modificadores para controlar las propiedades del producto y los dadores de electrones pueden afectar a la estereorregularidad.

35 En una realización, la CATCOMP comprende un compuesto de imino-fenol caracterizado por la Estructura XV, un compuesto metalocénico caracterizado por la Estructura 15 o la Estructura 18, un óxido sólido sulfatado del tipo descrito en la presente memoria y un complejo de alquil-aluminio del tipo descrito en la presente memoria.

40 La CATCOMP se puede poner en contacto con un monómero (por ejemplo, etileno y comonómero opcional) en condiciones adecuadas para la formación de un polímero (por ejemplo, poli(etileno)). En una realización, se polimeriza un monómero (por ejemplo, etileno) usando las metodologías descritas en la presente memoria para producir un polímero. El polímero puede comprender un homopolímero, un copolímero, o sus combinaciones. En una realización, el polímero es un copolímero que comprende etileno y uno o más comonómeros tales como, por ejemplo, alfa-olefinas. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y sus mezclas. En una realización, el comonómero es 1-hexeno. En una realización, el comonómero puede estar presente en el polímero en una cantidad igual o menor que aproximadamente 0,5% en moles, alternativamente menor que aproximadamente 0,4% en moles, alternativamente menor que aproximadamente 0,3% en moles o alternativamente menor que aproximadamente 0,2% en moles. En una realización, el polímero es un homopolímero. Se entiende que una cantidad insignificante de comonómero puede estar presente en los polímeros descritos en la presente memoria y el polímero todavía se considera que es un homopolímero. En la presente memoria, una cantidad sin importancia de un comonómero se refiere a una cantidad que no afecta sustancialmente a las propiedades del polímero descrito en la presente memoria.

El polímero puede incluir otros aditivos. Ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de pegajosidad, ayudas de procesamiento de polímeros, y combinaciones de los mismos. Tales aditivos se pueden usar individualmente o en combinación y se pueden incluir en el polímero antes, durante o después de la preparación del polímero tal como se describe en la presente memoria. Tales aditivos se pueden añadir a través de cualquier técnica adecuada, por ejemplo durante una etapa de extrusión o de composición tal como durante la granulación o en el procesamiento posterior en un artículo de uso final.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria es un sistema de dos componentes que comprende un primer componente llamado Componente A y un segundo componente llamado Componente B. El polímero puede ser una mezcla de reactor que es el resultado del uso de un sistema catalítico del tipo descrito en la presente memoria (es decir, un compuesto de imino-(bis)fenol, un metaloceno) en donde el polímero se forma por polimerización de un monómero (por ejemplo, olefina) en presencia del sistema catalítico y un alquil-metal, todo del tipo descrito en la presente memoria. En una realización, el Componente A y Componente B poseen un perfil de distribución de pesos moleculares que se solapa, de tal manera que el perfil MWD del Componente B está abarcado por el perfil MWD del Componente A. El Componente A puede tener una arquitectura polimérica que se caracteriza por una MWD ancha, alta densidad y es sustancialmente lineal. El Componente B puede tener una arquitectura polimérica que se caracteriza por una MWD estrecha y mayor ramificación cuando se compara con el Componente A. Cada una de estas características se describe con más detalle más adelante en la presente memoria. El Componente A puede estar presente en una cantidad que constituye aproximadamente 1 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente 99 % en peso basado en el peso total del polímero, alternativamente aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 90% en peso o alternativamente aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 80% en peso. En una realización, más de aproximadamente 90%, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, o 99% del resto del polímero comprende el Componente B.

En una realización, el Componente A se caracteriza por una densidad de aproximadamente 0,94 g/cm³ a aproximadamente 0,98 g/cm³, alternativamente de aproximadamente 0,95 g/cm³ a aproximadamente 0,980 g/cm³, o alternativamente de aproximadamente 0,955 g/cm³ a aproximadamente 0,980 g/cm³ determinada según la norma ASTM D-1505. El Componente B se puede caracterizar por una densidad de aproximadamente 0,86 g/cm³ a aproximadamente 0,98 g/cm³, alternativamente de aproximadamente 0,87 g/cm³ a aproximadamente 0,97 g/cm³, o alternativamente de aproximadamente 0,88 g/cm³ a aproximadamente 0,96 g/cm³ determinada según la norma ASTM D-1505.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria es multimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de un polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular. La fracción de peso del polímero se refiere a la fracción de peso de moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de pesos moleculares que muestra un único pico se puede denominar polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar polímero trimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos o más picos se puede denominar multimodal, etc. La modalidad del polímero se puede determinar usando cualquier metodología adecuada tal como las descritas en las secciones de los ejemplos de la presente memoria.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria puede tener un peso molecular medio ponderado (M_w) para el Componente A que oscila de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 750 kg/mol o alternativamente de aproximadamente 200 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol mientras que el Componente B puede tener un M_w que oscila de aproximadamente 20 kg/mol a aproximadamente 2000 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 1500 kg/mol o alternativamente de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol. El M_w para la composición polimérica como un conjunto puede oscilar de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 75 kg/mol a aproximadamente 750 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol. El peso molecular medio ponderado describe la distribución de los pesos moleculares de un polímero y se calcula según la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i.

El M_n para la composición polimérica en su conjunto puede oscilar de aproximadamente 1 kg/mol a aproximadamente 100 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 5 kg/mol a aproximadamente 50 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 10 kg/mol a aproximadamente 30 kg/mol. El peso molecular medio numérico es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y se puede calcular según la Ecuación 2:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i .

5 Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar por un peso molecular pico (M_p) de aproximadamente 10 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol, o alternativamente de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 400 kg/mol. El M_p se refiere al peso molecular del máximo y es un modo de la MWD.

10 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar por una MWD para el Componente A superior a aproximadamente 20, alternativamente superior a aproximadamente 25, o alternativamente superior a aproximadamente 30 mientras que el Componente B se puede caracterizar por una MWD inferior a aproximadamente 20, alternativamente inferior a aproximadamente 15, alternativamente inferior a aproximadamente 10, o alternativamente inferior a aproximadamente 5. Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar, como un conjunto, por una MWD de aproximadamente 3 a aproximadamente 100, alternativamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 75, o alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 50. La MWD es la relación de M_w al peso molecular medio numérico (M_n), que también se conoce como el índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés) o más simplemente como polidispersidad.

15 Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar además por una relación de peso molecular medio en z (M_z) a M_w (M_z/M_w) de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20, alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 o alternativamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. El peso molecular medio en z es un promedio de pesos moleculares de orden superior que se calcula según la Ecuación 3:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3)$$

en donde N_i es la cantidad de sustancia de la especie i y M_i es el peso molecular de la especie i . La relación de M_z/M_w es otra indicación de la amplitud de la MWD de un polímero.

25 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria puede tener un índice de fluidez de carga elevada, HLMI, en un intervalo de aproximadamente 0,01 g/10 min. a aproximadamente 1000 g/10 min., alternativamente de aproximadamente 0,1 g/10 min a aproximadamente 100 g/10 min, o alternativamente de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min. El índice de fluidez de carga elevada (HLMI) se refiere a la velocidad de un polímero que puede ser forzado a través de un orificio de reómetro de extrusión de 0,0825 pulgadas (0,21 cm) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190°C de acuerdo con la norma ASTM D 1238.

30 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene un parámetro de Carreau Yasuda 'a', CY-a, en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,8, alternativamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, o alternativamente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,4. El parámetro de Carreau Yasuda 'a' (CY-a) se define como el parámetro de amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizallamiento de tipo Newtoniano y de ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina polimérica, que a su vez es una función de la estructura molecular o arquitectura de la resina. El parámetro de CY-a puede obtenerse asumiendo la regla de Cox-Merz, y calcularse ajustando curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatorios, dinámicos y lineales-viscoelásticos con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa mediante la ecuación (4):

$$E = E_o \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

en la que

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalladura (1/s)

a = parámetro de amplitud reológica

T_{ξ} = tiempo de relajación (s) [describe la situación en el tiempo de la región de transición]

E_o = viscosidad a cizalladura cero (Pa-s) [define el plateau Newtoniano]

n = constante de ley potencial [define la pendiente final de la región de alta cizalladura]

- 5 Para facilitar el ajuste al modelo, la constante de ley potencial n se mantiene a un valor constante. Se pueden encontrar detalles de la significación e interpretación del modelo CY y parámetros derivados en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987), cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.
- 10 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria puede tener una viscosidad a cizalladura cero (η_0) de aproximadamente 1E+03 Pa-s a aproximadamente 1E+10 Pa-s, alternativamente de aproximadamente 1E+04 Pa-s a aproximadamente 1E+09 Pa-s, o alternativamente de aproximadamente 1E+05 Pa-s a aproximadamente 1E+08 Pa-s.
- 15 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza además por una distribución de ramificación de comonomero inversa o distribución de ramificación de cadena corta inversa (SCBD) que da como resultado la ramificación de cadena corta (SCB) que se produce principalmente en el Componente B del polímero. En la presente memoria, la SCBD se refiere al número de SCB por 1000 átomos de carbono en cada peso molecular (MW) a través del perfil de la MWD de un polímero.
- 20 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza por un contenido de ramificación de cadena corta de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono totales, alternativamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15, o alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10. En otra realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza por la SCB presente en el Componente B en una cantidad que constituye aproximadamente de 75% a aproximadamente 100% basado en el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono, alternativamente de aproximadamente 80% a aproximadamente 100% basado en el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono, alternativamente de aproximadamente 90% a aproximadamente 100% basado en el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono.
- 25 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria es una mezcla en reactor de polímeros preparados poniendo en contacto un compuesto de imino-(bis)fenol, un compuesto metalocénico y un alquil-metal, todos del tipo descrito en la presente memoria, con un monómero en condiciones adecuadas para la formación de un polímero. En una realización, el monómero es etileno. Alternativamente el polímero formado comprende etileno y 1-hexeno. En una realización, el polímero tiene un índice de polidispersidad mayor que aproximadamente 15 y un máximo de distribución de ramificación de cadena corta que se produce entre un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 30 kDa y 1000 kDa. En una realización, el polímero tiene un nivel de ramificación de cadena corta que oscila de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono totales, alternativamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 o alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.
- 30 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria es una mezcla en reactor de polímeros preparados poniendo en contacto un compuesto de imino-(bis)fenol, un compuesto metalocénico y un alquil-metal, todos del tipo descrito en la presente memoria, con un monómero en condiciones adecuadas para la formación de un polímero. En una realización, el monómero es etileno. Alternativamente el polímero formado comprende etileno y 1-hexeno. En una realización, el polímero tiene un índice de polidispersidad mayor que aproximadamente 15 y un máximo de distribución de ramificación de cadena corta que se produce entre un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 30 kDa y 1000 kDa. En una realización, el polímero tiene un nivel de ramificación de cadena corta que oscila de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono totales, alternativamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 o alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.
- 35 Los polímeros del tipo descrito en la presente memoria se pueden caracterizar por una distribución de ramificación de cadena corta que se describe mediante un ajuste a la curva de Pearson VII Amp, en donde el valor de la pendiente de distribución de ramificación de cadena corta desde el máximo de distribución de ramificación de cadena corta en un logaritmo del peso molecular medio ponderado menor que aproximadamente el peso molecular medio ponderado logarítmico máximo es menor que aproximadamente -0,005. El ajuste a la curva de Pearson Amp está basado en el modelo Pearson VII que contiene cuatro parámetros ajustables a , p , q , y v_0 que corresponden a la amplitud, anchura de línea, factor de forma y centro de banda, respectivamente. Cuando $q \rightarrow 1$ la banda se reduce a una distribución Lorentziana y cuando q se aproxima a 50 se obtiene una distribución más o menos Gaussiana. Por tanto, el procedimiento de ajuste de curvas de Pearson VII se aproxima a un modelo mixto de Lorentziana-Gaussiana para la forma de banda.
- 40 Los polímeros del tipo descrito en la presente memoria se pueden conformar en artículos de fabricación o en artículos de uso final usando procedimientos conocidos en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado, y vaciado. Los polímeros del tipo descrito en la presente memoria pueden presentar una procesabilidad mejorada.
- 45 En una realización, el polímero comprende PE que puede fabricarse en un tubo por extrusión. Extrusión se refiere a un método de fabricación de un tubo polimérico que comprende extruir el polímero o copolímero en estado fundido a través de una boquilla para enfriar y formar el tubo polimérico. De aquí en adelante la descripción se referirá a tubo de PE aunque también se consideran otros artículos poliméricos.
- 55

- La extrusión de tubos, en los términos más sencillos, se realiza transportando glóbulos sólidos de polímero a través de la acción de un tornillo giratorio seguido por compactación y fusión de los glóbulos mediante la aplicación de calor y fuerzas de cizalladura; la masa fundida de polímero homogénea se transporta a la boquilla para formar finalmente el perfil deseado. Para la fabricación de tubos, el material extruido (masa fundida que sale de la boquilla), que es de forma anular, se conforma entonces y se enfría a través de una serie de tanques de enfriamiento en vacío y en agua. Hay numerosos tipos de materias primas en la extrusión de tubos. La materia prima polimérica puede ser una resina de poli(etileno) pre-pigmentada o puede ser una mezcla de poli(etileno) natural y concentrado de color (denominada "mezclas de sal y pimienta"). En América del Norte, la materia prima más común para la extrusión de tubos es "mezclas de sal y pimienta". En Europa y otras zonas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tubos es resina de poli(etileno) pre-pigmentada. La materia prima se controla estrictamente para obtener el producto acabado apropiado (tubo) y las especificaciones finales del consumidor. En una realización de "mezcla de sal y pimienta", el concentrado de color es una resina portadora de poli(etileno) cargada con hasta 40 por ciento en peso de partículas de negro de humo; este concentrado se introduce para mantener aproximadamente 2,5 por ciento en peso de concentración de negro de humo en el tubo final.
- La materia prima se alimenta después a un extrusor. El sistema de extrusión más común para la producción de tubos es un extrusor de un solo tornillo. El objetivo del extrusor es fundir, homogeneizar y transportar los glóbulos de poli(etileno). Las temperaturas de extrusión oscilan típicamente de 170°C a 260°C dependiendo del diseño del tornillo del extrusor y de las propiedades de flujo del poli(etileno).
- El polímero fundido se hace pasar después a través de una boquilla anular para conformar la masa fundida. El polímero fundido, en forma de un anillo, se suele entonces forzar a través de un tanque de conformación o de formación mientras simultáneamente se enfría desde el exterior usando un pulverizador acuoso. Aunque el diámetro del tubo es una consecuencia directa de las dimensiones de la boquilla y de la manga dimensionadora, el espesor de la pared del tubo depende del hueco de la boquilla y también de la velocidad de extracción utilizada.
- A continuación, el tubo se enfría y solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se realiza mediante el uso de varios tanques de agua en donde el tubo exterior se sumerge en agua o se pulveriza agua en el exterior del tubo. El tubo se enfría desde la superficie exterior a la superficie interior. La pared interior y las superficies interiores del tubo pueden permanecer calientes durante un largo periodo de tiempo, porque el poli(etileno) es un mal conductor del calor. Finalmente, el tubo se imprime y se enrolla o se corta a medida.
- En una realización, los tubos de PE de esta descripción muestran propiedades mecánicas mejoradas tales como resistencia al crecimiento lento de fisuras, disminución de la relación de estiramiento natural por tracción (NDR), resistencia a la propagación rápida de fisuras y resistencia suficiente para justificar la designación PE100. La designación PE100 se refiere a un grado de presión en el que el tubo tiene un valor de resistencia mínimo requerido (valor extrapolado a 50 años a 20°C; 97,5 de límite de predicción inferior) igual o mayor que 10,0 MPa. Dichos tubos pueden mostrar las propiedades descritas a continuación, ya sea singularmente o en combinación. Los métodos específicos para la determinación de estas propiedades se describen con más detalle en la presente memoria.
- Una mayoría de los fallos de campo en las aplicaciones de tubos de presión son atribuibles al crecimiento lento de fisuras (SCG). Esto ha llevado al desarrollo de muchas pruebas a escala de laboratorio, como la prueba de muesca de extremo de Pensilvania (PENT; ASTM F1473), para predecir la resistencia al SCG de diversos polietilenos. En la prueba PENT, una muestra de poli(etileno) con muesca se somete a deformación por fluencia mediante la aplicación de una carga de tracción constante a 80°C. La carga aplicada es tal que la tensión inicial es 3,8 MPa. El tiempo hasta el fallo se registra y describe. Un tiempo más largo hasta el fallo, se correlaciona con una mayor resistencia al SCG. En términos generales, el aumento de la densidad de resina disminuye los tiempos hasta el fallo PENT. El tubo de PE del tipo descrito en la presente memoria puede mostrar tiempos hasta el fallo PENT de más de aproximadamente 800 horas (h) a aproximadamente 2000 horas, alternativamente superiores a aproximadamente 1500 h, o alternativamente superiores a aproximadamente 2000 h.
- Dado que la mayoría de los fallos de campo en aplicaciones de tubos de presión (transporte de gas) son atribuibles a un modo de fractura frágil denominado SCG, se evalúa con frecuencia la resistencia al SCG del tubo de presión. Un método para evaluar la resistencia al SCG es determinando la relación de estiramiento natural por tracción (NDR de tracción) de la resina. Hay alguna evidencia de que la NDR de tracción está directamente relacionada con la resistencia al SCG del HDPE de tal manera que cuanto menor es la NDR de tracción mayor es la resistencia al SCG. Una descripción de la correlación del SCG con la NDR de tracción se puede encontrar en: E. Laurent, *Comprehensive Evaluation of the Long-Term Mechanical Properties of PE100 Resin Meeting the Requirements of Modern Installation Techniques*, Plastic Pipes XI Proceedings of the International Conference, Woodhead Publishing Limited (2001); y en el artículo por L. Hubert, et al publicado en 2002 en el Journal of Applied Polymer Science, Volumen 84 página 2308, cada uno de los cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.
- La NDR de tracción se determina mediante la realización de ensayos estándar de tensión-deformación sobre muestras en forma de hueso de perro a una velocidad de deformación de 51 mm/min de acuerdo con la norma ASTM D638. Haciendo referencia a la Figura 1, se muestra una curva de tensión-deformación representativa en donde la deformación por tracción se representa como porcentaje de deformación y la tensión se expresa como fuerza o carga (en lbf (1 lbf = 4,448 N)). Los puntos de inflexión 20, 40, 50 y 60 marcan puntos en los que se producen

transformaciones en el comportamiento del material. Inicialmente, en condiciones de baja deformación se observa una región lineal 10. En esta región lineal 10 el material experimenta una tensión (F) directamente proporcional a la deformación aplicada (u) y el comportamiento del material se puede aproximar a la ley de Hooke (ecuación 5) con la constante de proporcionalidad que es el módulo elástico o de Young indicado con Y:

$$F = Yu \quad (5)$$

Además, en la región lineal 10, el comportamiento de deformación es aproximadamente elástico, es decir, la deformación del material vuelve a cero cuando se retira la carga aplicada. La tensión en el punto en que el comportamiento del material cambia de elástico a plástico se conoce como límite elástico. La aplicación de una carga más allá del límite elástico 20 da como resultado una deformación permanente (o plástica) del material. Generalmente, el límite elástico 20 en el poli(etileno) es evidente como un máximo en los trazos de carga-deformación como se muestra en la Figura 1. Más allá del límite elástico, a medida que la muestra se estira continuamente, el material fuera de la región del cuello de la muestra en forma de hueso de perro se introduce en el cuello; la carga no cambia mucho durante este proceso de estrechamiento y estiramiento. Este proceso de estrechamiento/estiramiento continúa hasta que la muestra se encuentra con el "endurecimiento por deformación" o punto 50 de la Figura 1. El inicio del endurecimiento por deformación significa simplemente que cualquier deformación adicional de la muestra requiere considerablemente más aportación de energía. Esto es evidente en un aumento sustancial y fuerte de la carga en la Figura 1. En otras palabras, el inicio del endurecimiento por deformación 50 marca un período 90 cuando se requiere más esfuerzo, para alcanzar una deformación dada, que el observado en la región anterior de la curva. El porcentaje de deformación al inicio del endurecimiento por deformación se define como la NDR de tracción. La aplicación continuada de carga al material dará finalmente como resultado la fractura del material en la tensión de rotura y el punto de deformación 60.

Algunos polímeros no presentan el claro comportamiento de endurecimiento por deformación mostrado en la Figura 1. Por tanto, para definir una NDR de tracción, debe satisfacerse primero el siguiente criterio: el esfuerzo de tracción en rotura es al menos 10% mayor que el del límite elástico de tracción ($\sigma_{brk} > 1,10 \cdot \sigma_y$).

En una realización, los artículos (por ejemplo, tubo) preparados a partir de polímeros del tipo descrito en la presente memoria tienen una NDR de tracción que oscila de aproximadamente 540% a aproximadamente 600%, alternativamente inferior a aproximadamente 600%, alternativamente inferior a aproximadamente 550% o inferior a aproximadamente 540%.

Los polímeros preparados a partir de CATCOMPs del tipo descrito en la presente memoria pueden contener alguna SCBD deseada por el usuario y/o proceso. La SCBD de los polímeros se puede ajustar ajustando la composición de la CATCOMP para proporcionar una SCBD que se puede dirigir para que se encuentre dentro de uno o más intervalos de pesos moleculares definidos de la composición polimérica.

Ejemplo

La presente descripción se ilustra además mediante el ejemplo siguiente, que no se debe interpretar en modo alguno como imposición de limitaciones en el alcance de la misma. Por el contrario, se ha de entender claramente que se puede recurrir a otros aspectos diversos, realizaciones, modificaciones, y sus equivalentes que, después de leer la descripción de esta memoria, pueden sugerir por sí solos a un experto ordinario en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Los datos y descripciones proporcionados en el ejemplo siguiente se dan para mostrar particulares aspectos y realizaciones del tema descrito, y para demostrar una serie de prácticas y ventajas del mismo. El ejemplo se da como una demostración más detallada de algunos de los aspectos y realizaciones descritos en la presente memoria y no se pretende que limite la descripción o reivindicaciones en modo alguno.

Se utilizaron CATCOMPs del tipo descrito en la presente memoria en la polimerización de etileno. Específicamente se utilizó una CATCOMP que comprendía el compuesto de imino-bis(fenolato) denominado Estructura XV en la Tabla 1, y un compuesto metalocénico de la Estructura 15 o Estructura 18 para producir nueve muestras de poli(etileno), denominadas Muestras S1-S9. Cada muestra se preparó a partir de una mezcla que comprendía 1 g de S-SSA, 0,6 ml de TIBA y una cantidad seleccionada de 1-hexeno que se sometió a 450 psi (3102,3 kPa) de monómero de etileno y se dejó polimerizar a 100°C durante 45 min.

Tabla 1

Muestra N°	Cat	Cantidad de Cat (mg)	PE (g)	Hidrógeno (ppm)	1-Hexeno (g)	HLMI	Densidad (g/cm ³)	M _w /1000 (kg/mol)	M _z /1000 (kg/mol)	M _n /1000 (kg/mol)	M _p /1000 (kg/mol)	Mw/Mn	η ₀ (Pa-s)	CY-a
C1	Estructura XV	3	213	150	5	6,9	0,9656	356,03	2544,2	235,49	53,9	35,64	2,41E+07	0,1722
S1	Estructura XV /Estructura 18	3/0,5	311	225	5	5,5	0,9501	310,19	2229,78	216,1	78,31	20,1	8,43E+06	0,1414
S2	Estructura XV /Estructura 18	3/0,5	280	200	5	4	0,9520	361,63	2343,5	252,7	81,29	24,45	8,26E+06	0,1664
S3	Estructura XV /Estructura 18	3/0,5	306	175	5	3,2	0,9525	405,4	2602,86	280,2	92,05	31,82	1,75E+07	0,1672
S4	Estructura XV /Estructura 18	3/0,5	220	165	5	2,2	0,9546	440,31	2791,97	300,95	113,69	40,1	8,50E+06	0,2152
S5	Estructura XV /Estructura 18	4/0,5	269	225	7	2,2	0,9483	308,01	1436,62	231,76	107,23	19,6	3,02E+06	0,2406
S6	Estructura XV /Estructura 15	3/0,15	325	225	5	3,9	0,9533	291,34	1907,37	211,02	99,17	19,5	4,77E+05	0,2580
S7	Estructura XV /Estructura 15	3/0,15	285	200	5	3,4	0,9498	294,67	1815,63	217,9	116,55	16,7	4,02E+05	0,2571
S8	Estructura XV /Estructura 15	3/0,15	318	175	5	1,8	0,9505	323,63	1675,73	245,52	155,04	16,77	5,12E+05	0,3165
S9	Estructura XV /Estructura 15	3/0,2	324	200	5	2,9	0,9488	291,5	1628,36	219,82	121,49	16,18	4,6E+05	0,2720
S10	Estructura XV /Estructura 15	3/0,2	347	175	5	1,4	0,9462	317,16	1490,02	247,66	160,52	15,46	4,63E+05	0,3199
S11	Estructura XV /Estructura 15	3/0,2	299	175	10	2,4	0,9445	265,24	1566,79	202,41	176,72	15,95	1,62E+05	0,3193
S12	Estructura XV /Estructura 15	3/0,3	334	200	10	2,8	0,9405	239,47	1193,32	190,17	154,23	14,13	1,0E+05	0,3646

Diversas propiedades de la muestra polimérica se presentan también en la Tabla 1. Se polimerizó una muestra comparativa, denominada C1, en presencia del compuesto de imino-bis(fenolato) representado por la Estructura XV. Los datos de la tabla 1 demuestran que ajustando la composición catalítica y condiciones del reactor se produjeron muestras poliméricas que tenían diversas propiedades. La combinación catalítica, cantidad de 1-hexeno e hidrógeno permitieron acceder a un intervalo de HLMI. Generalmente, el HLMI de las muestras poliméricas aumentó con el aumento de la alimentación de hidrógeno para una combinación dada que permitía el acceso a un intervalo de HLMI. También en general, la densidad de las muestras poliméricas disminuyó al aumentar la adición de 1-hexeno. Las curvas GPC para las muestras S3 y S9 se presentan en la Figura 1. Las CATCOMPs usadas para preparar las muestras S3 y S9 contenían los compuestos representados por las Estructuras 18 y 15 respectivamente como componente metalocénico. En particular la muestra S3 mostró una MWD más amplia, contenía un M_p inferior, y una cola de HMW (altos pesos moleculares) más sustancial. La reología de los polímeros del tipo descrito en la presente memoria se investigó monitorizando la viscosidad dinámica en estado fundido en función de la frecuencia. Estos resultados se presentan en la Figura 2 para las muestras S3 y S9. Estos resultados se comparan con polímeros preparados usando un sistema metalocénico dual, muestra C2, o un catalizador de cromo, muestra C3. Los polímeros de la presente descripción son muy pseudoplásticos, similares a la muestra de cromo C3, lo que sugiere que los materiales mostrarán una procesabilidad relacionada cuando se comparan con sistemas de cromo y muestran una notable mejora en la procesabilidad en comparación con sistemas preparados utilizando un catalizador metalocénico dual. La muestra de cromo C3 es la resina de referencia comercial en la resistencia en estado fundido y, a la luz de las similitudes en la reología con respecto a S3 y S9, debe significar que los polímeros de la presente descripción deben mostrar una comparable resistencia en estado fundido.

Las SCBD de polímeros del tipo descrito en la presente memoria, específicamente las muestras S3 y S10, se determinaron por GPC y los resultados se presentan en las Figuras 4 y 5, respectivamente. Los resultados demuestran que las ramificaciones de butilo están localizadas en el Componente B. Se determinó la NDR de tracción para diversas muestras poliméricas del tipo descrito en la presente memoria y se presentan en la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 2, la inclusión de ramificaciones de cadena corta mediante la inclusión de los compuestos representados por las Estructuras 15 y 18 condujo a una significativa disminución de la NDR (%) y aumentó la resistencia al crecimiento lento de fisuras. Por ejemplo, C1 que se preparó en ausencia de los compuestos representados por las Estructuras 15 ó 18 tenía una NDR de 747. La inclusión de compuestos representados por las Estructuras 15 ó 18 en la polimerización redujo tanto la densidad como la NDR del polímero.

Las comparaciones de los polímeros del tipo descrito en la presente memoria (es decir, preparados usando CATCOMPS) con polímeros preparados con catalizadores de cromo C3 y C4 están incluidas en la Tabla 3. Los datos ilustran mejor resistencia al SCG para polímeros del tipo descrito en la presente memoria, por ejemplo S2 y S12, para una densidad similar a la dada por la NDR reducida.

La mejorada resistencia al SCG mediante medida de la NDR se demuestra por las pruebas PENT en la Tabla 4. Con la misma densidad, S5 supera ampliamente a C3 en PENT.

Tabla 2

Muestra N°.	Densidad (g/cm ³)	NDR (Relación de Estiramiento Natural) (%)
C1	0,966	747,0
S1	0,950	543,8
S2	0,952	537,2
S3	0,953	531,8
S4	0,955	517,4
S5	0,948	504,0
S6	0,953	580,7
S7	0,950	511,8
S8	0,951	558,7
S9	0,949	518,5
S10	0,946	464,5
S11	0,945	479,7
S12	0,941	447,7

Tabla 3

Muestra N°.	Densidad (g/cm ³)	NDR (Relación de Estiramiento Natural) (%)
C3	0,947	591
S5	0,948	504
C4	0,938	507
S12	0,941	448

Tabla 4

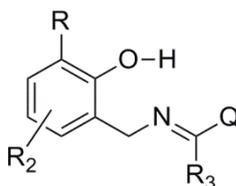
Muestra N°.	Densidad (g/cm ³)	NDR (Relación de Estiramiento Natural) (%)	PENT 3,8 MPa (h)
C3	0,947	591	188
S5	0,948	504	> 2000

5 Los resultados demuestran que la colocación de SCB dentro del extremo de los HMW de la distribución amplia proporciona polímeros con excelente resistencia al SCG según lo indicado por los valores de NDR y PENT. La incorporación de comonómeros con polímeros preparados usando las CATCOMPs de esta descripción mostró propiedades mejoradas tales como valores de NDR bajos en un intervalo de densidades.

Se proporcionan las siguientes realizaciones enumeradas como ejemplos no limitativos.

Una primera realización, que es una composición catalítica que comprende:

(i) un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) caracterizado por la Estructura I:



Estructura I

10

en la que:

O y N representan oxígeno y nitrógeno, respectivamente;

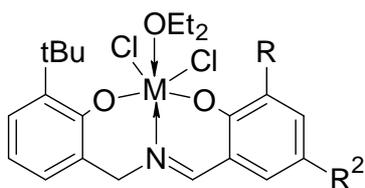
R comprende un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido;

15 R² y R³ pueden ser, independientemente cada uno, hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido; y

Q es un grupo dador; y

(ii) un complejo metalocénico.

Una segunda realización, que es la composición de la primera realización en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato comprende un compuesto que tiene la Estructura XIV:

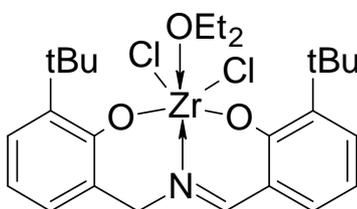


Estructura XIV

en donde M es un metal de transición del Grupo 3 al Grupo 12, o lantánido, Et₂O es opcional; y

R y R² pueden ser, independientemente cada uno, hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido.

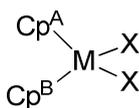
- 5 Una tercera realización, que es la composición de la primera realización en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) comprende un compuesto que tiene la Estructura X:



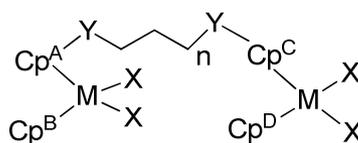
Estructura X

en donde Et₂O es opcional.

Una cuarta realización, que es la composición de cualquiera de las realizaciones primera a tercera en donde el compuesto metalocénico está representado por un compuesto que tiene la Fórmula general 1 ó Fórmula 2:



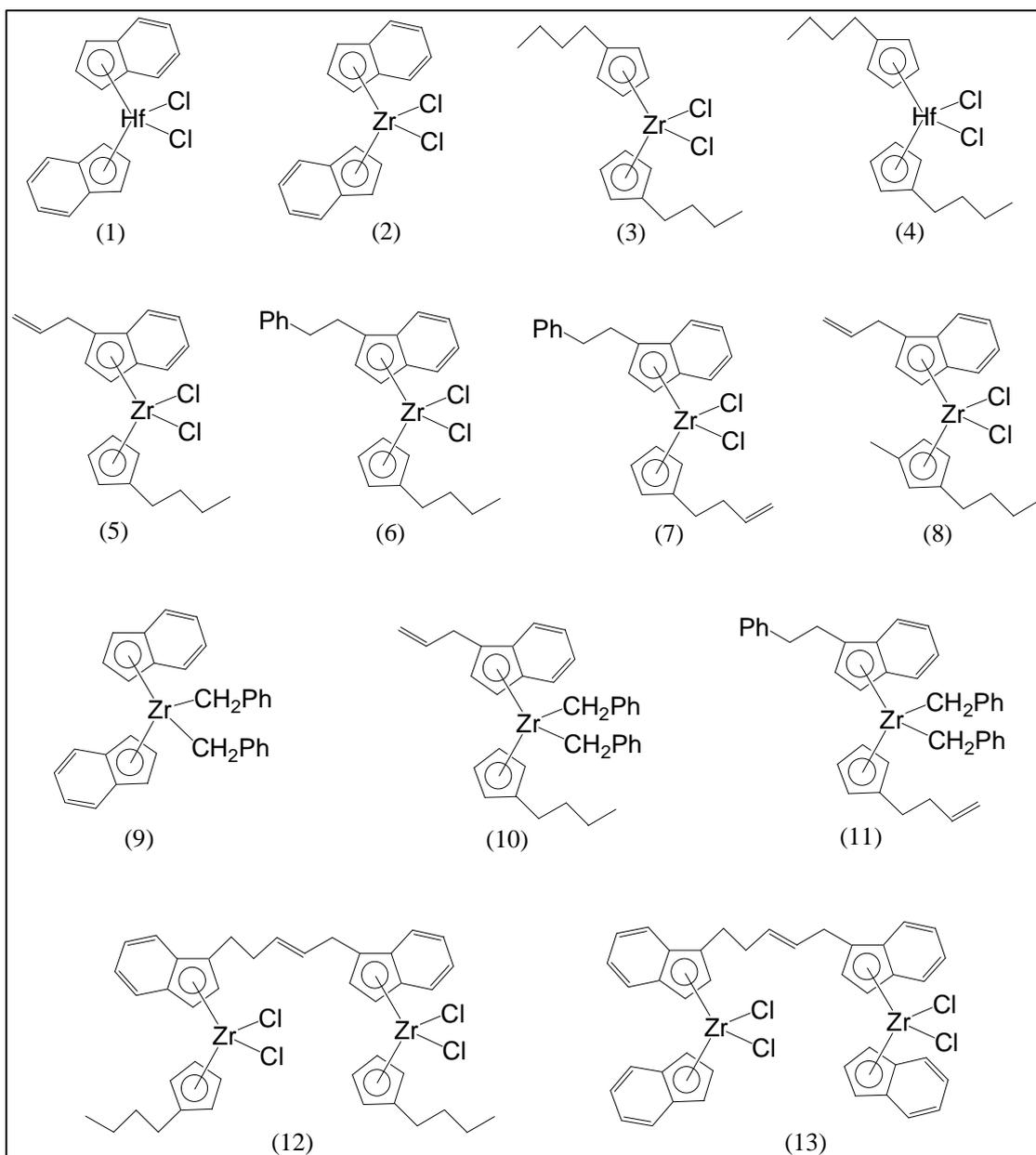
Fórmula 1



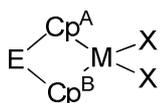
Fórmula 2

- 10 en donde cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, fenilo, H, BH₄, un grupo hidrocarbiloóxido que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, y SO₃R'', en donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂ o SiR₂ en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, grupo indenilo, o grupo fluorenilo y en donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

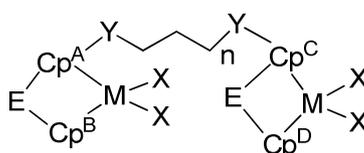
- 20 Una quinta realización, que es la composición de cualquiera de las realizaciones primera a tercera en donde el compuesto metalocénico comprende al menos uno de los compuestos de las Estructuras 1-13:



Una sexta realización, que es la composición de cualquiera de las realizaciones primera a tercera en donde el compuesto metalocénico está representado por un compuesto que tiene la Fórmula general 3 ó Fórmula 4:



Fórmula 3



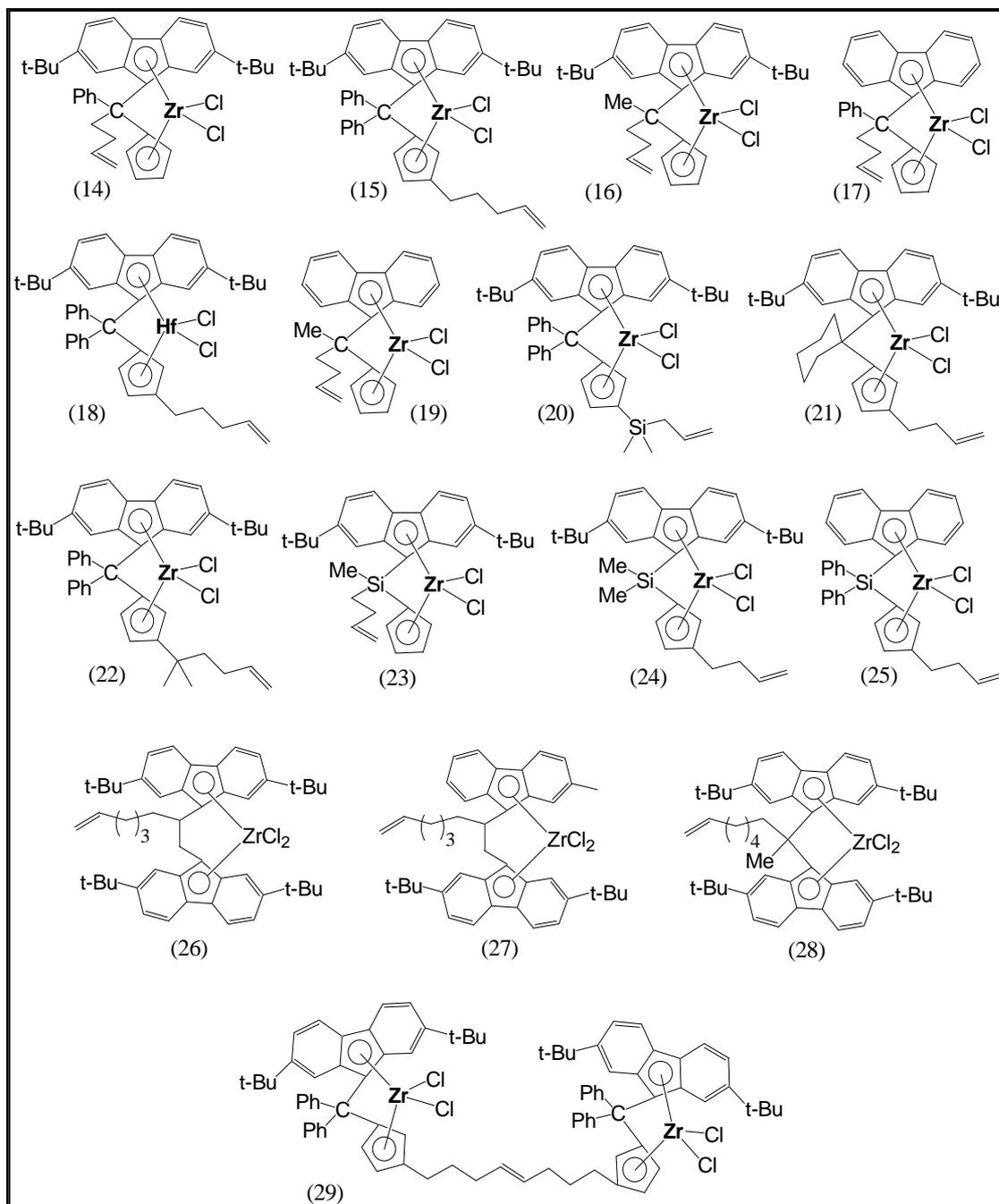
Fórmula 4

5

en donde M es Ti, Zr o Hf; cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, bencilo, H, BH_4 , un grupo hidrocarbiloóxido que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbamilamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'_2 en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o $\text{SO}_3\text{R}''$, en donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR_2 , SiR_2 , o R_2CCR_2 que puede ser lineal o cíclico y en donde R es hidrógeno o un grupo

5 hidrocarbilo; Cp^A , Cp^B , Cp^C , y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, grupo indenilo, o grupo fluorenilo y en donde cualquier sustituyente en Cp^A , Cp^B , Cp^C , y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono. E representa un grupo puente que puede comprender (i) un resto cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, (ii) un grupo representado por la fórmula general $E^A R^{3A} R^{4A}$, en donde E^A es C o Si, y R^{3A} y R^{4A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, (iii) un grupo representado por la fórmula general $-CR^{3B}R^{4B}-CR^{3C}R^{4C}-$, en donde R^{3B} , R^{4B} , R^{3C} , y R^{4C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o (iv) un grupo representado por la fórmula general $-SiR^{3D}R^{4D}-SiR^{3E}R^{4E}-$, en donde R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} , y R^{4E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y en donde al menos uno de R^{3A} , R^{3B} , R^{4A} , R^{4B} , R^{3C} , R^{4C} , R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} , R^{4E} , o el sustituyente en Cp, Cp_1 , o Cp_2 , es (1) un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono o (2) un compuesto dinuclear en donde cada resto metálico tiene la misma característica estructural.

Una séptima realización, que es la composición de cualquiera de las realizaciones primera a tercera en donde el compuesto metalocénico comprende al menos uno de los compuestos de las Estructuras 14-29:



Una octava realización, que es la composición de cualquiera de las realizaciones precedentes en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-fenol y el complejo metalocénico están presentes en una cantidad de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100 basada en el peso total de la composición catalítica.

5 Una novena realización, que es la composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, que comprende además un compuesto de alquil-metal.

Una décima realización, que es la composición de la novena realización, en donde el compuesto de alquil-metal comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de aluminóxano, y un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o sus combinaciones.

10 Una decimoprimerá realización, que es la composición de cualquiera de las realizaciones precedentes, que comprende además un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

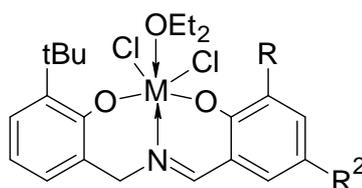
15 Una decimosegunda realización, que es la composición de la decimoprimerá realización en donde el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato aluminico, aluminofosfato, heteropoliwolframato, titanía, circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, un óxido mixto de los mismos, o sus combinaciones; y el anión aceptor de electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-wolframato, o sus combinaciones.

Una decimotercera realización, que es la composición de la novena realización en donde el alquil-metal comprende trialquil-aluminio, un haluro de alquil-aluminio, un alcóxido de alquil-aluminio, un aluminóxano, o sus combinaciones.

20 Una decimocuarta realización, que es la composición de la novena realización en donde el alquil-metal comprende metil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, dietil-magnesio, di-n-butil-magnesio, cloruro de etil-magnesio, cloruro de n-butil-magnesio, dietil-cinc, trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, tributil-aluminio, trihexil-aluminio, trioctil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, bromuro de dietil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, metilaluminóxano modificado (MMAO), n-propilaluminóxano, iso-propil-aluminóxano, n-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, 1-pentil-aluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, iso-pentil-aluminóxano, neopentilaluminóxano, boratos, o sus combinaciones.

Una decimoquinta realización, que es un procedimiento de polimerización que comprende: poner en contacto la composición catalítica de la reivindicación 9 con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico en condiciones adecuadas para la formación de un polímero; y recuperar el polímero.

30 Una decimosexta realización, que es un procedimiento de polimerización que comprende poner en contacto una composición catalítica con un monómero en condiciones adecuadas para la formación de un polímero y recuperar el polímero, en donde la composición catalítica comprende un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato, un complejo metalocénico, un óxido sólido, y un alquil-metal opcional y en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato comprende un compuesto que tiene la Estructura XIV



35 Estructura XIV

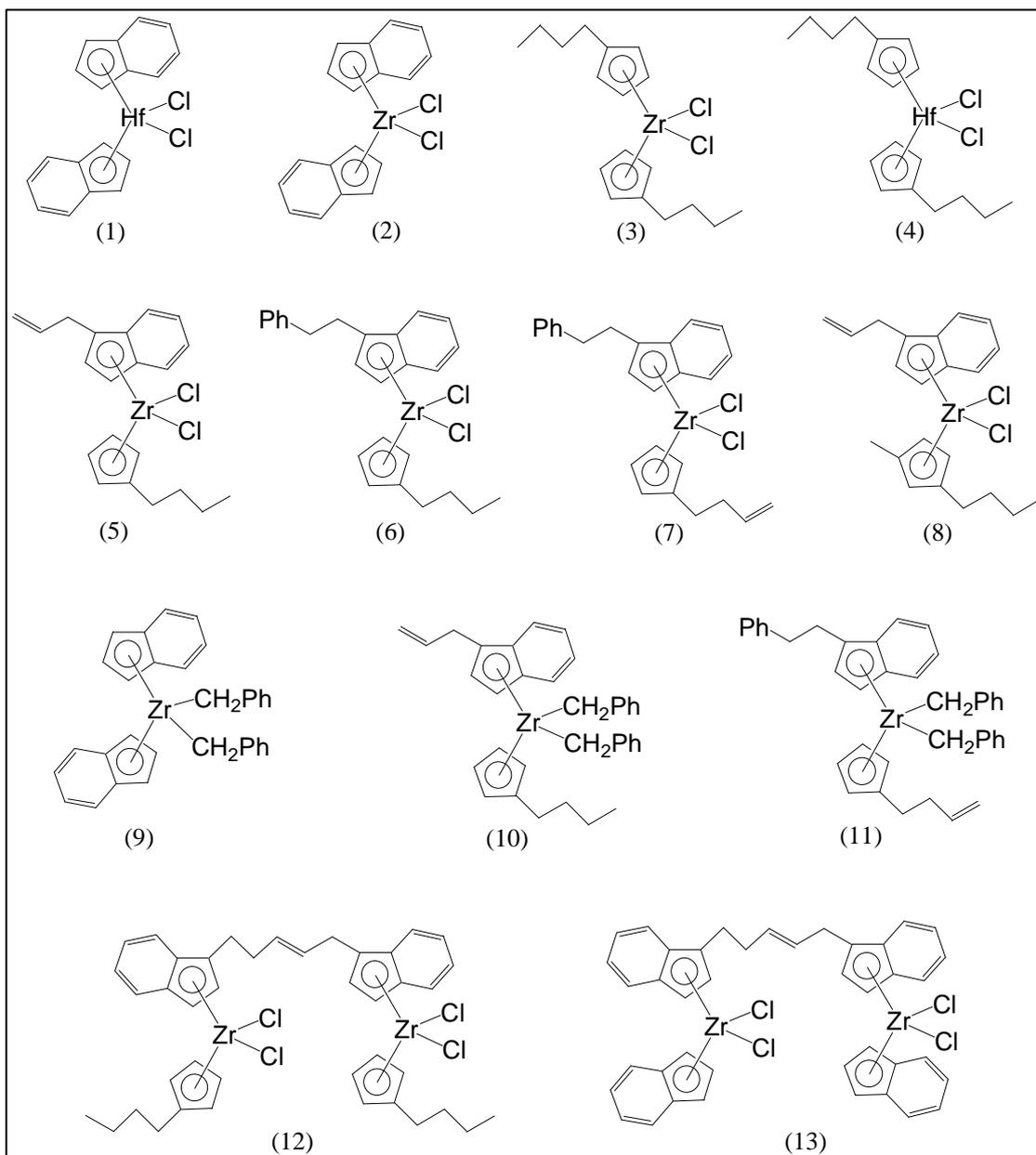
en donde M es titanio, circonio, o hafnio;

Et₂O es opcional;

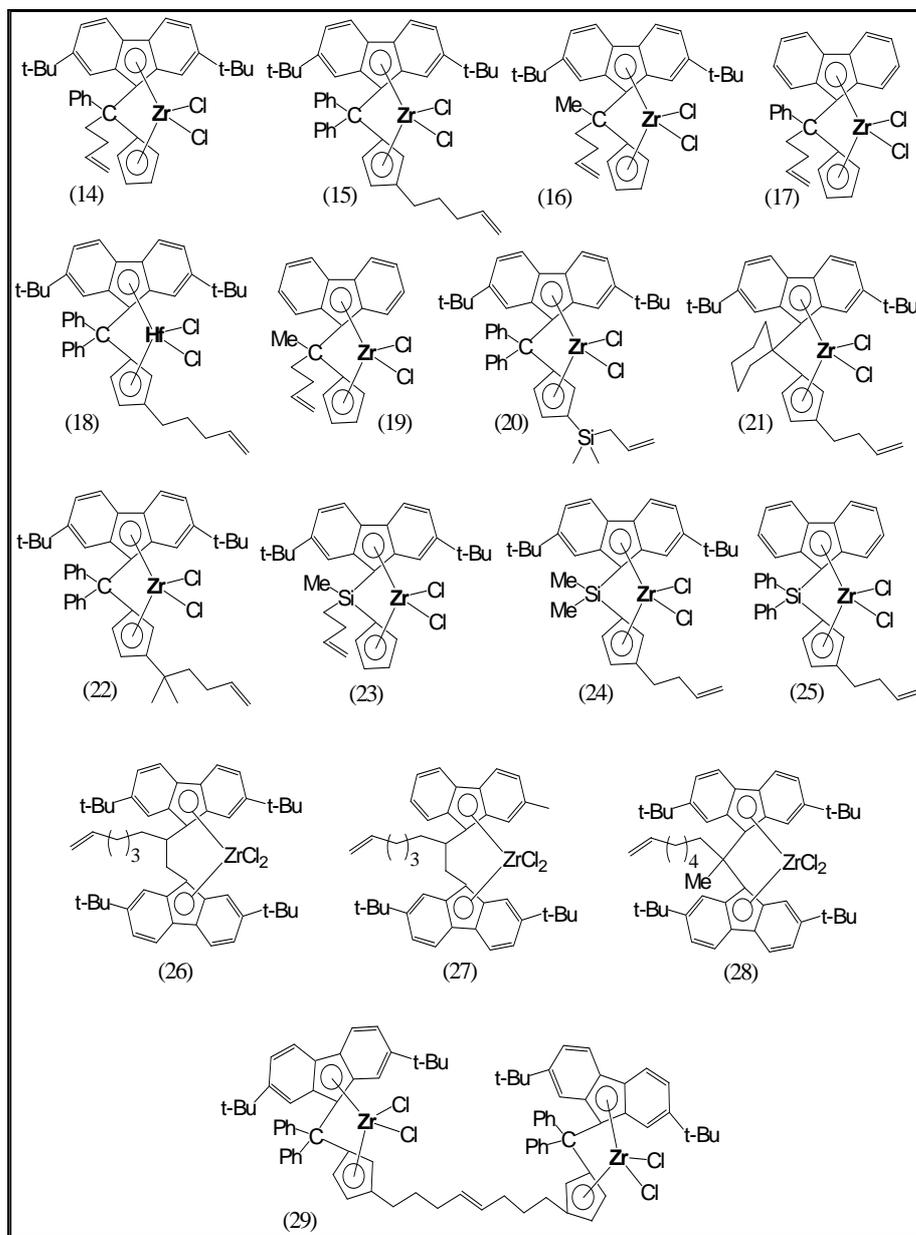
R comprende un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido; y

40 R² comprende hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido.

Una decimoséptima realización, que es el procedimiento de la decimosexta realización en donde el compuesto metalocénico comprende al menos uno de los compuestos de las Estructuras 1-13:



Una decimoctava realización, que es el procedimiento de la decimosexta realización en donde el compuesto metalocénico comprende al menos uno de los compuestos de las Estructuras 14-29:



5 Una decimonovena realización, que es el procedimiento de la decimosexta, decimoséptima, o decimooctava realización en donde la relación del complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato al complejo metalocénico es de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100.

Una vigésima realización, que es el procedimiento de la decimosexta, decimoséptima, decimooctava, o decimonovena realización en donde el monómero comprende etileno y el polímero comprende poli(etileno).

10 Aunque se han mostrado y descrito realizaciones de la descripción, se pueden hacer modificaciones de las mismas por un experto en la técnica sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la descripción. Las realizaciones descritas en la presente memoria son solo a modo de ejemplo, y no se pretende que sean limitativas. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la exposición descrita en la presente memoria y están dentro del alcance de la descripción. Cuando se indican expresamente intervalos o limitaciones numéricos, dichos intervalos o limitaciones expresados debe entenderse que incluyen intervalos o limitaciones iterativos de magnitud similar que se encuentran dentro de los intervalos o limitaciones indicados expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a 15
aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor de 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). Por ejemplo, cada vez que se muestra un intervalo numérico con un límite inferior, R_l , y un límite superior, R_u , cualquier número que caiga dentro del intervalo se describe específicamente. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del

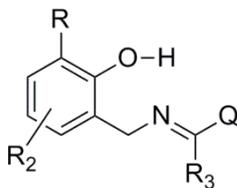
- intervalo: $R=RI+k*(Ru-RI)$, en donde k es una variable que oscila de 1 por ciento a 100 por ciento con un incremento de 1 por ciento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento,, 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento, or 100 por ciento. Además, también se describe específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se ha
- 5 definido anteriormente. El uso del término "opcionalmente" respecto a cualquier elemento de una reivindicación se pretende que signifique que el elemento objeto se requiere, o alternativamente, no se requiere. Se pretende que ambas alternativas se encuentren en el alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, que tiene, etc. debe entenderse que proporciona un apoyo para términos más limitados, tales como que consiste en, que consiste esencialmente en, comprendido sustancialmente por, etc.
- 10 Por consiguiente, el alcance de la protección no está limitado por la descripción expuesta anteriormente, sino que está limitado únicamente por las reivindicaciones que siguen, incluyendo el alcance todos los equivalentes del objeto de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como una realización de la presente descripción. De este modo, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una
- 15 admisión de que sea una técnica anterior a la presente descripción, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación después de la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patentes, y publicaciones citadas en la presente memoria se incorporan aquí por referencia, en la medida en que proporcionan detalles ejemplares, procedimentales, u otros, complementarios a los expuestos en la presente memoria.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende:

(i) un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) caracterizado por la Estructura I:

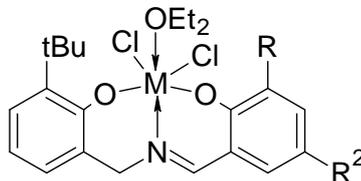


Estructura I

en la que:

- 5 O y N representan oxígeno y nitrógeno, respectivamente;
 R comprende un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido;
 R^2 y R^3 pueden ser, independientemente cada uno, hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido; y
 Q es un grupo dador; y
- 10 (ii) un complejo metalocénico.

2. La composición de la reivindicación 1 en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato comprende un compuesto que tiene la Estructura XIV:

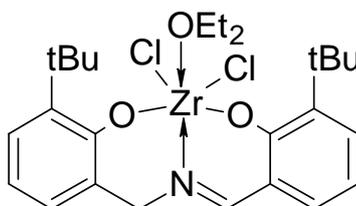


Estructura XIV

en donde M es un metal de transición del Grupo 3 al Grupo 12, o lantánido, Et_2O es opcional; y

- 15 R y R^2 pueden ser, independientemente cada uno, hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido, o

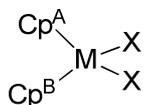
en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-bis(fenol) comprende un compuesto que tiene la estructura X:



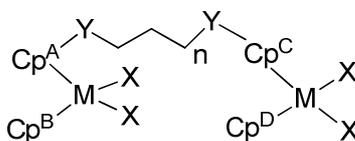
Estructura X

en donde Et_2O es opcional, o

en donde el compuesto metalocénico está representado por un compuesto que tiene la Fórmula general 1 o Fórmula 2:



Fórmula 1



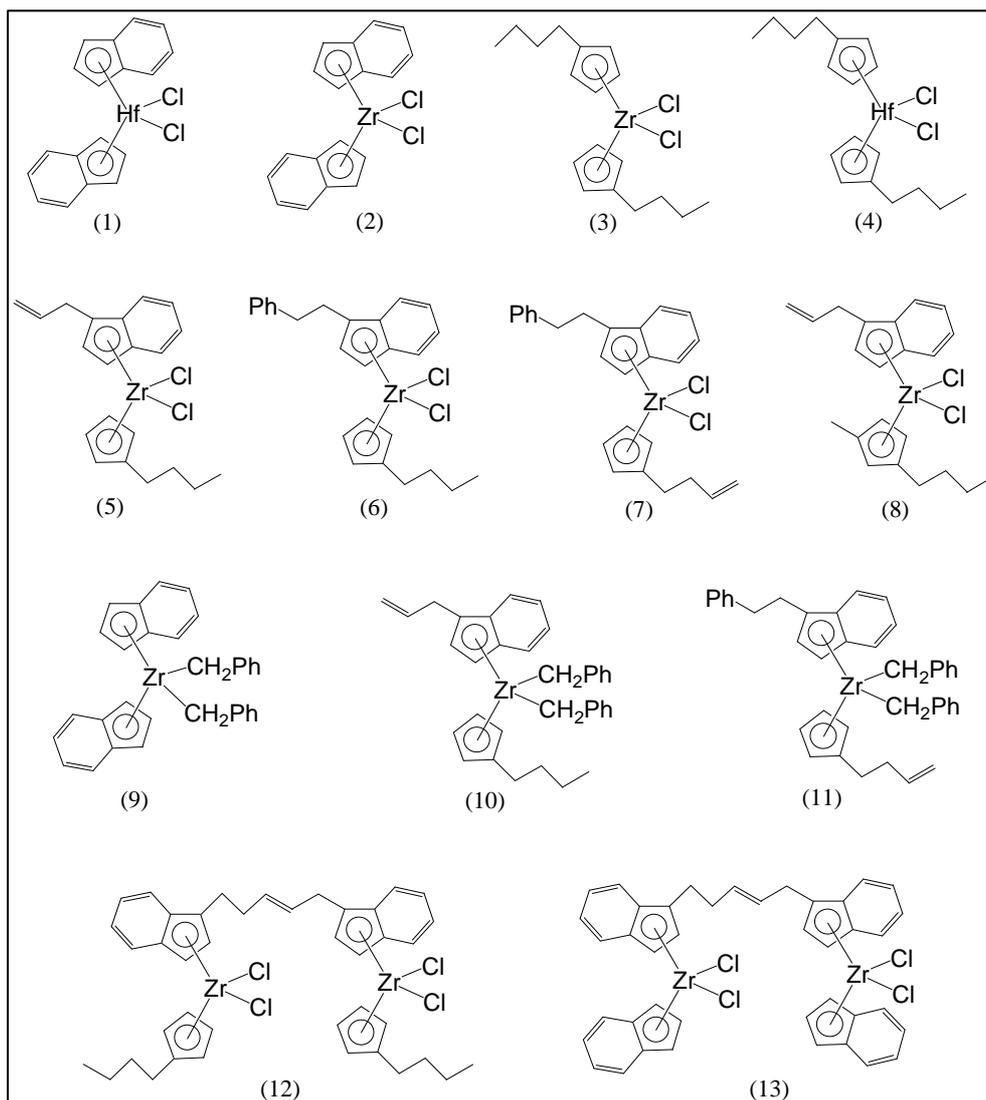
Fórmula 2

5 en donde cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, fenilo, H, BH₄, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, y SO₃R'' en donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂ o SiR₂ en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo;

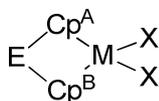
10 Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, grupo indenilo, o grupo fluorenilo y en donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

3. La composición de la reivindicación 1 en donde el compuesto metalocénico comprende al menos uno de los compuestos de Estructuras 1-13:

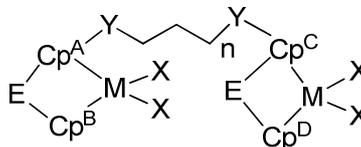
15



4. La composición de la reivindicación 1 en donde el compuesto metalocénico está representado por un compuesto que tiene la Fórmula general 3 ó la Fórmula 4:



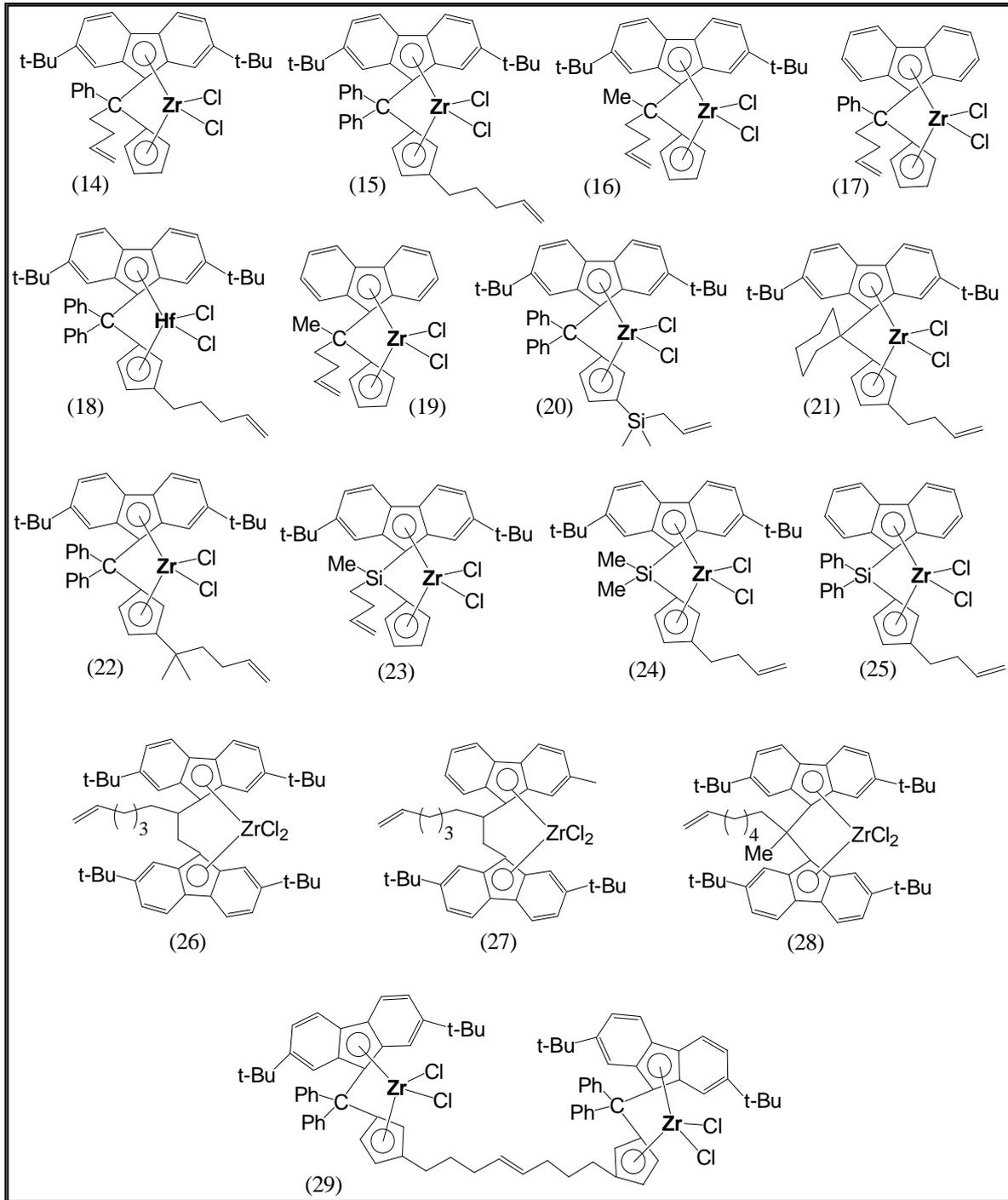
Fórmula 3



Fórmula 4

- 5 en donde M es Ti, Zr o Hf; cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, bencilo, H, BH₄, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o SO₃R'', en donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂, SiR₂, o R₂CCR₂ que puede ser lineal o cíclico y en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir, grupo indenilo, o grupo fluorenilo y en donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono. E representa un grupo puente que puede comprender (i) un resto cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, (ii) un grupo representado por la fórmula general E^AR^{3A}R^{4A}, en donde E^A es C o Si, y R^{3A} y R^{4A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, (iii) un grupo representado por la fórmula general —CR^{3B}R^{4B}—CR^{3C}R^{4C}—, en donde R^{3B}, R^{4B}, R^{3C}, y R^{4C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o (iv) un grupo representado por la fórmula general —SiR^{3D}R^{4D}—SiR^{3E}R^{4E}—, en donde R^{3D}, R^{4D}, R^{3E}, y R^{4E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y en donde al menos uno de R^{3A}, R^{3B}, R^{4A}, R^{4B}, R^{3C}, R^{4C}, R^{3D}, R^{4D}, R^{3E}, R^{4E}, o el sustituyente en Cp, Cp₁, o Cp₂, es (1) un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono o (2) un compuesto dinuclear en donde cada resto metálico tiene la misma característica estructural.

5. La composición de la reivindicación 1 en donde el compuesto metalocénico comprende al menos uno de los compuestos de Estructuras 14-29:



6. La composición de la reivindicación 1 en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-fenol y el complejo metalocénico están presentes en una cantidad de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100 basada en el peso total de la composición catalítica.
- 5
7. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un compuesto de alquil-metal.
8. La composición de la reivindicación 7, en donde el compuesto de alquil-metal comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o sus combinaciones.

9. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, preferiblemente en donde el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato aluminico, aluminofosfato, heteropoliovolframato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, un óxido mixto de los mismos, o sus combinaciones; y

5 el anión aceptor de electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-wolframato, o sus combinaciones.

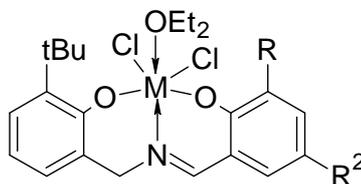
10. La composición de la reivindicación 7 en donde el alquil-metal comprende trialquil-aluminio, un haluro de alquil-aluminio, un alcóxido de alquil-aluminio, un aluminóxano, o sus combinaciones, o en donde el alquil-metal comprende metil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, dietil-magnesio, di-n-butil-magnesio, cloruro de etil-magnesio, cloruro de n-butil-magnesio, dietil-cinc, trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, tributil-aluminio, trihexil-aluminio, trioctil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, bromuro de dietil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, metilaluminóxano modificado (MMAO), n-propilaluminóxano, iso-propil-aluminóxano, n-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, iso-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, boratos, o sus combinaciones.

11. Un procedimiento de polimerización que comprende:

poner en contacto la composición catalítica de la reivindicación 7 con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico en condiciones adecuadas para la formación de un polímero; y

20 recuperar el polímero.

12. Un procedimiento de polimerización que comprende poner en contacto una composición catalítica con un monómero en condiciones adecuadas para la formación de un polímero y recuperar el polímero, en donde la composición catalítica comprende un complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato, un complejo metalocénico, un óxido sólido, y un alquil-metal opcional y en donde el complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato comprende un compuesto que tiene la Estructura XIV



Estructura XIV

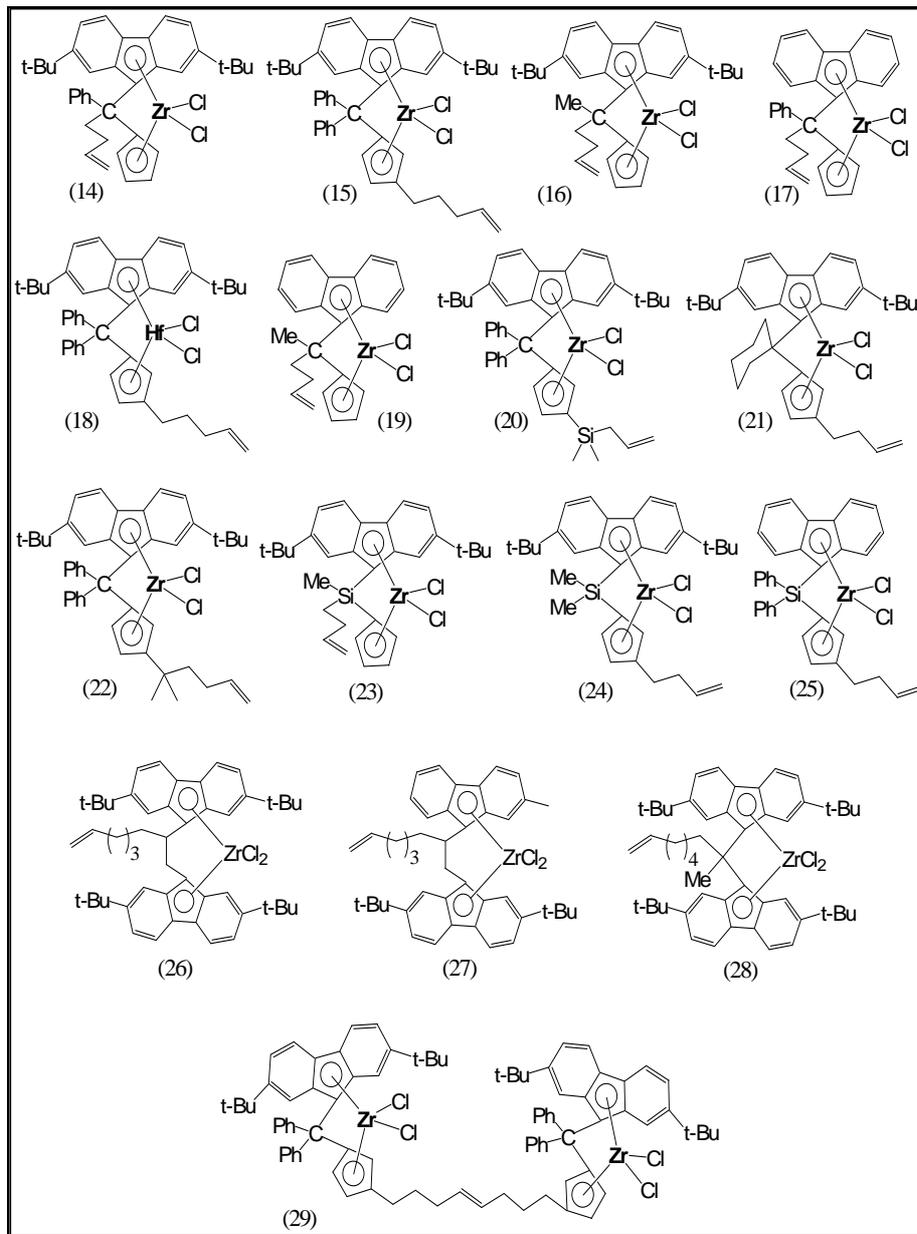
en donde M es titanio, circonio, o hafnio;

Et₂O es opcional;

R comprende un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido; y

30 R² comprende hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido.

13. El procedimiento de la reivindicación 12 en donde el compuesto metalocénico comprende al menos uno de los compuestos de Estructuras 1-13:



5 15. El procedimiento de la reivindicación 12 en donde la relación del complejo de sal metálica de un compuesto de imino-(bis)fenolato al complejo metalocénico es de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100, o en donde el monómero comprende etileno y el polímero comprende poli(etileno).

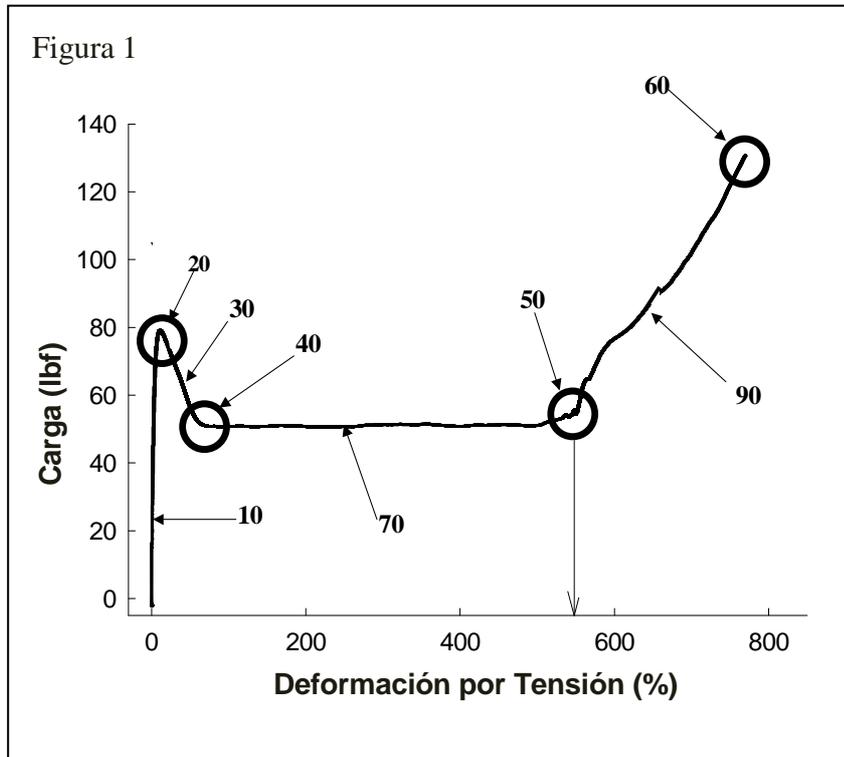


Figura 2

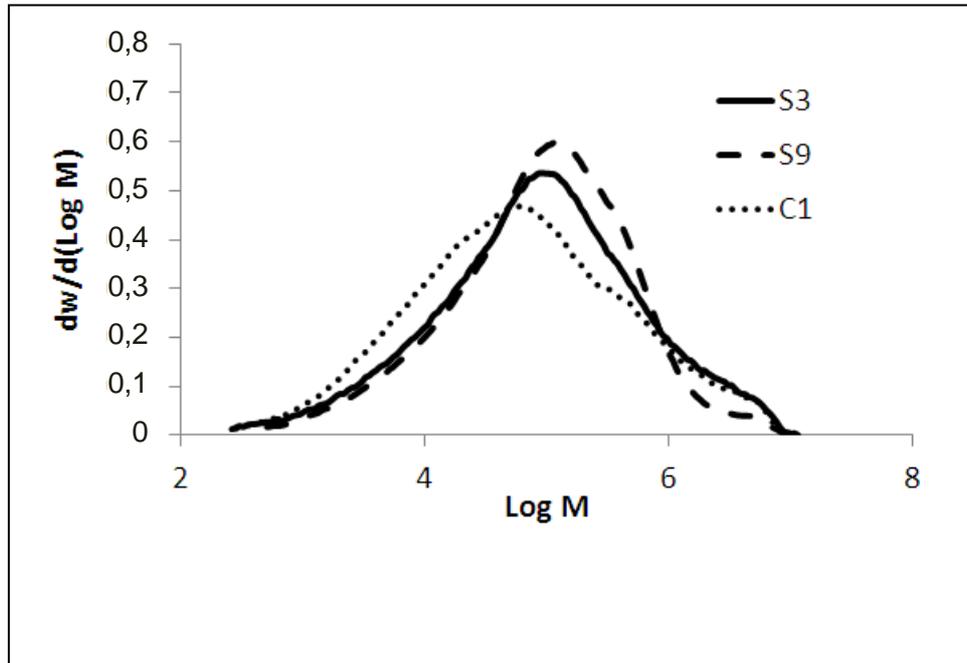


Figura 3

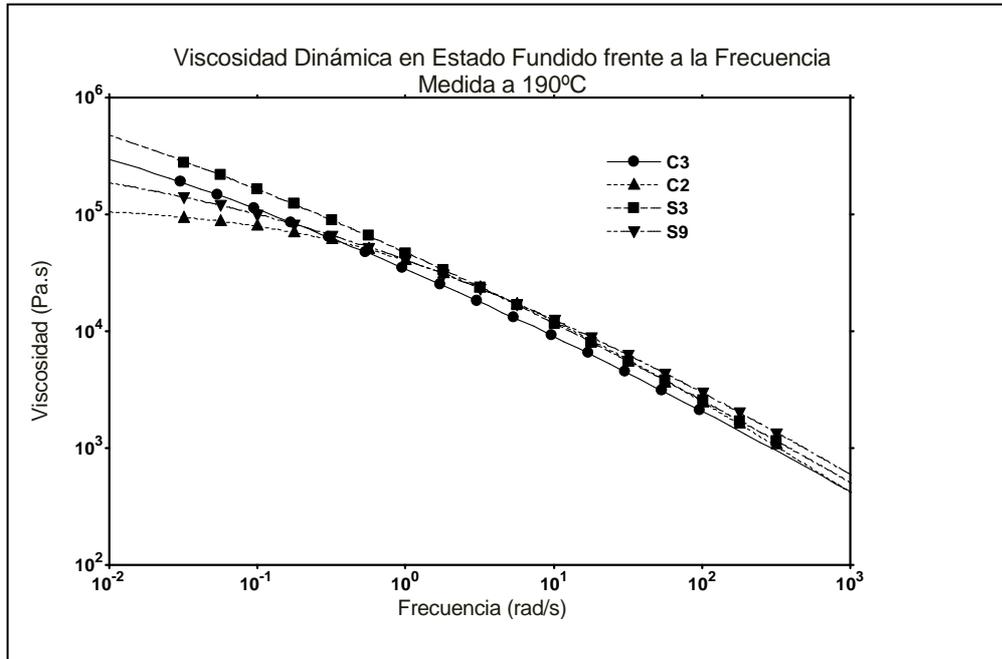


Figura 4

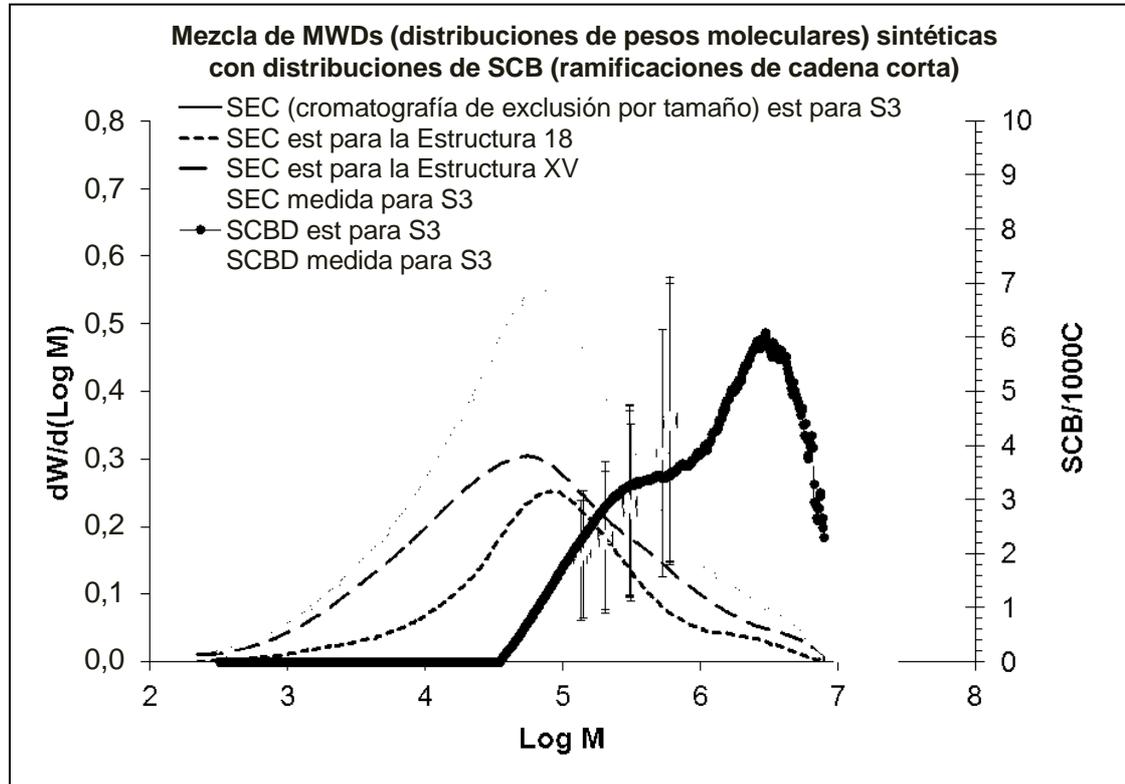


Figura 5

