

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 560**

51 Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 4/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2012** **PCT/US2012/022311**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012** **WO12103057**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2012** **E 12702706 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017** **EP 2668196**

54 Título: **Compuestos de semi-metaloceno y composiciones de catalizador**

30 Prioridad:

25.01.2011 US 201113013106

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

28.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DING, ERRUN;
MARTIN, JOEL L.;
MASINO, ALBERT P.;
YANG, QING y
YU, YOU LU**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 634 560 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

Compuestos de semi-metaloceno y composiciones de catalizador

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere, en general, al campo de la catálisis de la polimerización de olefinas, composiciones de catalizador, procedimientos para la polimerización de olefinas, y poliolefinas. Más específicamente, esta invención se refiere a compuestos de semi-metaloceno con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición, y composiciones de catalizador que emplean dichos compuestos híbridos.

Poliolefinas tales como homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) pueden ser producidas utilizando varias combinaciones de sistemas de catalizador y procesos de polimerización. Un procedimiento que puede usarse para producir dichas poliolefinas emplea un sistema de catalizador basado en cromo. Las resinas de HDPE y LLDPE producidas utilizando un sistema de catalizador basado en cromo tienen, en general, una amplia distribución de pesos moleculares. Por ejemplo, no son raras las resinas que tienen un índice de polidispersidad (PDI, o Mw/Mn) mayor que 6. Las resinas de poliolefina producidas utilizando un catalizador de cromo pueden tener también un bajo nivel de ramificación de la cadena larga. Esta combinación de propiedades es difícil de duplicar con otros sistemas de catalizador comercialmente viables. Los catalizadores de metaloceno, por ejemplo, en general, pueden producir poliolefinas con una distribución de pesos moleculares mucho más estrecha y tienen también una demasiado pequeña, o demasiado grande, ramificación de la cadena larga. Del mismo modo, los sistemas de catalizador del tipo Ziegler pueden producir resinas de poliolefina que tienen, normalmente, una distribución de peso molecular mucho más estrecha y no tienen, sustancialmente, ramificación de la cadena larga. Las resinas de poliolefina producidas utilizando un catalizador de tipo Ballard pueden tener, en general, un peso molecular demasiado alto, una distribución de peso molecular demasiado ancha, y contener demasiada ramificación de la cadena larga.

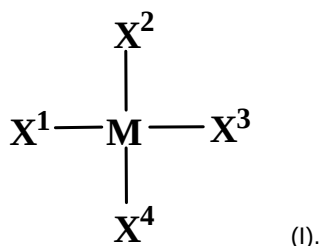
Sería beneficioso tener un sistema de catalizador sin cromo que podría producir un polímero de olefina que tiene la combinación deseada de una distribución relativamente ancha de peso molecular y un nivel relativamente bajo de la ramificación de la cadena larga. En consecuencia, la presente invención se dirige a este fin.

Sumario de la invención

Este sumario se proporciona para introducir una selección de conceptos en una forma simplificada que se describen además más adelante en la descripción detallada. Este sumario no pretende identificar características necesarias o fundamentales del objeto reivindicado. Ni tampoco este sumario pretende ser usado para limitar el alcance del objeto reivindicado.

La presente invención se refiere, en general, a nuevas composiciones de catalizador, procedimientos para preparar composiciones de catalizador, procedimientos para utilizar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas de polímeros producidas utilizando dichas composiciones de catalizador, y artículos producidos que utilizan estas resinas de polímeros. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de semi-metaloceno con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición, y composiciones de catalizador que emplean dichos compuestos de metaloceno híbridos. Las composiciones de catalizador de la presente invención que contienen estos compuestos de metaloceno híbridos pueden usarse para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros basados en etileno.

Lo divulgado y descrito en el presente documento son nuevos compuestos de metaloceno híbridos que tienen un resto metaloceno y un ligando que contiene un heteroátomo. Según un aspecto de la presente invención, estos compuestos de metaloceno híbridos sin puentes pueden tener la fórmula:

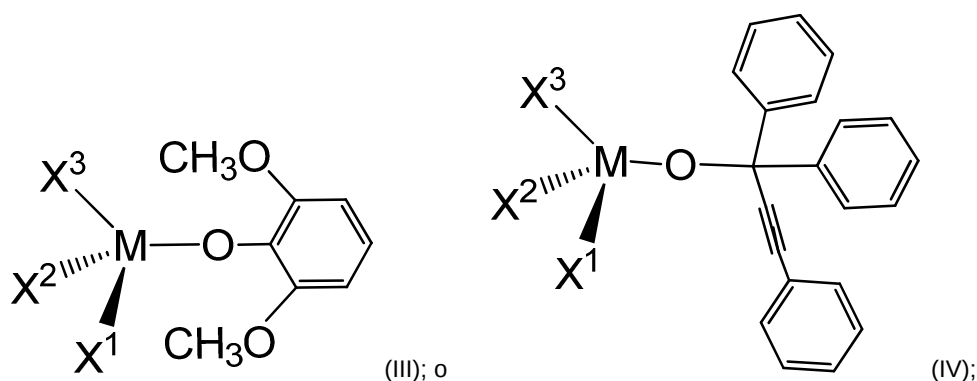


En la fórmula (I), M puede ser Zr, Hf o Ti. X¹ y X² puede ser, independientemente, un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; X³ puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente en el X³ son, independientemente, un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y X⁴ puede ser -O-R^A, -O-Si-R^B₃ u -O-C-R^B₃; R^A puede ser un grupo arilo

sustituido con un primer grupo alcoxi y un segundo sustituyente seleccionado de un grupo alquilo, cicloalquilo o segundo alcoxi, en donde cualquiera de los sustituyentes adicionales en R^A son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi. Cada R^B puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

Las composiciones de catalizador que contienen estos compuestos de metaloceno híbridos sin puentes son también proporcionados por la presente invención. En un aspecto, se describe una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno híbrido y un activador. Esta composición de catalizador puede comprender además un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el activador puede comprender un activador-soporte mientras que en otros aspectos, el activador puede comprender un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

Según ciertos aspectos de la invención, se divulgan y describen nuevos compuestos de metaloceno híbridos y composiciones de catalizador que comprenden estos compuestos de metaloceno híbridos y un activador. Por ejemplo, estos compuestos de metaloceno híbridos pueden tener una de las siguientes fórmulas:



En la fórmula (III) y en la fórmula (IV), cada M puede ser, independientemente, Zr, Hf o Ti; cada X^1 y X^2 puede ser, independientemente, un haluro o un grupo alifático, aromático, o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos; y cada X^3 puede ser, independientemente, un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente en X^3 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

Las composiciones de catalizador que contienen un compuesto de metaloceno híbrido que tienen fórmula (III) o fórmula (IV) pueden comprender además un compuesto de organoaluminio, y el activador puede comprender un activador-soporte un compuesto aluminoxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla, también, procesos de polimerización de olefinas. Dichos procesos pueden comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. En general, la composición del catalizador empleado puede comprender cualquiera de los compuestos de metaloceno híbridos descritos en el presente documento y cualquiera de los activadores descritos en el presente documento. Además, los compuestos de organoaluminio también se pueden utilizar en los procesos de polimerización.

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que da como resultado homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., pueden usarse para producir diversos artículos de fabricación.

Breve descripción de las figuras

La **FIG. 1** presenta las estructuras y abreviaturas para ciertos compuestos de metaloceno híbridos o de semi-metaloceno comentados en el presente documento.

La **FIG. 2** presenta un registro de $^1\text{H-NMR}$ del producto MET-H del Ejemplo 2.

La **FIG. 3** presenta un registro de $^1\text{H-NMR}$ del producto MET-J del Ejemplo 4.

La **FIG. 4** presenta un registro de $^1\text{H-NMR}$ del producto MET-K del Ejemplo 5.

La **FIG. 5** presenta un registro de las distribuciones de pesos moleculares del polímero del Ejemplo 14 y de un polímero comparativo producido utilizando un sistema de catalizador de metaloceno patrón.

La **FIG. 6** presenta un registro de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los Ejemplos 20 y 22.

La **FIG. 7** presenta un registro de la distribución de peso molecular del polímero del Ejemplo 47.

- 5 La **FIG. 8** presenta un registro del radio de giro frente al logaritmo del peso molecular de un patrón lineal y los polímeros de los Ejemplos 34 y 56, con datos de SEC-MALS.

Definiciones

- 10 Para definir más claramente los términos usados en el presente documento, se proporcionan las definiciones siguientes. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado en el presente documento por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionados en el presente documento, prevalece la definición o uso proporcionados en el presente documento.

- 15 El término "polímero" se usa en el presente documento genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y así sucesivamente, de olefinas. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y de un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y de dos comonómeros de olefinas. En consecuencia, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y comonómero o comonómeros de olefinas descritos en el presente documento. De forma similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede ser derivado de etileno y de un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y comonómero eran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante sería categorizado como un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

- 30 El término "co-catalizador" se usa, en general, en el presente documento para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición de catalizador. Además, "co-catalizador" puede referirse a otros componentes de una composición de catalizador que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, como se describe en el presente documento, cuando se usan además de un activador-soporte. El término "co-catalizador" se usa sin considerar la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual el compuesto puede funcionar.
- 35 En un aspecto de esta invención, el término "co-catalizador" puede usarse para distinguir ese componente de la composición del catalizador del compuesto o compuestos de metaloceno híbrido.

- Las expresiones "óxido sólido tratado químicamente", "activador-soporte", "compuesto de óxido sólido tratado", y similares, se usan en el presente documento para indicar un óxido sólido, inorgánico, de una porosidad relativamente elevada, que puede exhibir un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente que retira electrones, normalmente un anión, y que se calcina. El componente que retira electrones es normalmente un compuesto fuente de anión que retira electrones. Así, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión que retira electrones. Normalmente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El término "soporte" y la expresión "activador-soporte" no se usan para suponer que estos componentes son inertes, y tales componentes no deben ser interpretados como un componente inerte de la composición del catalizador. El activador-soporte de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. El término "activador", como se usa en el presente documento, se refiere, en general, a una sustancia que es capaz de transformar un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o transformar un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (p. ej., un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno ya no comprende un ligando de este tipo, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa sin considerar el mecanismo real de la activación. Activadores ilustrativos incluyen activadores-soportes, aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, y los compuestos iónicos ionizantes se denominan, en general, activadores si se usan en una composición de catalizador en la que no esté presente un activador-soporte. Si la composición del catalizador contiene un activador-soporte después el aluminóxano, organoboro u organoborato, y materiales iónicos ionizantes se denominan normalmente co-catalizadores.

- 60 El término "compuesto fluoroorganoboro" se usa en el presente documento con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . La expresión "compuesto fluoroorganoborato" tiene también su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto fluoroorganoboro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se denominan, en general, y colectivamente, "compuestos organoboro u organoborato".

- 65 La expresión "metaloceno híbrido", como se usa en el presente documento, describe un compuesto semi-

metaloceno sin puentes con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición. Los metallocenos híbridos de esta invención contienen un resto de tipo η^3 a η^5 -ciclopentadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares, que incluyen derivados, parcialmente saturados o sustituidos, o análogos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes 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, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturados, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado, y similares. En algunos contextos, el metalloceno híbrido puede denominarse simplemente "catalizador", casi de la misma forma que el término "co-catalizador" se puede usar en el presente documento para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio.

Las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, no dependen del producto o composición real resultante del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema del catalizador reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador, el compuesto o compuestos de metalloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla de precontacto, o el activador (p. ej., activador-soporte), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto o productos puede resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales, y esto incluye sistemas o composiciones de catalizador tanto heterogéneos como homogéneos.

La expresión "producto de contacto" se usa en el presente documento para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera, y para cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por combinación o mezcla. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en el presente documento. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse por cualquier procedimiento adecuado. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De forma similar, el término "contactar" se usa en el presente documento para referirse a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, reaccionar, tratar o, si no, poner en contacto de alguna otra manera.

El término mezcla "precontactada" se usa en el presente documento para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que son contactados durante un primer período de tiempo antes de que la primera mezcla sea usada para formar una "postcontactada" o segunda mezcla de componentes de catalizador que son contactados durante un segundo período de tiempo. Normalmente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuesto de metalloceno (uno o más de uno), monómero (o monómeros) de olefina, y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un activador-soporte o activadores-soportes y un compuesto opcional adicional de organoaluminio. Así, el precontactado describe componentes que se usan para contactar entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla postcontactada. En consecuencia, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible para el compuesto precontactado de organoaluminio, una vez se pone en contacto con el compuesto de metalloceno y el monómero de olefina, que haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico diferente, formulación, o estructura un partir del diferente compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio precontactado se describe comprendiendo un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

Además, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuesto (o compuestos) de metalloceno y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con un activador-soporte o activadores-soportes. Esta mezcla precontactada puede también describir una mezcla de compuesto o compuestos de metalloceno, monómero o monómeros de olefina, y activador-soporte (o activadores-soportes), antes de que esta mezcla sea puesta en contacto con un compuesto (o compuestos) de co-catalizador de organoaluminio.

De forma similar, el término mezcla "postcontactada" se usa en el presente documento para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que son puestos en contacto durante un segundo período de tiempo, y un constituyente del cual es el "precontactado" o primera mezcla de componentes de catalizador que eran puestos en contacto durante un primer período de tiempo. Normalmente, el término mezcla "postcontactada" se usa en el presente documento para describir la mezcla de compuesto (o compuestos) de metalloceno, monómero (o monómeros) de olefina, compuesto (o compuestos) de organoaluminio, y activador-soporte (o activadores-soportes) formado de poner en contacto la mezcla precontactada de una parte de estos componentes con cualquiera de los componentes adicionales añadidos para reconstituir la mezcla postcontactada. A menudo, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para reconstituir la mezcla postcontactada puede ser un óxido sólido tratado químicamente (uno o más de uno), y

opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es igual o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en el presente documento. En consecuencia, esta invención puede distinguir también ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

Aunque cualquiera de los procedimientos, dispositivos y materiales similar o equivalente a los descritos en el presente documento puede usarse en la práctica o prueba de la invención, en el presente documento se describen los procedimientos, dispositivos y materiales típicos.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en el presente documento se incorporan en el presente documento por referencia con el fin de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podrían usarse junto con la invención actualmente descrita. Las publicaciones comentadas a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en el presente documento se va a interpretar como una admisión de que los autores de la invención no estén autorizados para prefechar tal descripción en virtud de la invención previa.

Para cualquier compuesto particular descrito en el presente documento, cualquier estructura general o específica presentada abarca también todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. De forma similar, a menos que se indique lo contrario, la estructura general o específica abarca también todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en formas enantiómeras o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como reconocería un experto artesano.

El término "hidrocarbilo" se usa en el presente documento para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye los derivados de los mismos, sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, y/o sustituidos con heteroátomos.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de números enteros, un intervalo de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de pesos moleculares, un intervalo de temperaturas, y así sucesivamente. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, el propósito de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada posible número que un intervalo de este tipo pueda abarcar razonablemente, incluidos los puntos extremos del intervalo así como cualquiera de los subintervalos y combinaciones de subintervalos abarcados en él. Por ejemplo, cuando los Solicitantes describen o reivindican un resto químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, el propósito de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente todos los posibles números que un intervalo de este tipo pueda abarcar, consistente con la descripción en el presente documento. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o en lenguaje alternativo un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo hidrocarbilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8), y que incluyen también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y uno C_{12} a C_{16}).

De forma similar, otro ejemplo representativo se indica para la relación de Mw/Mn proporcionada en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20, los Solicitantes pretenden citar que Mw/Mn puede ser aproximadamente 3, aproximadamente 4, aproximadamente 5, aproximadamente 6, aproximadamente 7, aproximadamente 8, aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14, aproximadamente 15, aproximadamente 16, aproximadamente 17, aproximadamente 18, aproximadamente 19 o aproximadamente 20. Además, la relación Mw/Mn puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 (por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15), y esto incluye también cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 3 y aproximadamente 20 (por ejemplo, Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 13). Del mismo modo, los otros intervalos descritos en el presente documento deberían ser interpretados de una manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho a la condición de descartar o excluir cualquier miembro individual de cualquier grupo de este tipo, incluido cualquiera de los subintervalos o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que pueda ser reivindicado según un intervalo o de cualquier manera similar, si por cualquier razón los Solicitantes optan por reivindicar menos que la medida completa de la descripción, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia de la que los Solicitantes puede que no sean conscientes en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho a la condición de descartar o excluir cualquiera de los sustituyentes individuales, análogos, compuestos, ligandos, estructuras, o grupos de los mismos, o cualquiera de los miembros de un grupo reivindicado, si por alguna razón los Solicitantes optan por reivindicar menos que la medida completa de la divulgación, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia de la que los Solicitantes puede que no

sean conscientes en el momento de la presentación de la solicitud.

Los términos "un", "una", "el", y "la", etc., pretenden incluir alternativas plurales, p. ej., al menos una, a no ser que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de "un activador-soporte" o "un compuesto de metaloceno híbrido" pretende abarcar un activador-soporte, o mezclas o combinaciones de más de uno, o un compuesto de metaloceno híbrido, respectivamente.

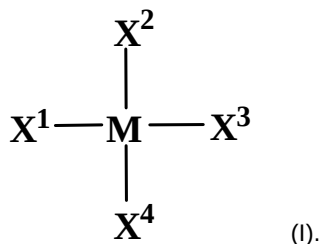
Aunque las composiciones y procedimientos se describen en términos de "comprender" diversos componentes o etapas, las composiciones y procedimientos pueden también "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede comprender; o alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; (i) un compuesto de metaloceno híbrido y (ii) un activador.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere, en general, a nuevas composiciones de catalizador, procedimientos para preparar composiciones de catalizador, procedimientos para utilizar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas, las resinas de polímeros producidas utilizando dichas composiciones de catalizador, y los artículos producidos utilizando estas resinas de polímeros. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de semi-metaloceno con un ligando que contiene un heteroátomo enlazado al metal de transición, y composiciones de catalizador que emplean dichos compuestos de metaloceno híbridos.

Compuestos de metaloceno híbridos

La presente invención describe compuestos de metaloceno híbridos que tienen un resto de metaloceno y un ligando que contiene un heteroátomo, y procedimientos de elaboración de estos compuestos. Por comodidad, estos compuestos se denominarán en el presente documento compuestos de metaloceno híbridos. En un aspecto de esta invención, el compuesto de metaloceno híbrido sin puentes pueden tener la fórmula:



en donde:

M puede ser Zr, Hf o Ti;

X¹ y X² puede ser, independientemente, un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X³ puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, en donde cualquiera de los sustituyentes en el X³ puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X⁴ pueden ser -O-R^A, -O-Si-R^B₃ u -O-C-R^B₃;

en donde:

R^A puede ser un grupo arilo sustituido con un primer grupo alcoxi y un segundo sustituyente seleccionado de un grupo alquilo, cicloalquilo o segundo grupo alcoxi, en donde cualquiera de los sustituyentes adicionales en R^A puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi; y

cada R^B puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

A menos que se especifique lo contrario, la fórmula (I) anterior, cualquier otra fórmula estructural descrita en el presente documento, y cualquier especie o compuesto de metaloceno híbrido descrito en el presente documento no están diseñados para mostrar la estereoquímica o posicionamiento isomérico de los diferentes restos (p. ej., estas fórmulas no se pretende que visualicen isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque tales compuestos son contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

El metal en la fórmula (I), M, puede ser Zr, Hf o Ti. En un aspecto de la presente invención, M puede ser bien Zr o bien Ti, mientras que en otro aspecto, M puede ser Ti.

En la fórmula (I), X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, un haluro, tal como un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo. Como se usa en el presente documento, un grupo alifático incluye grupos alquilo y alquenilo lineales o ramificados. En general, el grupo alifático puede contener de 1 a 20 átomos de carbono. A menos que se especifique lo contrario, grupos alquilo y alquenilo descritos en el presente documento pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos dentro de esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propilo pretende incluir n-propilo e iso-propilo, mientras que el término butilo pretende incluir n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, y así sucesivamente. Por ejemplo, ejemplos no limitantes de isómeros de octilo pueden incluir 2-etil-hexilo y neo-octilo. Ejemplos de grupos alquilo adecuados que pueden ser empleados en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, y similares. Ejemplos de grupos alquenilo dentro del alcance de la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo y similares.

Grupos aromáticos y combinaciones con grupos alifáticos incluyen grupos arilo y arilalquilo, y estos pueden incluir, pero no se limitan a, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con fenilo, alquilo sustituido con naftilo, y similares. En general, dichos grupos y combinaciones de grupos pueden contener menos de 20 átomos de carbono. Por consiguiente, ejemplos no limitantes de restos de este tipo que pueden usarse en la presente invención pueden incluir fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, y similares. Los grupos cíclicos pueden incluir restos cicloalquilo y cicloalquenilo y los restos de este tipo pueden incluir, pero no se limitan a, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, y similares. Un ejemplo de una combinación que incluye un grupo cíclico es un grupo ciclohexilfenilo. A menos que se especifique lo contrario, cualquier resto aromático o cíclico sustituido usado en el presente documento pretende incluir todos los regioisómeros; por ejemplo, el término tolilo pretende incluir cualquier posible posición del sustituyente, es decir, orto, meta o para.

En un aspecto de la presente invención, X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, un grupo alifático, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. Todavía en otro aspecto, bien X^1 o X^2 , o ambos, pueden ser trimetilsililmetilo. Aún en otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. En otro aspecto de la presente invención, X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, un grupo aromático, sustituido o no sustituido, que tenga, por ejemplo, hasta 20 átomos de carbono.

En un aspecto diferente, ambos X^1 y X^2 pueden ser átomos de cloro. En otros aspectos de esta invención, X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, fenilo, naftilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo o ciclohexilfenilo. Todavía, en otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, metilo, fenilo, bencilo, o un haluro. Además, en otro aspecto de la presente invención, X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, metilo, fenilo, bencilo, o un átomo de cloro.

En la fórmula (I), X^3 puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido. En un aspecto de la presente invención, X^3 puede ser un grupo ciclopentadienilo, sustituido o no sustituido. En otro aspecto, X^3 puede ser un grupo indenilo, sustituido o no sustituido.

X^3 puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, no sustituido. Alternativamente, X^3 puede tener uno o más sustituyentes. Cualquier sustituyente en X^3 puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos. Se incluye el hidrógeno, por lo tanto, la idea de un indenilo sustituido y un fluorenilo sustituido puede incluir parcialmente indenilos y fluorenilos saturados que incluyen, pero no se limitan a, tetrahidroindenilos, tetrahydrofluorenilos y octahydrofluorenilos. Ejemplos de alifáticos que pueden ser empleados en la presente invención pueden incluir alquilos y alquenilos, cuyos ejemplos pueden incluir, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo, y similares. Presentar grupos aromáticos y combinaciones con grupos alifáticos, como se ha comentado anteriormente, puede incluir fenilo, tolilo, bencilo, y similares. En el presente documento se contemplan también sustituyentes cíclicos, y también se proporcionan ejemplos no limitantes, que incluyen restos tales como ciclopentilo y ciclohexilo.

En un aspecto de esta invención, cada sustituyente en X^3 puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo. En otro aspecto, los sustituyentes en X^3 pueden ser, independientemente, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, o un átomo de hidrógeno.

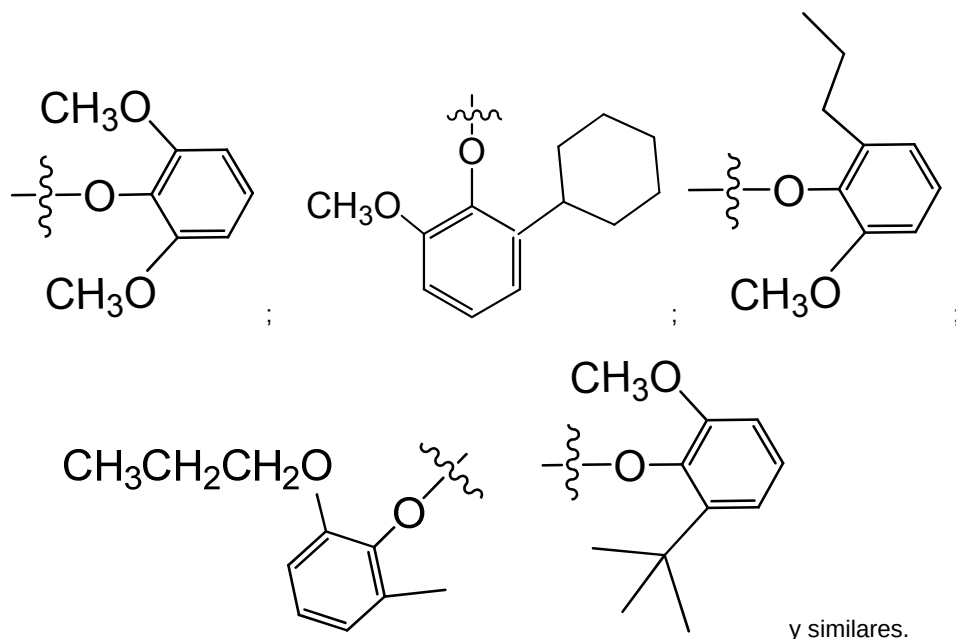
X^4 en la fórmula (I) puede ser $-O-R^A$, $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$. Según un aspecto de la presente invención, X^4 puede ser $-O-R^A$. R^A puede ser un grupo arilo sustituido con un primer grupo alcoxi y un segundo sustituyente seleccionado

de un alquilo, cicloalquilo, o segundo grupo alcoxi. R^A puede ser un grupo arilo sustituido con un primer grupo alcoxi, y el primer grupo alcoxi puede tener de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 12 átomos de carbono, o de 1 a 8 átomos de carbono. Grupos alcoxi representativos pueden incluir, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi, y similares. Así, el primer grupo alcoxi en R^A puede ser, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

R^A puede ser sustituido con un segundo sustituyente seleccionado de un alquilo, cicloalquilo, o un segundo grupo alcoxi. El grupo alquilo, el grupo cicloalquilo y el segundo grupo alcoxi pueden ser cualquier grupo alquilo, grupo cicloalquilo y grupo alcoxi descritos en el presente documento. En un aspecto, el segundo sustituyente en R^A puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo o un grupo t-butilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; o alternativamente, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

En un aspecto de esta invención, R^A puede ser un grupo arilo disustituido, y en un aspecto adicional, R^A puede ser un grupo arilo 2,6-disustituido. En otros aspectos, R^A puede ser sustituido adicionalmente con sustituyentes adicionales; en general, tales sustituyentes adicionales pueden ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi.

En ciertos aspectos, X^4 puede ser $-O-R^A$. Ejemplos no limitantes de X^4 , en estos aspectos de la invención, pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes restos:



y similares.

Según otros aspectos de la invención, X^4 en la fórmula (I) puede ser $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$; o alternativamente, X^4 puede ser $-O-Si-R^B_3$; o alternativamente, X^4 puede ser $-O-C-R^B_3$. Cada R^B puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos. Cada R^B , por lo tanto, pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de grupos alifáticos, aromáticos o cíclicos, o combinaciones de los mismos, que se pueden emplear como R^B , independientemente, pueden incluir, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, tolilo, xililo, metil-bencilo, 1-etenil-2-fenilo, 1-etenil-2-fenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y similares.

En un aspecto, X^4 en la fórmula (I) puede ser $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$, y cada R^B puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etenil-2-fenilo, o un grupo 1-etenil-2-fenilo. En otro aspecto, cada R^B puede ser, independientemente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etenil-2-fenilo o un grupo 1-etenil-2-fenilo; Aún, en otro aspecto, cada R^B puede ser, independientemente, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etenil-2-fenilo, o un grupo 1-etenil-2-fenilo. Además, en un aspecto concreto de esta invención, X^4 en la fórmula (I) puede ser $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$, y cada R^B puede ser, independientemente, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etenil-2-fenilo o un grupo 1-etenil-2-fenilo.

En la fórmula (I), se describen grupos alifáticos, aromáticos o cíclicos, sustituidos, y combinaciones de los mismos. Los grupos de este tipo descritos en el presente documento pretenden incluir análogos sustituidos con sustituciones en cualquier posición en estos grupos que son conformes con las reglas normales de la valencia química. Así, se contemplan los grupos sustituidos con uno o más de un sustituyente.

Los sustituyentes de este tipo, si están presentes, pueden seleccionarse independientemente de un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, teniendo cualquiera de los cuales de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; mientras estos grupos no terminan la actividad de la composición del catalizador. Ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes grupos.

Ejemplos de sustituyentes haluro, en cada aparición, puede incluir fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

En cada aparición, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alkoxi o ariloxi ($-\text{OR}^{\text{X}}$), $-\text{OSiR}^{\text{X}}_3$, $-\text{OPR}^{\text{X}}_2$, $-\text{OAlR}^{\text{X}}_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{X} en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alkoxi o grupos ariloxi ($-\text{OR}^{\text{X}}$) pueden incluir, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

En cada aparición, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales pueden incluir, pero no se limitan a, $-\text{SR}^{\text{X}}$ y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{X} en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que pueden incluir, pero no se limitan a, $-\text{NR}^{\text{X}}$ y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{X} en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que pueden incluir, pero no se limitan a, $-\text{PR}^{\text{X}}_2$, $-\text{P}(\text{OR}^{\text{X}})_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{X} en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que pueden incluir, pero no se limitan a, $-\text{AsR}^{\text{X}}_2$, $-\text{As}(\text{OR}^{\text{X}})_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{X} en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos de carbono son grupos que contienen carbonos, que pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquilhaluro que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, $-\text{C}(\text{NR}^{\text{X}})\text{H}$, $-\text{C}(\text{NR}^{\text{X}})\text{R}^{\text{X}}$, $-\text{C}(\text{NR}^{\text{X}})\text{OR}^{\text{X}}$, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en donde R^{X} en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos de silicio son grupos que contienen silicio, que pueden incluir, pero no se limitan a, grupos sililo tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos siloxi, y similares, que en cada aparición pueden tener de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, sustituyentes de grupo silicio pueden incluir grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

En cada aparición, los grupos de germanio son grupos que contienen germanio, que pueden incluir, pero no se limitan a, grupos germilo tales como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo, grupos germiloxi y similares, que en cada aparición pueden tener de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos de estaño son grupos que contienen estaño, que pueden incluir, pero no se limitan a, grupos estannilo tales como grupos alquilestannilo, grupos arilestannilo, grupos arilalquilestannilo, grupos estannoxi (o "estanniloxi"), y similares, que en cada aparición pueden tener de 1 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos de estaño pueden incluir, pero no se limitan a, grupos estannoxi.

En cada aparición, los grupos de plomo son grupos que contienen plomo, que pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquilplomo, grupos arilplomo, grupos arilalquilplomo, y similares, que en cada aparición, pueden tener de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos de boro son grupos que contienen boro, que pueden incluir, pero no se limitan a, $-BR^X_2$, $-BX_2$, $-BR^X X$, y similares, en donde X puede ser un grupo monoaniónico tal como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R^X en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En cada aparición, los grupos de aluminio son grupos que contienen aluminio, que pueden incluir, pero no se limitan a, $-AlR^X$, $-AlX_2$, $-AlR^X X$, en donde X puede ser un grupo monoaniónico tal como hidruro, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde R^X en cada aparición pueden ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

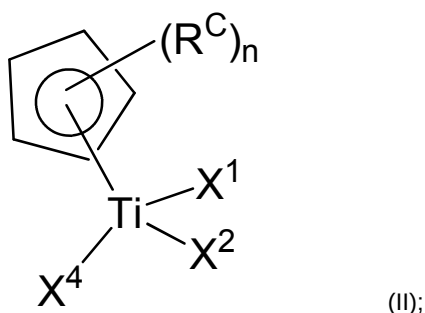
Ejemplos de grupos inorgánicos que pueden usarse como sustituyentes, en cada aparición pueden incluir, pero no se limitan a, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-AsX_2$, $-PX_2$, y similares, en donde X pueden ser un grupo monoaniónico tal como hidruro, amida, alcóxido, tiolato de alquilo, y similares, y en donde cualquier alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o grupo aralquilo sustituido o sustituyente en estos ligandos pueden tener de 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos organometálicos que pueden usarse como sustituyentes, en cada aparición, pueden incluir, pero no se limitan a, grupos de organoboro, grupos de organoaluminio, grupos de organogalio, grupos de organosilicio, grupos de organogermanio, grupos de organoestaño, grupos de organoplomo, grupos de organometales de transición, y similares, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

Según un aspecto de la presente invención, M puede ser Zr o Ti en la fórmula (I), y X^1 y X^2 puede ser, independientemente, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, o un haluro. En este aspecto, X^3 puede ser un grupo ciclopentadienilo, sustituido o no sustituido, y X^4 puede ser $-O-R^A$. En estos y otros aspectos, R^A pueden ser un grupo arilo disustituido (p. ej., un grupo arilo 2,6-disustituido), del que un sustituyente puede ser un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi, o un grupo butoxi; y el otro sustituyente del cual puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

Según otro aspecto, M puede ser Zr o Ti en la fórmula (I), y X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un haluro. En este aspecto, X^3 puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, y X^4 puede ser $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$. En estos y otros aspectos, cada R^B pueden ser, independientemente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etnil-2-fenilo o un grupo 1-etnil-2-fenilo; alternativamente, cada R^B puede ser, independientemente, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etnil-2-fenilo o un grupo 1-etnil-2-fenilo.

Según otro aspecto, compuestos de metalloceno híbridos descritos en el presente documento pueden tener la fórmula:



en donde:

X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un haluro;

cada R^C puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo o un grupo hexilo;

n puede ser un número entero de 0 a 5, incluidos;

X^4 puede ser $-O-R^A$, $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$;

en donde:

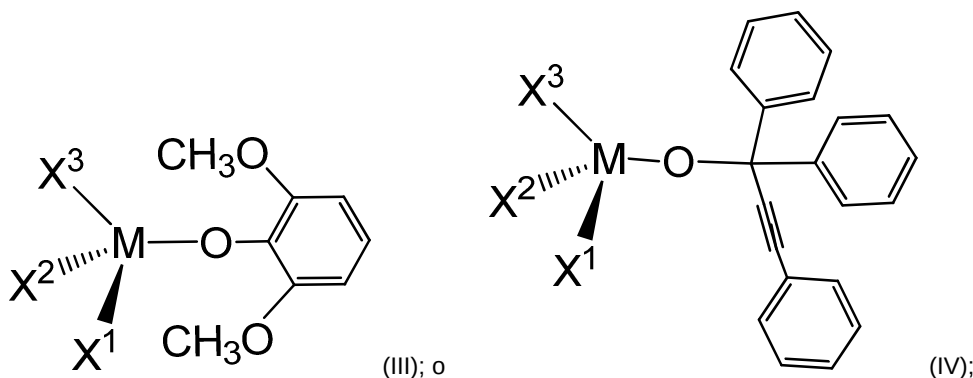
R^A puede ser un grupo arilo 2,6-disustituido, en donde el sustituyente en la posición 2 puede ser un grupo metoxi, un

grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi, y el sustituyente en la posición 6 puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi; y

- 5 cada R^B puede ser, independientemente, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo toliilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etnil-2-fenilo o un grupo 1-etnil-2-fenilo.

Aún, según otro aspecto, los compuestos de metaloceno híbridos descritos en el presente documento pueden tener la fórmula:

10



en donde:

- 15 cada M puede ser, independientemente, Zr, Hf o Ti;

cada X^1 y X^2 puede ser, independientemente, un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

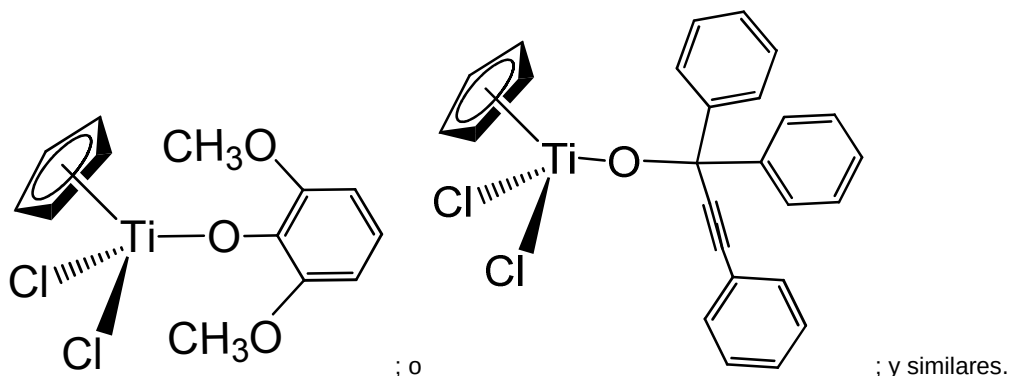
- 20 cada X^3 puede ser, independientemente, un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, en donde cualquiera de los sustituyentes en X^3 puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

- 25 En aspectos particulares contemplados en el presente documento, M en las fórmulas (III) y (IV) puede ser bien Zr o Ti, o alternativamente, M puede ser Ti. Cada X^1 y X^2 puede ser, independientemente, cualquier haluro o cualquier grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o combinación de los grupos, descritos en el presente documento. Por ejemplo, cada X^1 y X^2 pueden ser, independientemente, un grupo metilo, un grupo bencilo, un grupo toliilo o un grupo xililo. Además, cada X^3 puede ser, independientemente, un grupo indenilo, sustituido o no sustituido, o, alternativamente, cada X^3 puede ser, independientemente, un grupo ciclopentadienilo, sustituido o no sustituido.

- 30 En algunos aspectos, X^3 puede ser no sustituido (p. ej., un grupo ciclopentadienilo, no sustituido), mientras que en otros aspectos, X^3 pueden tener uno o más sustituyentes. Cualquiera de los sustituyentes en X^3 puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno o cualquier grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o combinación de los grupos, descritos en el presente documento. Como ejemplo, cada sustituyente en cada X^3 puede ser, independientemente, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo.

35

Ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno híbridos de la presente invención puede incluir los siguientes compuestos:



40

Se contempla que otros compuestos de metalloceno híbridos son adecuados para usar en la presente invención, por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies de metalloceno híbrido proporcionadas anteriormente.

También se proporcionan los procedimientos de elaborar compuestos de metalloceno híbridos de la presente invención. Además de los procedimientos empleados en los Ejemplos que siguen, los procedimientos adecuados pueden incluir los descritos en Scholz et al., *Journal of Organometallic Chemistry* (1993), 443(1), 93-9; Thorn et al., *Journal of the Chemical Society*, Dalton Transactions (2002), 17, 3398-3405; y la publicación de la patente de EE.UU. N.º 2010-0010174; cuyas descripciones se incorporan por referencia en su totalidad en el presente documento.

Activador-soporte

La presente invención abarca varias composiciones de catalizador que contienen un activador, que puede ser un activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado, o combinaciones de los mismos.

En general, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez realizada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente puede funcionar también como un activador del catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido tratado químicamente puede activar el metalloceno híbrido en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición del catalizador. La función de activación del activador-soporte puede ser evidente en la actividad realizada de la composición del catalizador como un todo, en comparación con una composición de catalizador 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, aluminoxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones; aunque no se pretende limitar por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente que retira electrones aumenta o realza la acidez del óxido. Así, cualquier activador-soporte presenta acidez de Lewis o de Brønsted que es normalmente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado, o el activador-soporte tiene un mayor número de sitios de ácido que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un procedimiento para cuantificar la acidez de materiales de óxido sólido tratado y no tratado químicamente puede ser comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácidos.

Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención pueden ser formados, en general, a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido puede ser tratado químicamente con un componente que retira electrones, normalmente un anión que retira electrones, para formar un activador-soporte.

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En otro aspecto, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 100 a aproximadamente $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. En aún otro aspecto, el óxido sólido pueden tener una superficie específica de aproximadamente 200 a aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$. En todavía otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 250 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 de los Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la Tabla Periódica, o que comprenden oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11ª Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

Ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que puede usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 ,

Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, y similares, que incluyen óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesita, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales óxidos tales como alúmina, compuestos "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas individuales o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxido mixtos que pueden ser usados en el activador-soporte de la presente invención, bien individualmente o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcillas, alúmina-titania, alúmina-circonia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia, y similares. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales óxidos tales como alúmina revestida con sílice, como se describe en la publicación de patente de EE.UU. N.º 2010-0076167, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

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

Así, por ejemplo, el activador-soporte (p. ej., óxido sólido químicamente tratado) usado en las composiciones de catalizador de la presente invención pueden ser, o pueden comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina fluorada revestida con sílice, alúmina sulfatada revestida con sílice, alúmina fosfatada revestida con sílice, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el activador-soporte puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina fluorada revestida con sílice, alúmina sulfatada revestida con sílice, alúmina fosfatada revestida con sílice, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el activador-soporte puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-circonia fluorada; alternativamente, sílice-circonia clorada; o alternativamente, alúmina fluorada revestida con sílice.

Si el componente que retira electrones comprende una sal de un anión que retira electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser seleccionado de cualquier catión que permita que la sal vuelva a caer o vuelva a descomponerse al ácido durante la calcinación. Factores que dictan la adecuabilidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión que retira electrones pueden incluir, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la carencia de reactividad desfavorable del catión, los efectos del emparejamiento entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas comunicadas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión que retira electrones pueden incluir, pero no se limitan a, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, H⁺, [H(OEt₂)₂]⁺, y similares.

Además, combinaciones de uno o más diferentes aniones que retiran electrones, en proporciones distintas, puede usarse para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Combinaciones de componentes que retiran electrones pueden ponerse en contacto con el material de óxido de forma simultánea o individual, y en cualquier orden que permita la deseada acidez de óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta invención puede emplear dos o más compuestos fuente de anión que retira electrones en dos o más etapas de puesta en contacto separadas.

Así, un proceso por el cual un óxido sólido tratado químicamente puede ser preparado es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, pueden ponerse en contacto con un primer compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla puede ser calcinada y después puesta en contacto con un segundo compuesto fuente de anión que retira electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla después puede ser calcinada para formar un óxido sólido tratado. En un

proceso de este tipo, el primero y segundo compuestos fuentes de aniones que retiran electrones pueden ser compuestos iguales o diferentes.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales óxidos inorgánicos, que es tratado químicamente con un componente que retira electrones, y opcionalmente tratado con una fuente de metal, que incluye sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metales. Ejemplos no limitantes del metal o ion metálico pueden incluir cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada de cinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de cinc, sílice-alúmina clorada impregnada de cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada de cinc, alúmina sulfatada impregnada de cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico revestido con sílice, alúmina tratada con cinc y después fluorada revestida con sílice, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Puede usarse cualquier procedimiento de impregnar el material de óxido sólido con un metal. El procedimiento por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, normalmente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificar, co-gelificar, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede añadirse o impregnarse en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente se transforma en el metal soportado después de la calcinación. En consecuencia, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el cinc puede usarse a menudo para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad mejorada del catalizador a bajo coste.

El óxido sólido puede ser tratado con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que el óxido sólido es tratado con el anión que retira electrones. Después de cualquier procedimiento de puesta en contacto, la mezcla contactada de compuesto sólido, anión que retira electrones, y el ion metálico, puede ser calcinada. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión que retira electrones, y la sal metálica o el compuesto que contiene metal pueden ponerse en contacto y calcinarse de forma simultánea.

Pueden usarse varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión que retira electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de poner en contacto la fuente de anión que retira electrones. Normalmente, el producto de contacto puede ser calcinado bien durante o después de que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de anión que retira electrones. El óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se ha informado de varios procesos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que pueden ser empleados en esta invención. Por ejemplo, dichos procedimientos se describen en las patentes de EE.UU. N.º 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 divulgaciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede ser químicamente tratado al ponerlo en contacto con un componente que retira electrones, típicamente una fuente de anión que retira electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente pueden ser químicamente tratado con un ion metálico, y después calcinado para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de anión que retira electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse de forma simultánea.

El procedimiento por el cual el óxido se pone en contacto con el componente que retira electrones, normalmente una sal o un ácido de un anión que retira electrones, pueden incluir, pero no se limita a, gelificar, co-gelificar, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Así, después de cualquier procedimiento de puesta en contacto, puede calcinarse la mezcla contactada de compuesto sólido, el anión que retira electrones y el ion metálico opcional.

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

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

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

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

- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión que retira

electrones para formar una primera mezcla;

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

5 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión que retira electrones para formar una segunda mezcla; y

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

10 Según aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se puede producir o formar al poner en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión que retira electrones, donde el óxido sólido compuesto se calcina antes, durante, o después de poner en contacto la fuente de anión que retira electrones, y donde hay una sustancial ausencia de aluminosilicatos, compuestos organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

15 La calcinación del óxido sólido tratado, en general, puede llevarse a cabo en una atmósfera ambiental, normalmente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede llevarse 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. Cualquier adecuada atmósfera ambiental puede ser empleada durante la calcinación. En general, la calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante, tal como el aire. Alternativamente, pueden usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratada con un ion metálico, y después calcinado para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato (denominado "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominado "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominado "agente fluorante"), o una combinación de los mismos, y calcinado para proporcionar el activador de óxido sólido. Útiles activadores-soportes ácidos pueden incluir, 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-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico revestida con sílice, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilareada, tal como montmorillonita pilareada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratada con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos activadores-soportes pueden, opcionalmente, ser tratados o impregnados con un ion metálico.

45 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado puede ser formado poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro puede ser añadido al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua que incluye, pero no se limita a, alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agente fluorantes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ácido hidrofluórico (HF), fluoruro amónico (NH₄F), bifluoruro amónico (NH₄HF₂), tetrafluoroborato amónico (NH₄BF₄), silicofluoruro amónico (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato amónico (NH₄PF₆), ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆), ácido hexafluorotitanico de amonio ((NH₄)₂TiF₆), ácido hexafluorocircónico (H₂ZrF₆), AlF₃, NH₄AlF₄, análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También pueden emplearse ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro amónico (NH₄HF₂) como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorante durante la etapa de la calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto a fondo el óxido sólido durante la etapa de la calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación, en general, deben ser suficientemente altas para decomponer el compuesto y liberar fluoruro. Fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o el propio flúor (F₂) pueden usarse también con el óxido sólido si es fluorado mientras se calcina. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio (SiF₄) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF₄). Un procedimiento conveniente de poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede ser vaporizar un agente fluorante en

una corriente de gas usado para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede ser tratado con un agente clorante durante la etapa de la calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y de poner en contacto a fondo el óxido durante la etapa de la calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de adecuados agentes clorantes orgánicos volátiles pueden incluir, pero no se limitan a, algunos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro pueden usarse también con el óxido sólido durante la calcinación. Un procedimiento conveniente de poner en contacto el óxido con el agente clorante puede ser vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser, en general, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso de óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de calcinar. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso, y según otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en peso. Según aún otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede ser desecado por cualquier procedimiento adecuado que incluya, pero que no se limite a, filtración con succión seguida de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener, típicamente, un volumen de poros mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, y según otro aspecto de la presente invención, mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina puede tener, en general, una superficie específica mayor que aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según otro aspecto de esta invención, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Aún, en otro aspecto, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

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

El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede ser tratado además con un ion metálico tal que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada puede formarse por un proceso en donde la alúmina es tratada con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato amónico. Este proceso, en general, puede realizarse mediante la formación de una suspensión de alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la deseada concentración del agente sulfatante. Disolventes orgánicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de calcinar puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato frente a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de calcinar puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato frente a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y según todavía otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato frente a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso de óxido sólido antes de calcinar. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede ser desecado por cualquier procedimiento adecuado que incluya, pero que no se limite a, filtración con succión seguida de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte usado en la preparación de las composiciones de

catalizador de esta invención puede comprender un activador-soporte de ion intercambiable que incluye, pero no se limita a, compuestos o minerales silicatos o aluminosilicatos, bien con estructuras estratificadas o sin estratificar, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, aluminosilicatos estratificados, de ion intercambiable, tal como arcillas pilareadas pueden ser usados como activadores-soportes. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de ion intercambiable, puede ser, opcionalmente, tratado con al menos un anión que retira electrones tal como los descritos en el presente documento, aunque normalmente el activador-soporte de ion intercambiable, no es tratado con un anión que retira electrones.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de esta invención puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Típicos activadores-soportes de mineral de arcilla pueden incluir, pero no se limitan a, aluminosilicatos estratificados, de ion intercambiable, tal como arcillas pilareadas. Aunque se use el término "soporte", esto no quiere decir que esté construido como un componente inerte de la composición del catalizador, sino que más bien se puede considerar una parte activa de la composición del catalizador, debido a su íntima asociación con el componente de metaloceno híbrido.

Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención pueden abarcar materiales bien en su estado natural o que han sido tratados con varios iones por mojado, intercambio iónico, o pilareado. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención puede comprender arcillas en las que se ha intercambiado el ion por grandes cationes, que incluyen cationes complejos polinucleares de metales de alta carga. Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de esta invención también puede abarcar arcillas en las que se ha intercambiado el ion por 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 nitrato.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte puede comprender una arcilla pilareada. El término "arcilla pilareada" se usa para referirse a materiales de arcilla en los que se ha intercambiado el ion por grandes cationes complejos, normalmente polinucleares, de metales de alta carga. Ejemplos de iones de este tipo pueden incluir, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros grandes iones. Así, el término pilarear puede referirse a una simple reacción de intercambio en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por grandes iones, de alta carga, tal como los iones Keggin. Estos cationes poliméricos se pueden después inmovilizar dentro de las capas intermedias de la arcilla y cuando se calcan se transforman en "pilares" de óxido de metal, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras a modo de columnas. Así, una vez que se seca la arcilla y se calca para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de retículo expandido puede mantenerse y la porosidad se puede realzar. Los poros resultantes pueden variar de forma y tamaño como una función del material pilareado y del material de arcilla matriz usado. Ejemplos de pilareado y arcillas pilareadas se encuentran en: T. J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Ch. 3, págs. 55-99, *Academic Press, Inc.*, (1972); patente de EE.UU. N.º 4.452.910; patente de EE.UU. N.º 5.376.611; y patente de EE.UU. N.º 4.060.480; cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

El proceso de pilareado puede utilizar minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede utilizar cualquier arcilla pilareada que pueda realzar la polimerización de olefinas en la composición del catalizador de la presente invención. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados para el pilareado pueden incluir, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, tanto dioctahédrica (Al) como tri-octahédrica (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de la arcilla pilareada puede comprender bentonita o montmorillonita. El principal componente de la bentonita es la montmorillonita.

Si se desea, la arcilla pilareada puede ser pretratada. Por ejemplo, una bentonita pilareada puede ser pretratada secando a aproximadamente 300 °C en una atmósfera inerte, normalmente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en el presente documento se describe un ejemplo de pretratamiento, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales son abarcadas por esta invención.

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

Según otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno híbridos pueden ser precontactados con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de

tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez que la mezcla precontactada del compuesto (o compuestos) de metaloceno, monómero de olefina, y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, la composición que además comprende el activador-soporte se denomina mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse que permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

Según aún otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno híbridos pueden ser precontactados con un monómero de olefina y un activador-soporte durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada del compuesto (o compuestos) de metaloceno, monómero de olefina, y activador-soporte se ponga en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que además comprende el organoaluminio se denomina mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse opcionalmente que permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

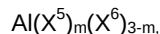
Compuestos de organoaluminio

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



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

Otros compuestos de organoaluminio que pueden ser usados en composiciones de catalizador descritas en el presente documento pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde X^5 puede ser un hidrocarbilo; X^6 puede ser un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m puede ser de 1 a 3, incluidos. El término "hidrocarbilo" se usa en el presente documento para especificar un grupo radical hidrocarbonado e incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye los derivados de los mismos, sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, y/o sustituidos con heteroátomo.

En un aspecto, X^5 puede ser un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^5 puede ser un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, en aún otro aspecto de la presente invención, X^5 puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo, y similares.

Según un aspecto de la presente invención, X^6 puede ser un alcóxido o un arilóxido, una cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^6 puede ser seleccionado independientemente de flúor y cloro. Aún, en otro aspecto, X^6 puede ser cloro.

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

Ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso según la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de trialquilaluminio, compuestos de dialquilaluminiohaluro, compuestos de dialquilaluminioalcóxido, compuestos de dialquilaluminiohidruro, y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos no limitantes de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, epóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un procedimiento de precontactar un compuesto de metaloceno híbrido con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte para formar una composición de catalizador. Cuando la composición del catalizador se prepara de esta manera, normalmente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla precontactada y otra parte de compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el activador-soporte de óxido sólido. Sin embargo, la totalidad del compuesto de organoaluminio puede usarse para preparar la composición del catalizador bien en la etapa de precontacto o de postcontacto.

Alternativamente, todos los componentes del catalizador pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

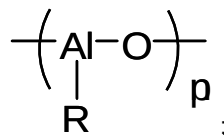
Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de precontacto o de poscontacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritos en el presente documento incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio utilizado en las mezclas tanto precontactadas como postcontactadas, y cualquier compuesto adicional de organoaluminio añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen sin considerar si se utiliza un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

Compuestos aluminóxanos

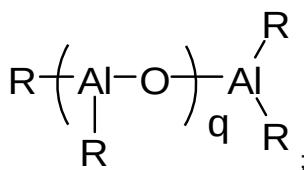
La presente invención proporciona además una composición de catalizador que puede comprender un compuesto aluminóxano. Como se usa en el presente documento, el término "aluminóxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas aluminóxano, o especies discretas, sin considerar cómo se preparan, forman o, dicho de otro modo, se proporcionan tales aluminóxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición de catalizador que comprende un compuesto aluminóxano en la que aluminóxano se proporcione como el poli(óxido de hidrocarbilaruminio), o en la que aluminóxano se proporcione como la combinación de un compuesto alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminóxanos pueden denominarse también poli(óxidos hidrocarbilaruminio) u organoaluminóxanos.

Los otros componentes de catalizador normalmente pueden ponerse en contacto con el aluminóxano en un disolvente compuesto de hidrocarburo saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reaccionantes, intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición del catalizador formado de esta manera puede ser recogida mediante cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición del catalizador puede ser introducida en el reactor de polimerización sin que sea aislada.

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



en donde R en esta fórmula puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p en este fórmula puede ser un número entero de 3 a 20, son abarcadas por esta invención. El resto AlRO mostrado aquí puede constituir también la unidad que se repite en un aluminóxano lineal. Así, aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



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

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

Así, aluminóxanos que pueden ser empleados en las composiciones de catalizador de la presente invención pueden ser representados, en general, por fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q\text{AlR}_2$, y similares. En estas fórmulas, el grupo R normalmente pueden ser alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Ejemplos de compuestos aluminóxano que pueden ser usados según la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y similares, o cualquier

combinación de los mismos. Metilaluminoxano, etilaluminoxano, e iso-butilaluminoxano pueden ser preparados a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminoxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como los descritos en la patente de EE.UU. N.º 4.794.096, incorporado en el presente documento por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminoxano, el valor de p y q puede variar dentro de una sola muestra de aluminoxano, y tales combinaciones de organoaluminoxanos se contemplan en el presente documento.

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminoxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminoxano (o aluminoxanos) frente a los moles totales de compuesto (o compuestos) de metaloceno en la composición, en general, puede estar entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, aluminoxano puede ser añadido a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1.000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l, o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminoxanos pueden ser preparados por varios procedimientos. Ejemplos de preparaciones de organoaluminoxano se describen en las patentes de EE.UU. N.º 3.242.099 y 4.808.561, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad. Por ejemplo, agua en un disolvente orgánico inerte puede hacerse reaccionar con un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^1)_3Al$, para formar el organocompuesto aluminoxano deseado. Aunque no se pretende limitar por esta afirmación, se cree que este procedimiento de síntesis puede permitir una mezcla de especies de aluminoxano R-Al-O tanto lineal como cíclica, ambas de las cuales son abarcados por esta invención. Alternativamente, los organoaluminoxanos pueden ser preparados por reacción de un compuesto alquilaluminio, tal como $(R^1)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Compuestos organoboro/organoborato

Según otro aspecto de la presente invención, la composición del catalizador puede comprender un compuesto organoboro u organoborato. Tales compuestos pueden incluir compuestos neutro de boro, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos fluoroorganoboro y compuestos fluoroorganoborato.

Cualquier compuesto fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser utilizado con la presente invención. Ejemplos de compuesto fluoroorganoboratos que pueden ser usados en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos fluoroorganoboro que pueden ser usados como co-catalizadores o activadores en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, tris-(pentafluorofenil)boro, tris-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no se pretende limitar por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, se piensa formar aniones "de coordinación débil" cuando se combinan con compuestos de metaloceno híbridos, como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.983, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos 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, pág. 14756-14768, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

En general, puede usarse cualquier cantidad de compuesto organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de moles totales de compuesto (o compuestos) organoboro u organoborato frente a moles totales de compuesto (o compuestos) de metaloceno híbrido en la composición del catalizador pueden estar en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto boro/borato por mol de compuesto (o compuestos) de metaloceno híbrido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad del compuesto fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto boro/borato por mol de compuesto (o compuestos) de metaloceno híbrido.

Compuestos iónicos ionizantes

La presente invención proporciona además una composición de catalizador que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un activador o co-catalizador para realzar la actividad de la composición del catalizador. Aunque no se pretende limitar por la teoría,

se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno híbrido y de transformar el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se pretende limitar por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante por la extracción de forma completa o parcial de un ligando aniónico, posiblemente un ligando no-alcadienilo tal como X^1 o X^2 , a partir de metaloceno híbrido. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un activador o co-catalizador sin considerar si se ioniza el metaloceno híbrido, extrae un ligando X^1 o X^2 de una manera como para formar un par iónico, debilita el enlace metal- X^1 o metal- X^2 en el metaloceno híbrido, simplemente se coordina con un ligando X^1 o X^2 , o activa el compuesto de metaloceno híbrido por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el compuesto de metaloceno híbrido. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad realizada de composición de catalizador como un todo, en comparación con una composición de catalizador que no contenga un compuesto iónico ionizante.

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares, o combinaciones de los mismos. Compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a estos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las patentes de EE.UU. N.º 5.576.259 y 5.807.938, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

Monómeros de olefinas

Reaccionantes insaturados que pueden ser empleados con composiciones de catalizador y procesos de polimerización de esta invención pueden incluir normalmente compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procesos de homopolimerización que utilizan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., que utilizan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc., de etileno resultantes pueden contener, en general, una importante cantidad de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que pueden ser copolimerizados con etileno pueden tener a menudo de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

En esta invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas. Por ejemplo, típicos compuestos insaturados que pueden ser polimerizados con las composiciones de catalizador de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (p. ej., 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también pueden ser polimerizadas como se ha descrito anteriormente. El estireno puede emplearse también como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina pueden ser una olefina C_2-C_{10} ; alternatively, el monómero de

olefina puede ser etileno; o alternatively, el monómero de olefina puede ser propileno.

Si se desea un copolímero (o alternatively, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que es copolimerizado con al menos un comonómero. Según un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el proceso de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, ejemplos de adecuados comonómeros de olefinas incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y similares, o combinaciones de los mismos. Según un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos.

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

Aunque no se pretende limitar por esta teoría, cuando se usan como reaccionantes olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de la polimerización. Así, no se esperaría que parte (o partes) ramificada y/o cíclica de la olefina eliminada un poco del doble enlace carbono-carbono impida la reacción en la forma en que lo puedan hacer los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. Según un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reaccionante puede ser etileno, de manera que las polimerizaciones sean bien una homopolimerización que involucra solo etileno, o copolimerizaciones con una diferente olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida, o no sustituida. Además, las composiciones de catalizador de esta invención pueden ser usadas en la polimerización de compuestos diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Composiciones de catalizador

En algunos aspectos, la presente invención emplea composiciones de catalizador que contienen un metalloceno híbrido con un ligando que contiene un heteroátomo y un activador, mientras que en otros aspectos, la presente invención emplea composiciones de catalizador que contienen un metalloceno híbrido con un ligando que contiene un heteroátomo y un activador-soporte. Estas composiciones de catalizador pueden ser utilizadas para producir poliolefinas – homopolímeros, copolímeros, y similares – para diversas aplicaciones de uso final.

Compuestos de metalloceno híbridos que tienen fórmulas (I), (II), (III) y (IV) se comentaron anteriormente. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición del catalizador puede contener más de un compuesto de metalloceno híbrido. Además, compuestos de metalloceno adicionales – distintos de los que tienen fórmulas (I), (II), (III) y/o (IV) – pueden ser empleados en la composición del catalizador y/o el procedimiento de polimerización, con tal de que el compuesto (o compuestos) de metalloceno adicional no disminuya las ventajas descritas en el presente documento. Además, también pueden utilizarse más de un activador y/o más de un activador-soporte.

En general, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender un compuesto de metalloceno híbrido que tiene la fórmula (I), (II), (III) y/o (IV) y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un activador-soporte. Los activadores-soportes útiles en la presente invención se describieron anteriormente. Las composiciones de catalizador de este tipo pueden comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (compuestos de organoaluminio adecuados también se comentaron anteriormente). Así, una composición de catalizador de esta invención puede comprender un compuesto de metalloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), y un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el activador-soporte puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina fluorada revestida con sílice, alúmina sulfatada revestida con sílice, alúmina fosfatada revestida con sílice, y similares, o combinaciones de los mismos. Además, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos. En consecuencia, una composición de catalizador consistente con esta invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metalloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada) y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición de catalizador está sustancialmente exenta de aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente exenta de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente exenta de compuestos organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente exenta de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición de catalizador tiene actividad de catalizador, que se comentará más adelante, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede consistir esencialmente en un compuesto de metaloceno que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en donde no hay otros materiales presentes en la composición del catalizador que aumentarían/disminuirían la actividad de la composición del catalizador en más de aproximadamente 10 % de la actividad del catalizador de la composición del catalizador en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/co-catalizadores. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), y un activador-soporte puede comprender además un co-catalizador opcional. Co-catalizadores adecuados en este aspecto incluyen, pero no se limitan a, compuestos aluminóxano, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En la composición del catalizador puede estar presente más de un co-catalizador.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición de catalizador que no requiere un activador-soporte. Una composición de catalizador de este tipo puede comprender un compuesto de metaloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), y un activador, en donde el activador comprende un compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

Esta invención abarca además procedimientos de elaborar estas composiciones de catalizador, tal como, por ejemplo, poner en contacto el componente de catalizador respectivo en cualquier orden o secuencia.

Si se desea, el compuesto de metaloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV) puede ser precontactado con un monómero de olefina, no necesariamente el monómero de olefina que va a ser polimerizado, y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte. El primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto de metaloceno, el monómero de olefina, y el compuesto de organoaluminio varía normalmente desde un período de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el proceso de precontacto se lleva a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en las que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un diferente conjunto de componentes de catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes de catalizador se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido por poner en contacto la primera mezcla con al menos otro componente del catalizador formando una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Las múltiples etapas de precontacto pueden llevarse a cabo en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además, las múltiples etapas de precontacto pueden llevarse a cabo en serie (secuencialmente), en paralelo, o en una combinación de las mismas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes del catalizador puede ser formada en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente adicional del catalizador puede ser formada en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que está normalmente situado aguas abajo del primer recipiente.

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

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes del catalizador (por ejemplo, un compuesto de metaloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), activador-soporte co-catalizador de organoaluminio y, opcionalmente, un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización de forma simultánea mientras tiene lugar la reacción de polimerización. Alternativamente, dos o más cualesquiera de estos componentes de catalizador pueden ser precontactados en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la que el producto precontactado es alimentado de forma continua al reactor, o puede ser un proceso en etapas o por lotes en el que un lote de producto precontactado se añade para elaborar una composición de catalizador. Esta etapa de precontacto puede llevarse a cabo a lo largo de un período

de tiempo que puede variar desde unos pocos segundos hasta tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continua dura, en general, de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua dura de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto de metaloceno que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), el monómero de olefina y el co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, esta composición (con la adición del activador-soporte) se denomina "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada puede permanecer, opcionalmente, en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el activador-soporte varían, en general, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto está en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición de catalizador que se prepara sin precontactar o postcontactar. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada puede ser calentada a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente que permita la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el activador-soporte de manera que una parte de los componentes de la mezcla precontactada es inmovilizada, adsorbida o depositada en él. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla postcontactada se calienta, en general, a una temperatura de aproximadamente -15 °C a aproximadamente 70 °C, o de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 40 °C.

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

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

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

Las composiciones de catalizador de la presente invención tienen, en general, una actividad de catalizador mayor que aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por gramo de activador-soporte por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad del catalizador puede ser mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 250, o mayor que aproximadamente 500 g/g/h. Todavía en otro aspecto, las composiciones de catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad del catalizador mayor que aproximadamente 550, mayor que aproximadamente 650 o mayor que aproximadamente 750 g/g/h. Aún, en otro aspecto, la actividad del catalizador puede ser mayor que aproximadamente 1.000 g/g/h. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90 °C y a una presión del reactor de aproximadamente 2,75 MPa (400 psig).

Según otro aspecto de la presente invención, las composiciones de catalizador descritas en el presente documento pueden tener una actividad del catalizador mayor que aproximadamente 500 kilogramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por mol de metaloceno por hora (abreviado kg/mol/h). En otro aspecto, la actividad del catalizador de la composición de catalizador puede ser mayor que aproximadamente 1.000, mayor que aproximadamente 2.000, o mayor que aproximadamente 3.000 kg/mol/h. Todavía en otro aspecto, las composiciones de catalizador de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad del catalizador mayor que aproximadamente 5.000, mayor que aproximadamente 8.000, o mayor que aproximadamente 10.000 kg/mol/h. Aún, en otro aspecto, la actividad del catalizador puede ser mayor que aproximadamente 15.000 kg/mol/h. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90 °C y a una presión del reactor de aproximadamente 2,75 MPa (400 psig).

Como se ha comentado anteriormente, cualquier combinación de compuesto de metalloceno que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), el activador-soporte, el compuesto de organoaluminio y el monómero de olefina, puede ser precontactada en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier precontacto con un monómero de olefina no es necesario que el monómero de olefina usado en el etapa de precontacto sea el mismo que la olefina a polimerizar. Además, cuando una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes de catalizador se emplea durante un primer período de tiempo, esta mezcla precontactada se puede usar en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de metalloceno, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno se pueden usar en un etapa de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada puede ponerse después en contacto con el activador-soporte para formar una mezcla postcontactada que se pone en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto de metalloceno, el monómero de olefina, el activador-soporte y el compuesto de organoaluminio pueden ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla postcontactada se deja, opcionalmente, permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualquiera de los componentes restantes del catalizador es de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

Proceso de polimerización

Las composiciones de catalizador de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Un proceso de este tipo para la polimerización de olefinas en presencia de una composición de catalizador de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición del catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición del catalizador puede comprender un compuesto de metalloceno que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), y un activador. Los compuestos de metalloceno que tienen fórmulas (I), (II), (III) y/o (IV) se comentaron anteriormente.

Según un aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno híbrido que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), y un activador, en donde el activador comprende un activador-soporte. Activadores-soportes útiles en los procesos de polimerización de la presente invención se describieron anteriormente. La composición de catalizador puede comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (compuestos de organoaluminio adecuados también se comentaron anteriormente). Así, un proceso de polimerización de olefinas en presencia de una composición de catalizador puede emplear una composición de catalizador que comprenda un compuesto de metalloceno híbrido que tenga fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el activador-soporte puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina fluorada revestida con sílice, alúmina sulfatada revestida con sílice, alúmina fosfatada revestida con sílice, y similares, o combinaciones de los mismos. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Según otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprenda un compuesto de metalloceno híbrido que tenga fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), y un activador, en donde el activador comprenda un compuesto aluminosilano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de catalizador de la presente invención están destinadas para cualquier procedimiento de polimerización de olefina utilizando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en el presente documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómero y comonómeros de olefinas (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen los que pueden ser denominados reactor discontinuo, reactor en suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor en solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar descarga intermitente o continua del producto. Los procesos pueden incluir también un reciclado directo parcial o total de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado, y/o diluyente.

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

Según un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Monómero, diluyente, catalizador y comonómero pueden ser alimentados de forma continua a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, catalizador y 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 puede ser evaporado de forma instantánea para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden diluyente, monómero y/o comonómero. Para esta etapa de preparación se pueden usar varias tecnologías que incluyen, pero no se limitan a, evaporación instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica bien en un ciclón o en un hidrociclón; o la separación por centrifugación.

Un típico proceso de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N.º 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415, cada de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

Diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que es polimerizado y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones en masa donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE.UU. N.º 5.455.314, que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad.

Según aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Sistemas de este tipo pueden emplear una corriente de reciclado en continuo que contiene una o más monómeros en ciclos continuos a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede ser retirada del lecho fluidizado y reciclada de vuelta al reactor. De forma simultánea, el producto polímero puede ser retirado del reactor y puede añadirse nuevo o reciente monómero para reemplazar el monómero polimerizado. Los reactores en fase gaseosa de este tipo pueden comprender un proceso de polimerización de olefinas en fase gaseosa de múltiples etapas, en el que las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. N.º 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304, cada de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad en el presente documento.

Según todavía otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores autoclaves pueden tener varias zonas donde se añaden el monómero reciente, los iniciadores o los catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para la polimerización. Calor y presión pueden ser empleados apropiadamente para obtener unas condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

Según aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero/comonómero se ponen en contacto con la composición del catalizador mediante agitación u otros medios. Puede emplearse un portador que comprenda un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero puede ser llevado en la fase vapor en contacto con el producto de reacción catalítico, 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 solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes a través de la zona de polimerización. Se utilizan los medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

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

Las condiciones de polimerización que son controladas en cuanto a la eficacia y para proporcionar las propiedades deseadas al polímero pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de varios reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, peso molecular del polímero, y distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de la Energía Libre de Gibbs. Normalmente, esta incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización, en general, está dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 85 °C.

Las presiones adecuadas variarán también según el tipo de reactor y de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es normalmente menor de 6,9 MPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de aproximadamente 1,4 a 3,4 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclaves se ejecuta, en general, a aproximadamente 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización pueden hacerse funcionar también en una región supercrítica que se produce, en general, a altas temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Los aspectos de esta invención se dirigen a procesos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina producido por el proceso pueden tener menos de aproximadamente 0,002 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono total, y/o una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20, y/o una relación de grupos terminales de vinilo frente a grupos terminales saturados en un intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9. Además, o alternativamente, el polímero de olefina pueden tener un índice de fluidez menor de 2,5, y/o un Mn en un intervalo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 50.000, y/o un Mw en un intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000, y/o un Mz en un intervalo de aproximadamente 750.000 a aproximadamente 3.500.000, y/o un Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 15, y/o menor de aproximadamente 0,001 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales.

Los aspectos de esta invención también se dirigen a procesos de polimerización de olefinas llevados a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. En esta descripción, "hidrógeno añadido" se indicará como la relación de alimentación de hidrógeno frente a monómero de olefina que entra en el reactor (en unidades de ppm). Un proceso de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición del catalizador comprende un compuesto de metaloceno híbrido y un activador, en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Como se ha descrito anteriormente, el metaloceno híbrido puede tener fórmula (I), fórmula (II), fórmula (III) y/o fórmula (IV). Como un experto corriente en la técnica reconocería, el hidrógeno pueden ser generado in situ mediante composiciones de catalizador de metaloceno en varios procesos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada variará dependiendo de la composición específica de catalizador y el compuesto (o compuestos) de metaloceno empleados, el tipo de proceso de polimerización usado, las condiciones utilizadas de la reacción de polimerización, y así sucesivamente.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una cierta cantidad de hidrógeno añadido. En consecuencia, un proceso de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición del catalizador comprende un compuesto de metaloceno híbrido y un activador, en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido. Por ejemplo, la relación de hidrógeno frente a monómero de olefina en el proceso de polimerización puede ser, a menudo, controlado por la relación de alimentación de hidrógeno frente a monómero de olefina que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido frente a monómero de olefina en el proceso puede ser controlada a una relación en peso que caiga dentro de un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1.500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 ppm, o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o reaccionante de hidrógeno frente a monómero de olefina puede mantenerse sustancialmente constante durante la ejecución de la polimerización para una determinada calidad del polímero. Es decir, la relación de hidrógeno:monómero de olefina puede seleccionarse a una relación determinada dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1.000 ppm más o

menos, y se mantuvo a la relación hasta dentro de aproximadamente $\pm 25\%$ durante la ejecución de la polimerización. Por ejemplo, si la relación objetivo es 100 ppm, entonces mantener la relación de hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante supondría mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, y, en general, es, sustancialmente constante a través de la ejecución de la polimerización para una determinada calidad del polímero.

Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno pueden ser periódicamente pulsados al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la patente de EE.UU. N.º 5.739.220 y en la publicación de patente de EE.UU. N.º 2004/0059070, cuyas descripciones se incorporan por referencia en su totalidad en el presente documento.

La concentración de los reaccionantes que entran en el reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que será formado por la resina polimérica y el procedimiento de formar ese producto pueden determinar finalmente las propiedades y atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen tensión, flexión, impacto, fluencia, relajación por estrés y ensayos de dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de la grieta, ramificación de la cadena larga, y medidas reológicas.

Esta invención se dirige también a, y abarca, los polímeros producidos por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en el presente documento. Los artículos de fabricación se pueden formar de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

Polímeros y artículos

Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades pueden ser caracterizadas por varias técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan más adelante.

Los polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos según esta invención pueden tener, en general, un índice de fluidez de 0 a aproximadamente 100 g/10 min. Los índices de fluidez en el intervalo de 0 a aproximadamente 75 g/10 min, de 0 a aproximadamente 50 g/10 min, o de 0 a aproximadamente 30 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fluidez (MI) en un intervalo de 0 a aproximadamente 25, de 0 a aproximadamente 10, de 0 a aproximadamente 5, de 0 a aproximadamente 2, o de 0 a aproximadamente 1 g/10 min.

Los polímeros de etileno producidos según esta invención pueden tener una relación de HLMI/MI de más que aproximadamente 25, tal como, por ejemplo, mayor que aproximadamente 30, mayor que aproximadamente 40 o mayor que aproximadamente 50. Los intervalos contemplados para HLMI/MI incluyen, pero no se limitan a, de aproximadamente 50 a aproximadamente 5.000, de aproximadamente 50 a aproximadamente 4.000, de aproximadamente 50 a aproximadamente 3.000, de aproximadamente 75 a aproximadamente 3.000, o de aproximadamente 75 a aproximadamente 2.750.

La densidad de los polímeros basados en etileno producidos utilizando uno o más compuestos de metaloceno híbrido de la presente invención pueden caer normalmente dentro del intervalo de aproximadamente 0,88 a aproximadamente 0,97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero puede estar, en general, en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,97 g/cm³. Aún, en otro aspecto, la densidad del polímero puede estar, en general, en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96 g/cm³.

Los polímeros de etileno, tales como copolímeros y terpolímeros, dentro del alcance de la presente invención pueden tener, en general, un índice de polidispersidad – una relación de peso molecular medio en peso (Mw) frente al peso molecular medio en número (Mn) – en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20. En algunos aspectos descritos en el presente documento, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 20, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, de aproximadamente 4 a aproximadamente 18, de aproximadamente 5 a aproximadamente 18, de aproximadamente 5 a aproximadamente 16, de aproximadamente 5 a aproximadamente 14, de aproximadamente 6 a aproximadamente 14, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 13.

La relación de Mz/Mw para los polímeros de esta invención pueden estar, a menudo, en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20. Mz es el peso molecular medio en z. Según un aspecto, el Mz/Mw de los polímeros de etileno de esta invención pueden estar en un intervalo de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 20, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, de aproximadamente 6 a aproximadamente 20, de aproximadamente 6 a aproximadamente 18, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 16.

En general, los polímeros de olefina de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de la cadena larga, con normalmente menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por cada 1.000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de LCB por cada 1.000 átomos de carbono totales puede ser menor de aproximadamente 0,008, o menor de aproximadamente 0,005. Además, en otros aspectos de esta invención, los

Los polímeros de etileno pueden tener una relación de grupos terminales de vinilo frente a grupos terminales saturados que cae, en general, dentro de un intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9. En algunos aspectos, esta relación de vinilo frente a grupos terminales saturados puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9, o de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,85.

Los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener menos de aproximadamente 0,002 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales, y/o una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20, y/o una relación de grupos terminales de vinilo frente a grupos terminales saturados en un intervalo de aproximadamente 0,4 (o aproximadamente 0,6) a aproximadamente 0,9, y/o un índice de fluidez menor de 2,5, y/o un Mn en un intervalo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 50.000, y/o un Mw en un intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000, y/o un Mz en un intervalo de aproximadamente 750.000 a aproximadamente 3.500.000. Además, ciertos polímeros pueden tener un Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 15, y/o menos de aproximadamente 0,001 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales.

Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y así sucesivamente, pueden formarse en diversos artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película para la agricultura, una pieza de un automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tejido, una película o recipiente para envasar alimentos, un artículo de un servicio de alimentación, un depósito de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un forro, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una hoja o cinta, un juguete, y similares. Para formar estos artículos pueden emplearse varios procesos. Ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de hoja, extrusión de un perfil, termoformado, y similares. Además, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar un ventajoso procesamiento del polímero o de los atributos del producto en su uso final. Tales procesos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, Publicación de mediados de noviembre de 1995, Vol. 72, N.º 12; y *Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992; cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

Los solicitantes también contemplan un procedimiento para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en el presente documento. Por ejemplo, un procedimiento puede comprender (i) poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición del catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno que tiene fórmula (I), (II), (III) y/o (IV), y un activador (p. ej., un activador-soporte); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de formación puede comprender mezclar, procesar en fusión, extruir, moldear, o termoformar, y similares, incluidas combinaciones de las mismas.

Ejemplos

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos.

La FIG. 1 ilustra las estructuras y abreviaturas correspondientes para compuestos de metaloceno híbridos comentados en los ejemplos que siguen. La síntesis de los compuestos de metaloceno híbridos se realizó bajo atmósfera de nitrógeno purificado utilizando técnicas estándar de línea de Schlenk o caja de guantes. El disolvente THF se destiló a partir de dietiléster potásico, aunque anhidro, cloruro de metileno, pentano y tolueno (Fisher Scientific Company) se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes fueron desgasificados y almacenados bajo nitrógeno. MET-A (tricloruro de η^5 -ciclopentadieniltitanio), MET-B (tricloruro de η^5 -pentametilciclopentadieniltitanio), y todos los ligandos orgánicos se compraron de Aldrich Chemical Company. Los productos se analizaron por $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , referenciada frente a pico de C_6D_6 residual de 7,15 ppm).

Se emplearon tres procedimientos de síntesis general. En el procedimiento general 1, un equivalente de LiOR^A se añadió en una porción a una solución de CpTiCl_3 (o Cp^*TiCl_3) en tolueno en una caja de guantes a temperatura ambiente (aproximadamente 22-25 °C). La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante la noche (aproximadamente 12-16 h). Después de que el sólido blanco (LiCl) se retiró por centrifugación o por filtración, el disolvente se retiró en vacío, dando como resultado un sólido de color rojo o naranja. El sólido se recrystalizó en un disolvente mezcla de heptano y tolueno para producir cristales del respectivo compuesto híbrido de titanio. En el procedimiento general 2,

un ligero exceso de NEt_3 en THF (o dietiléter) se añadió gota a gota a una solución de CpTiCl_3 (o Cp^*TiCl_3) en THF (o dietiléter) y un equivalente de HOR^A . La suspensión resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Después de que el sólido blanco ($\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$) se retiró por centrifugación o por filtración, el disolvente se retiró en vacío, dando como resultado un sólido de color rojo o naranja. El sólido se recrystalizó en un disolvente mezcla de heptano y tolueno para producir cristales del respectivo compuesto híbrido de titanio. En el procedimiento general 3, un equivalente de HOR^A en tolueno se añadió a una solución de CpTiCl_3 en tolueno, en una caja de guantes a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a 90 °C. El disolvente se retiró en vacío, dando como resultado un sólido de color naranja. El sólido se recrystalizó en una mezcla disolvente de heptano y tolueno para producir cristales de los respectivos compuestos híbridos de titanio. Esquemas de síntesis análogos a estos tres procedimientos generales de síntesis pueden ser empleados para producir compuestos híbridos de circonio o híbridos de hafnio (p. ej., utilizando CpZrCl_3 o CpHfCl_3).

MET-D, MET-E y MET-F fueron producidos según uno de estos procedimientos generales de síntesis. Los procedimientos de síntesis para MET-C, MET-H, MET-I, MET-J y MET-K se describen con mayor detalle en los ejemplos que siguen. MET-G se preparó de una manera similar a la de MET-H, pero se utilizó trifenilsilanol en lugar de 1,1,3-trifenil-2-propin-1-ol.

Los experimentos de polimerización se realizaron, en general, de la forma siguiente. Las polimerizaciones se llevaron a cabo durante una hora en un reactor autoclave de acero inoxidable de un galón (3,785 l) que contenía dos litros de isobutano como diluyente, y el hidrógeno se añadió desde un recipiente auxiliar de 325 cm^3 . Delta P de hidrógeno se refiere a la caída de presión en ese recipiente auxiliar desde una presión de partida inicial de 4,1 MPa (600 psig). Las soluciones de metalloceno híbrido (1 mg/ml) se prepararon disolviendo 20 mg del respectivo metalloceno en 20 ml de tolueno. Bajo purga de isobutano, se cargó una solución de triisobutilaluminio (TIBA) (25 % en heptanos) en un reactor en frío, seguido de la solución de metalloceno híbrido y alúmina sulfatada en tolueno. El reactor se cerró y se añadieron 2 l de isobutano. El reactor se calentó hasta dentro de aproximadamente 5 grados de la temperatura de ejecución objetivo, y se abrió la alimentación de etileno. El etileno se alimentó según demanda para mantener la presión objetivo del reactor. El reactor se mantuvo a la temperatura de ejecución deseada a través de la ejecución mediante un sistema automático de calentamiento-enfriamiento. El hidrógeno se introdujo después en el reactor durante el procedimiento de polimerización. Para la copolimerización, se evaporó de forma instantánea 1-hexeno con la carga inicial de etileno. Al cabo de una hora, el isobutano y el etileno se purgaron del reactor, el reactor se abrió, y el producto polimérico se recogió y se secó.

El Índice de Fluidez (MI, g/10 min) se determinó según la condición F de la ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2.160 gramos.

El Índice de Fluidez de Alta Carga (HLMI, g/10 min) se determinó según la condición E de la ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente según ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

Los pesos moleculares y las distribuciones de los pesos moleculares se obtuvieron utilizando una unidad de cromatografía de alta temperatura SEC PL 220 (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de 145 °C. BHT (2,6-di-ter-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l se usó como un estabilizador en el TCB. Un volumen de inyección de 200 μl se usó con una concentración nominal de polímero de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en la TCB estabilizada se llevó a cabo calentando a 150 °C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas eran tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300 mm) y se calibraron con un patrón amplio de polietileno lineal (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular. En los ejemplos que siguen, M_n es el peso molecular medio en número; M_w es el peso molecular medio en peso; y M_z es el peso molecular medio en z .

SEC-MALS combina los procedimientos de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con detección de dispersión de luz multi-ángulo (MALS). Un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Bárbara, CA) se unió a un sistema SEC PL-210 (Polymer Labs, Reino Unido) o a un sistema Waters 150 CV Plus (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, térmicamente controlada a la misma temperatura que las columnas de SEC y su detector de índice de refracción diferencial (DRI) (145 °C). A un caudal ajustado de 0,7 ml/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas de 20 μm , de 7,5 mm x 300 mm, Mixed A-LS (Polymer Labs). Se prepararon soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/ml, dependiendo de las muestras, a 150 °C durante 4 h antes de ser transferidas a los viales de inyección en SEC establecidos en un carrusel calentado a 145 °C. Para polímeros de mayor peso molecular, se necesitaron mayores tiempos de calentamiento para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de la concentración, se adquirieron también para cada inyección diecisiete cromatogramas de dispersión de luz a diferentes ángulos utilizando software Astra® de Wyatt. En cada rebanada cromatográfica, tanto el peso molecular absoluto (M) como el valor cuadrático medio (RMS) del radio, también conocido como radio de giro (Rg) se obtuvieron de una intercepción y pendiente, respectivamente, del registro

Debye. Los procedimientos de este proceso se detallan en Wyatt, P. J., *Anal. Chim. Acta*, 272, 1 (1993), que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

El enfoque Zimm-Stockmayer se usó para determinar la cantidad de LCB. Aunque SEC-MALS mide M y Rg en cada rebanada de un cromatograma de forma simultánea, los índices de ramificación, g_M , como una función de M podrían ser determinados en cada rebanada directamente y mediante la determinación de la relación de la Rg cuadrática media de moléculas ramificadas frente a las lineales, en el mismo M, como se muestra en la siguiente ecuación los subíndices *br* y *lin* representan polímeros ramificados y lineales, respectivamente).

$$g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2}$$

A un g_M determinado, el número medio ponderado de LCB por molécula (B_{3w}) se calculó utilizando la ecuación de Zimm-Stockmayer, mostrada en la ecuación siguiente, donde se asume que las ramificaciones son trifuncionales, o con forma de Y.

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[\frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\}$$

Frecuencia LCB (LCB_{Mi}), el número de LCB por cada 1.000 C, de la rebanada i-ésima se calculó después de manera más directa utilizando la siguiente ecuación (M_i es el MW (Peso Molecular) de la rebanada i-ésima):

$$LCB_{Mi} = 1.000 \cdot 14 \cdot B_{3w} / M_i$$

La distribución de LCB (LCBD) a través de la distribución de peso molecular (MWD) se estableció así para un polímero completo.

Ejemplo 1

Síntesis de dicloruro de η^5 -ciclopentadienil(2,6-di-ter-butil-4-metilfenoxi)titanio, MET-C

MET-C se preparó de la forma siguiente. Aproximadamente 50 ml de tolueno (~ 35 °C) se añadieron a un matraz con una mezcla de 0,97 gramos (4,42 mmol) de tricloruro de η^5 -ciclopentadieniltitanio (MET-A) y 1 gramo (4,42 mmol) de la sal de litio de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1-3 días. Después de que el LiCl sólido se retiró mediante centrifuga, y el tolueno se retiró en vacío, el producto resultante se recrystalizó en una mezcla disolvente de tolueno y heptano. Se produjeron aproximadamente 1,39 g de MET-C; el rendimiento era del 75 %.

Ejemplo 2

Síntesis de dicloruro de η^5 -ciclopentadienil(1,1,3-trifenil-2-propinoxi)titanio, MET-H

MET-H se preparó de la forma siguiente. Aproximadamente 1,1 g (5 mmol) de tricloruro de η^5 -ciclopentadieniltitanio (MET-A) se disolvieron en 30 ml de dietiléter, y la solución se enfrió a partir de -30 a -70 °C. Una mezcla de 1,42 gramos (5 mmol) de 1,1,3-trifenil-2-propin-1-ol y 0,8 ml de Et₃N seco en 30 ml de dietiléter se añadieron a lo largo de 30 min. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se retiró un sólido de color blanco mediante centrifuga. Se obtuvo un sólido de color naranja claro después de que el dietiléter se retirara en vacío. El producto resultante se recrystalizó en tolueno. Se produjeron aproximadamente 1,75 g de MET-H; el rendimiento era del 80 %. La FIG. 2 presenta el análisis mediante ¹H-NMR del producto MET-H.

Ejemplo 3

Síntesis de dicloruro de η^5 -ciclopentadienil(2,6-di-metoxifenoxi)titanio, MET-I

MET-I se preparó de la forma siguiente. Aproximadamente 0,5 gramos (2,28 mmol) de tricloruro de η^5 -ciclopentadieniltitanio (MET-A) y 0,35 gramos (2,28 mmol) de 2,6-dimetoxifenol se mezclaron en un disolvente de tolueno frío (~0 °C). Después de que la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, la temperatura se incrementó hasta 90 °C y se agitó durante la noche. Después de que el tolueno se retirara en vacío se obtuvo un sólido de color rojo oscuro. El producto se recrystalizó en tolueno. Se produjeron aproximadamente 0,67

g de MET-I; el rendimiento era del 91 %.

Ejemplo 4

5 Síntesis de dicloruro de η^5 -ciclopentadienil(6-alil-2-metoxifenoxi)titanio, MET-J

MET-J se preparó de la forma siguiente. Una solución de 1,5 g (9,1 mmol) de 2-alil-6-metoxifenol en tolueno se añadió lentamente a una solución de 2 g (9,1 mmol) de tricloruro de η^5 -ciclopentadieniltitanio (MET-A) en tolueno a temperatura ambiente. Después de que la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h, la temperatura se incrementó hasta 90 °C y se agitó durante la noche. Después de que el tolueno se retirara en vacío se obtuvo un sólido de color naranja. El producto se recrystalizó en tolueno. Se produjeron aproximadamente 2,84 g de MET-J; el rendimiento era del 90 %. La FIG. 3 presenta el análisis mediante $^1\text{H-NMR}$ del producto MET-J.

Ejemplo 5

15 Síntesis de dicloruro de η^5 -pentametilciclopentadienil(2-alil-6-metoxifenoxi)titanio, MET-K

MET-K se preparó de la forma siguiente. Una solución de 1 g (6,9 mmol) de 2-alil-6-metilfenol en tolueno se añadió lentamente a una solución de 2 g (6,9 mmol) de tricloruro de η^5 -pentametilciclopentadieniltitanio (MET-B) en tolueno a temperatura ambiente. Después de que la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h, la temperatura se incrementó hasta 90 °C y se agitó durante la noche. Después de que el tolueno se retirara en vacío se obtuvo un sólido de color rojo. El producto se recrystalizó en heptano. Aproximadamente se produjeron 2,2 g de MET-K; el rendimiento era del 80 %. La FIG. 4 presenta el análisis de $^1\text{H-NMR}$ del producto MET-K.

Ejemplo 6

Preparación de activadores-soportes de alúmina sulfatada

Los activadores-soportes de alúmina sulfatada se prepararon de la forma siguiente. La Bohemita se obtuvo a partir de W. R. Grace Company bajo la designación de "Alúmina A" y con una superficie específica de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poros de aproximadamente 1,3 ml/g. Este material se obtuvo como un polvo que tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 100 micrómetros. Este material se impregnó hasta humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente un 15 % de sulfato. Esta mezcla se colocaba después en una bandeja de horno plana y se dejaba secar en vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 16 horas.

Alúmina A, de W. R. Grace Company, se impregnó hasta incipiente humedad con una solución acuosa de 0,08 g de sulfato de amonio por ml de agua. La alúmina tenía una superficie específica de aproximadamente 330 m²/g y un volumen de poros de aproximadamente 1,3 ml/gramo. La cantidad de sulfato de amonio utilizado era igual al 20 % de la alúmina de partida, en peso. La mezcla resultante se secó en una estufa con vacío durante la noche a 120 °C, y después se tamizó a través de un tamiz de malla 35. Para calcinar la mezcla pulverizada resultante, el material se fluidizó en una corriente de aire seco a 550 °C durante 6 horas. Posteriormente, la alúmina sulfatada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exponer a la atmósfera. Esta alúmina sulfatada se usó como el activador-soporte en los ejemplos 7-61.

Ejemplos 7-61

Experimentos de polimerización utilizando metallocenos híbridos y alúmina sulfatada

La Tabla 1 resume ciertas condiciones de la reacción de polimerización y propiedades del polímero para los ejemplos 7-61. Las actividades del catalizador listadas están en kilogramos de polímero por mol de metalloceno híbrido por hora (kg polímero/mol Ti/h).

Una polimerización representativa con MET-D y alúmina sulfatada se llevó a cabo de la forma siguiente. Aproximadamente 2 mg de MET-D en 2 ml de tolueno se mezclaron con 300 mg de alúmina sulfatada en 2 ml de tolueno en un tubo de vidrio en atmósfera de nitrógeno. Después de aproximadamente un minuto, esta suspensión se añadió al reactor por debajo de 40 °C. El reactor se selló y se añadieron 2 l de isobutano y los contenidos se agitaron a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor se acercaba a 85 °C, se iniciaba la adición de etileno, y se alcanzaba rápidamente la temperatura de consigna de 90 °C. El reactor se mantenía a 90 °C durante 60 min. La producción era de 23.363 kg polímero/mol Ti/h. Véase el Ejemplo 10 en la Tabla 1.

Una polimerización representativa con MET-E y alúmina sulfatada se llevó a cabo de la forma siguiente. Aproximadamente 2 mg de MET-E en 2 ml de tolueno se mezclaron con 300 mg de alúmina sulfatada en 2 ml de tolueno en un tubo de vidrio en atmósfera de nitrógeno. Después de aproximadamente un minuto, esta suspensión se añadió al reactor por debajo de 40 °C. El reactor se selló y se añadieron 2 l de isobutano y los contenidos se agitaron a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor se acercaba a 85 °C, se iniciaba la adición de etileno, y

se alcanzaba rápidamente la temperatura de consigna de 90 °C. El reactor se mantenía a 90 °C durante 60 min. La producción era de 27.776 kg de polímero/mol Ti/h. Véase el Ejemplo 14 en la Tabla 1.

Una polimerización representativa con MET-I y alúmina sulfatada se llevó a cabo de la forma siguiente. Aproximadamente 2 mg de MET-I en 2 ml de tolueno se mezclaron con 300 mg de alúmina sulfatada en 2 ml de tolueno en un tubo de vidrio en atmósfera de nitrógeno. Después de aproximadamente un minuto, esta suspensión se añadió al reactor por debajo de 40 °C. El reactor se selló y se añadieron 2 l de isobutano y los contenidos se agitaron a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor se acercaba a 85 °C, se iniciaba la adición de etileno, y se alcanzaba rápidamente la temperatura de consigna de 90 °C. El reactor se mantenía a 90 °C durante 60 min. La producción era de 8.315 kg polímero/mol Ti/h. Véase el Ejemplo 26 en la Tabla 1.

Una polimerización representativa con MET-J y alúmina sulfatada se llevó a cabo de la forma siguiente. Aproximadamente 2 mg de MET-J en 2 ml de tolueno se mezclaron con 300 mg de alúmina sulfatada en 2 ml de tolueno en un tubo de vidrio en atmósfera de nitrógeno. Después de aproximadamente un minuto, esta suspensión se añadió al reactor por debajo de 40 °C. El reactor se selló y se añadieron 2 l de isobutano y los contenidos se agitaban a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor se acercaba a 85 °C, se iniciaba la adición de etileno, y se alcanzaba rápidamente la temperatura de consigna de 90 °C. El reactor se mantenía a 90 °C durante 60 min. La producción era de 22.994 kg polímero/mol Ti/h. Véase el Ejemplo 27 en la Tabla 1.

Una copolimerización representativa con MET-J, alúmina sulfatada e hidrógeno se llevó a cabo de la forma siguiente. Aproximadamente 2 mg de MET-J en 2 ml de tolueno se mezclaron con 300 mg de alúmina sulfatada en 2 ml de tolueno en un tubo de vidrio en atmósfera de nitrógeno. Después de aproximadamente un minuto, esta suspensión se añadió al reactor por debajo de 40 °C. El reactor se selló y se añadieron 2 l de isobutano y los contenidos se agitaron a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor se acercaba a 85 °C, se añadían 25 g de 1-hexeno con etileno e hidrógeno (delta de 0,31 MPa o 45 psi), y se alcanzaba rápidamente la temperatura de consigna de 90 °C. El reactor se mantenía a 90 °C durante 60 min. La producción era de 18.794 kg polímero/mol Ti/h. Véase el Ejemplo 52 en la Tabla 1.

Una polimerización representativa con MET-K y alúmina sulfatada se llevó a cabo de la forma siguiente. Aproximadamente 2 mg de MET-K en 2 ml de tolueno se mezclaron con 300 mg de alúmina sulfatada en 2 ml de tolueno en un tubo de vidrio en atmósfera de nitrógeno. Después de aproximadamente un minuto, esta suspensión se añadió al reactor por debajo de 40 °C. El reactor se selló y se añadieron 2 l de isobutano y los contenidos se agitaron a 700 rpm. A medida que la temperatura del reactor se acercaba a 85 °C, se iniciaba la adición de etileno, y se alcanzaba rápidamente la temperatura de consigna de 90 °C. El reactor se mantenía a 90 °C durante 60 min. La producción era de 27.623 kg polímero/mol Ti/h. Véase el Ejemplo 28 en la Tabla 1.

Utilizando análisis por ¹H-NMR, la relación de grupos terminales de vinilo frente a grupos terminales saturados se determinaba para ciertos polímeros producidos, y se abreviaba V/S en la Tabla 1. Para estos polímeros, la relación de grupos terminales de vinilo frente a grupos terminales saturados estaba en un intervalo de 0,6 a 0,9;

La FIG. 5 compara la distribución de pesos moleculares del polímero del Ejemplo 14, producido utilizando metaloceno híbrido MET-E, y la de un polímero convencional producido utilizando un sistema catalizador de metaloceno estándar. La distribución de pesos moleculares es mucho más ancha para el Ejemplo 14.

La FIG. 6 compara la distribución de pesos moleculares de los polímeros de los ejemplos 20 y 22, mientras que la FIG. 7 presenta la distribución de pesos moleculares del polímero del Ejemplo 47. Cada uno de estos polímeros tenía una distribución del peso molecular relativamente ancha.

La FIG. 8 presenta el radio de giro frente al logaritmo del peso molecular de un patrón lineal y los polímeros de los ejemplos 34 y 56, con datos de SEC-MALS. La FIG. 8 muestra que estos polímeros eran polímeros sustancialmente lineales con mínimas cantidades de LCB (ramificaciones de cadena larga).

Tabla 1. Condiciones de polimerización y propiedades del polímero para los Ejemplos 7-61.

Ejemplo	Tipo de catalizador	Peso de catalizador (mg)	TIBA (ml)	Alúmina Sulfatada (g)	1-hexeno (g)	DeltaP de H ₂ (MPa)	Etileno (MPa)	Temp. (°C)	Tiempo (min)
7	A	2	0,5	0,3			2,8	90	60
8	B	2	0,5	0,3			2,8	90	60
9	C	2	0,5	0,3			2,8	90	60
10	D	2	0,5	0,3			2,8	90	60
11	D	2	0,5	0,01		2,5	2,8	90	60
12	E	2	0,5	0,1			2,8	90	60
5,9	E	2	0,5	0,2			2,8	90	60
14	E	2	0,5	0,3			2,8	90	60
15	E	2	0,5	0,4			2,8	90	60
7,3	E	2	0,5	0,5			2,8	90	60
17	E	2	0	0,3			2,8	90	60
18	E	2	1	0,3			2,8	90	60
8,6	E	2	2	0,3			2,8	90	60
20	E	8	0,5	0,3		0,8	2,9	80	60
21	F	2	0,5	0,3			2,8	90	60
9,9	G	2	0,5	0,3			2,8	90	60
23	G	2	0,5	0,3		0,22	2,8	90	60
24	H	2	0,5	0,2		0,12	2,8	90	60
25	H	2	0,5	0,2		0,22	2,8	90	60

Tabla 1. Condiciones de polimerización y propiedades de los polímeros para los Ejemplos 7-61 (continuación).

Ejemplo	Tipo de catalizador	Peso de catalizador (mg)	TIBA (ml)	Alúmina Sulfatada (g)	1-hexeno (g)	DeltaP de H ₂ (MPa)	Etileno (MPa)	Temp. (°C)	Tiempo (min)
26	I	2	0,5	0,3			2,8	90	60
27	J	2	0,5	0,3			2,8	90	60
28	K	2	0,5	0,3			2,8	90	60
29	K	2	0,5	0,3			2,4	80	60
30	K	2	0,5	0,3			3,4	105	60
31	K	2	0,5	0,2		0,12	2,8	90	60
32	K	2	0,5	0,2		0,22	2,8	90	60
14,9	C	2	0,5	0,3	34		2,0	80	60
34	D	2	0,5	0,3	25		2,8	90	60
35	D	2	0,5	0,3	25	0,12	2,8	90	60
16,3	D	2	0,5	0,3	25	0,22	2,8	90	60
16,8	D	2	0,5	0,3	25	0,31	2,8	90	60
17,2	D	2	0,5	0,3	25	0,41	2,8	90	60
39	D	2	0,5	0,3	25	0,50	2,9	90	60
40	D	2	0,5	0,3	57	0,46	2,8	90	60
18,6	D	2	0,5	0,3	87	0,46	2,8	90	60
42	D	2	0,5	0,3	118	0,46	2,8	90	60
43	D	2	0,5	0,3	150	0,46	2,7	90	60

Tabla 1. Condiciones de polimerización y propiedades de los polímeros para los Ejemplos 7-61 (continuación).

Ejemplo	Tipo de catalizador	Peso de catalizador (mg)	TIBA (ml)	Alúmina Sulfatada (g)	1-Hexeno (g)	DeltaP de H ₂ (MPa)	Etileno (MPa)	Temp. (°C)	Tiempo (min)
44	E	8	0,5	0,3	25	0,80	2,9	80	60
45	G	2	0,5	0,3	34		2,0	80	60
46	G	2	0,5	0,3	70		2,0	80	60
47	G	2	0,5	0,3	106		2,0	80	60
48	H	2	0,5	0,2	57		2,8	90	60
49	H	2	0,5	0,2	118		2,8	90	60
50	J	2	0,5	0,3	25		2,8	90	60
51	J	2	0,5	0,3	25	0,12	2,8	90	60
52	J	2	0,5	0,3	25	0,31	2,8	90	60
53	J	2	0,5	0,3	25	0,50	2,9	90	60
54	J	2	0,5	0,3	25	0,92	2,9	90	60
55	J	2	0,5	0,3	57	0,46	2,8	90	60
56	J	2	0,5	0,3	87	0,46	2,8	90	60
57	J	2	0,5	0,3	118	0,46	2,8	90	60
58	J	2	0,5	0,3	150	0,46	2,7	90	60
59	K	2	0,5	0,3	57		2,4	80	60
60	K	2	0,5	0,3	118		2,4	80	60
61	K	2	0,5	0,3	150		2,4	80	60

Tabla 1. Condiciones de polimerización y propiedades de los polímeros para los Ejemplos 7-61 (continuación).

Ejemplo	Tipo de catalizador	Actividad del catalizador	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Densidad(g/cm ³)	V/S
7	A	10.474	0,032	8,9						
8	B	13.359	0,003	8,2						
9	C	24.524								
10	D	23.363								
11	D	23.793	0,025	70,5	23,66	220,5	1690,1	9,32		
12	E	12.597	0,05	3,9	43,40	235,7	843,7	5,43		
5,9	E	16.752	0,095	18,0						
14	E	27.776	0,16	26,4						
15	E	19.350	0,149	115,9	21,75	157,7	1399,8	7,25		
7,3	E	20.211	0,12	72,4						
17	E	N/A		34,9						
18	E	8.541	0,336	75,1						
8,6	E	14.269	0,45	66,3						
20	E	6.269	0,025	13,6	32,74	245,8	2059,8	7,51	0,9631	
21	F	2.777								
9,9	G	21.448	0,195	572,8	21,52	197,5	2059,2	9,18	0,9669	
23	G	12.033	0,094	298,3						
24	H	1.729								
25	H	1.145								

Tabla 1. Condiciones de polimerización y propiedades de los polímeros para los Ejemplos 7-61 (continuación).

Ejemplo	Tipo de catalizador	Actividad del catalizador	MI (g/10 min)	HLMl (g/10 min)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Densidad (g/cm ³)	V/S
26	I	8.315		8,7						
27	J	22.994	0,02	15,3	25,59	216,0	1.682,1	8,44		0,85
28	K	27.623	0,024	9,1	22,42	290,6	3.162,9	12,96		
29	K	11.334	demasiado bajo	1,6						
30	K	18.636	0,64	45,0	22,12	276,6	2.610,8	12,5		
31	K	9.228								
32	K	7.121								
14,9	C	6.687								
34	D	17.960	0,47	39,6	24,62	171,9	1.471,9	6,98	0,9536	
35	D	12.219	0,038	38,4	22,33	205,2	2.084,5	9,19	0,9516	
16,3	D	9.425	0,474	120,1					0,9502	
16,8	D	10.745	0,367	107,6						0,67
17,2	D	9.210	0,39	79,9						
39	D	9.885	0,35	168,7						
40	D	8.811	1,04	151,6	17,21	185,0	2.239,3	10,75		
18,6	D	11.513	2,465	129,7	16,11	158,8	2.333,6	9,86		
42	D	9.041	2,1	185,2						
43	D	9.763	1,57	138,9						

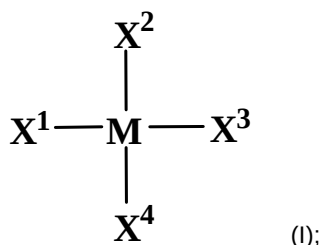
Tabla 1. Condiciones de polimerización y propiedades de los polímeros para los Ejemplos 7-61 (continuación).

Ejemplo	Tipo de catalizador	Actividad del catalizador	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Densidad (g/cm ³)	V/S
44	E	7.883	0,169	25,3	30,94	255,6	2.438,4	8,26	0,9582	
45	G	9.186			22,07	182,8	2.301,9	8,28	0,9583	
46	G	14.008	1,37	156,3	18,85	144,5	2.008,7	7,67	0,9523	
47	G	10.747	2,06	224,9	17,72	131,5	2.027,8	7,42	0,9501	
48	H	1.075								
49	H	2.360								
50	J	21.640	0,69	38,9	21,07	165,9	1.531,9	7,88		
51	J	16.747	0,597	49,2						
52	J	18.794	1,008	95,9	19,21	171,1	2.051,8	8,91		
53	J	16.347	1,46	126,2						
54	J	9.631	1,59	155,5						
55	J	13.276	1,47	123,3						
56	J	9.284	1,31	125,8	17,61	165,8	1.929,9	9,41	0,9563	
57	J	6.994	0,92	104,6					0,9547	
58	J	10.100	5,29	250,9					0,9516	0,66
59	K	14.965	0,09	10,1						
60	K	17.092	0,25	18,3						
61	K	12.899	0,24	31,8						

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno híbrido y un activador-soporte,

5 en donde el compuesto de metalloceno híbrido tiene la fórmula:



en donde:

10 M es Zr, Hf o Ti;

X^1 y X^2 independientemente son un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

15 X^3 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, en donde cualquiera de los sustituyentes en X^3 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

20 X^4 es $-\text{O}-\text{R}^A$, $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}^B_3$ u $-\text{O}-\text{C}-\text{R}^B_3$;

en donde:

25 R^A es un grupo arilo sustituido con un primer grupo alcoxi y un segundo sustituyente seleccionado de un alquilo, cicloalquilo, o un segundo grupo alcoxi, en donde cualquiera de los sustituyentes adicionales en R^A son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi; y

30 cada R^B es, independientemente, un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos, y

en donde el activador soporte comprende:

35 un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones; un mineral de arcilla; una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido; un mineral de silicato estratificado; un mineral de silicato no estratificado; un mineral de aluminosilicato estratificado; un mineral de aluminosilicato no estratificado; o combinaciones de los mismos.

2. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde:

40 X^4 es $-\text{O}-\text{R}^A$; y

R^A es un grupo arilo 2,6-disustituido.

3. La composición del catalizador de la reivindicación 2, en donde:

45 el primer grupo alcoxi en R^A es un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi, o un grupo butoxi; y

50 el segundo sustituyente en R^A es un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi.

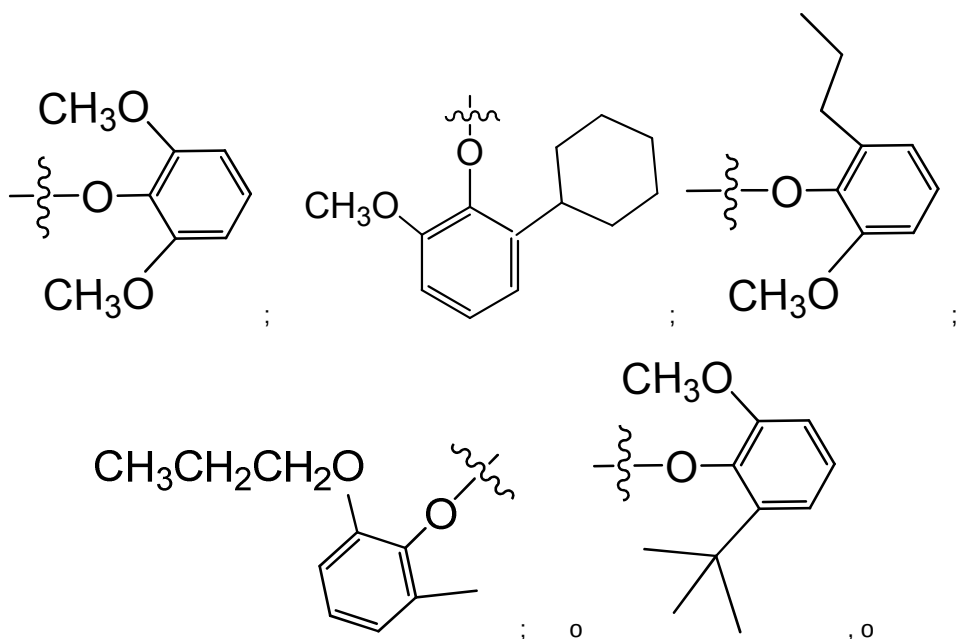
4. La composición del catalizador de la reivindicación 2, en donde:

55 M es Ti;

X^1 y X^2 son, independientemente, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un haluro; y

X^3 es un grupo ciclopentadienilo, sustituido o no sustituido.

5. La composición del catalizador de la reivindicación 1, en donde X^4 es:

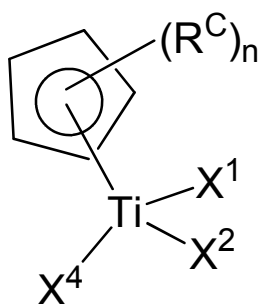


en donde:

X^4 es $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$; y

cada R^B es, independientemente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etinil-2-fenilo o un grupo 1-etinil-2-fenilo;

6. La composición del catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metalloceno híbrido tiene la fórmula:



(II);

en donde, en la fórmula (II):

X^1 y X^2 son, independientemente, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un haluro;

cada R^C es, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo o un grupo hexilo;

n es un número entero de 0 a 5, incluidos;

X^4 es $-O-R^A$, $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$;

en donde:

R^A es un grupo arilo 2,6-disustituído, en donde el sustituyente en la posición 2 es un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi, y el sustituyente en la posición 6 es un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi o un grupo butoxi; y

cada R^B es, independientemente, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo toliilo, un grupo xililo, un grupo metilbencilo, un grupo 1-etenilo-2-fenilo o un grupo 1-etinil-2-fenilo.

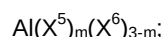
7. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones, en donde:

el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesita, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. y

el anión que retira electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato, o cualquier combinación de los mismos.

8. La composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde el activador-soporte comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, o cualquier combinación de las mismas, preferiblemente en donde el activador-soporte comprende alúmina sulfatada.

9. La composición de catalizador de la reivindicación 1, que comprende además un compuesto de organoaluminio que tienen el fórmula:



en donde:

X^5 es un hidrocarbilo;

X^6 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y

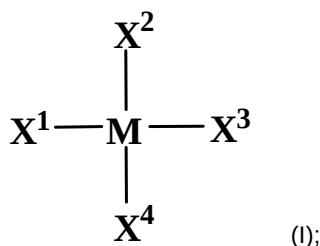
m es de 1 a 3, incluidos, o la composición de catalizador de la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador comprende además un compuesto de organoaluminio, y en donde el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

10. Un proceso de polimerización de olefinas, comprendiendo el proceso:

poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende:

(i) un activador-soporte en donde el activador-soporte comprende: un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones; un mineral de arcilla; una arcilla pilareada; una arcilla exfoliada; una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido; un mineral de silicato estratificado; un mineral de silicato no estratificado; un mineral de aluminosilicato estratificado; un mineral de aluminosilicato no estratificado; o combinaciones de los mismos; y

(ii) un compuesto de metalloceno híbrido que tiene fórmula (I):



en donde:

M es Zr, Hf o Ti;

X^1 y X^2 son, independientemente, un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

X^3 es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, en donde cualquiera de los sustituyentes en X^3 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

5 X^4 es $-O-R^A$, $-O-Si-R^B_3$ u $-O-C-R^B_3$;

en donde:

10 R^A es un grupo arilo sustituido con un primer grupo alcoxi y un segundo sustituyente seleccionado de un grupo alquilo, cicloalquilo, o un segundo alcoxi, en donde cualquiera de los sustituyentes adicionales en R^A son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi; y

cada R^B es, independientemente, un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos, y

15 11. El proceso de la reivindicación 10, en donde el proceso se realiza en un reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave, o una combinación de los mismos.

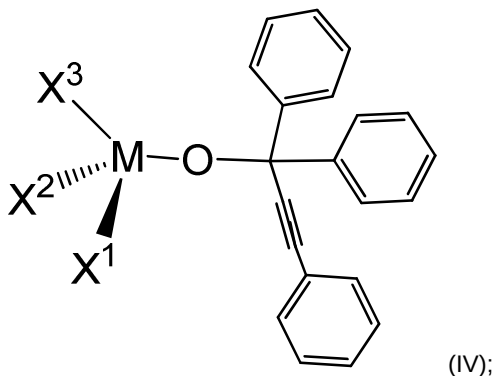
20 12. El proceso de la reivindicación 10, en donde el monómero de olefina es etileno, propileno, o estireno, o en donde el monómero de olefina es etileno, y el comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o una mezcla de los mismos.

25 13. El proceso de la reivindicación 10, en donde:
el polímero de olefina tiene menos de aproximadamente 0,002 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales;

el polímero de olefina tiene una relación Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20;

30 el polímero de olefina tiene una relación de grupos terminales de vinilo frente a grupos terminales saturados en un intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,9; o
cualquier combinación de los mismos.

14. Un compuesto que tiene la fórmula:



en donde:

40 cada M en la fórmula (IV) es, independientemente, Zr, Hf o Ti;

cada X^1 y X^2 es, independientemente, un haluro o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos;

45 cada X^3 es, independientemente, un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no sustituido, en donde cualquier sustituyente en X^3 son, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, o una combinación de los mismos.

15. El compuesto de la reivindicación 14, en donde:

M en la fórmula (IV) es Ti;

50 cada X^1 y X^2 es, independientemente, un grupo metilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, o un haluro; y

cada X^3 es un grupo ciclopentadienilo, sustituido o no sustituido, o en donde el compuesto es:

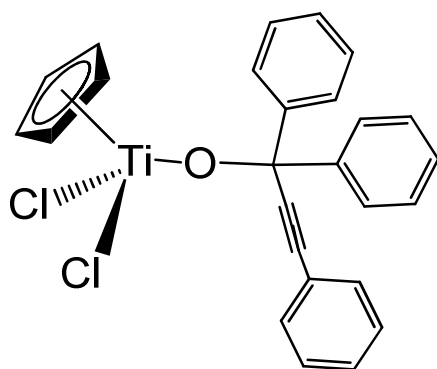


FIG. 1

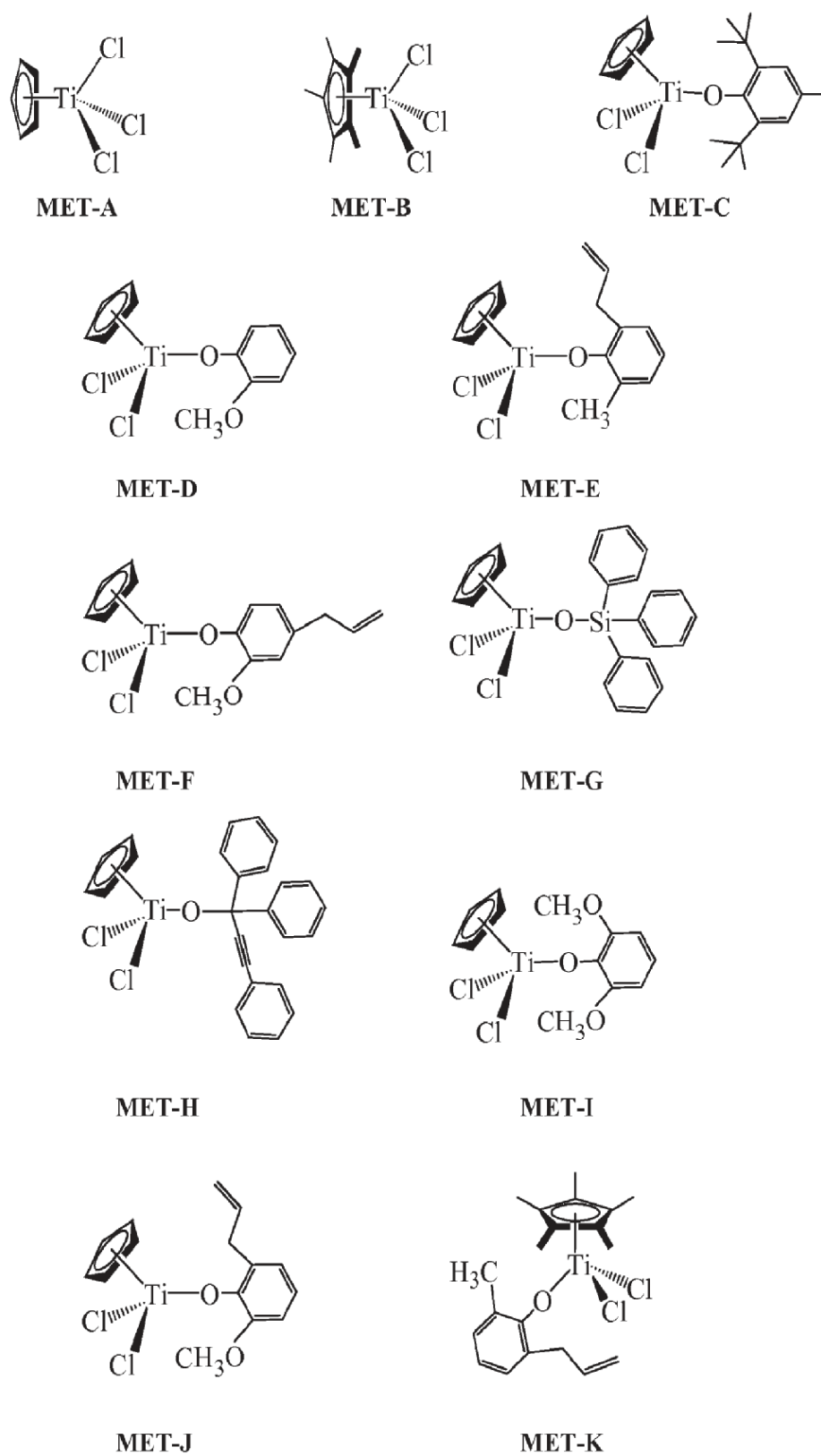


FIG. 2

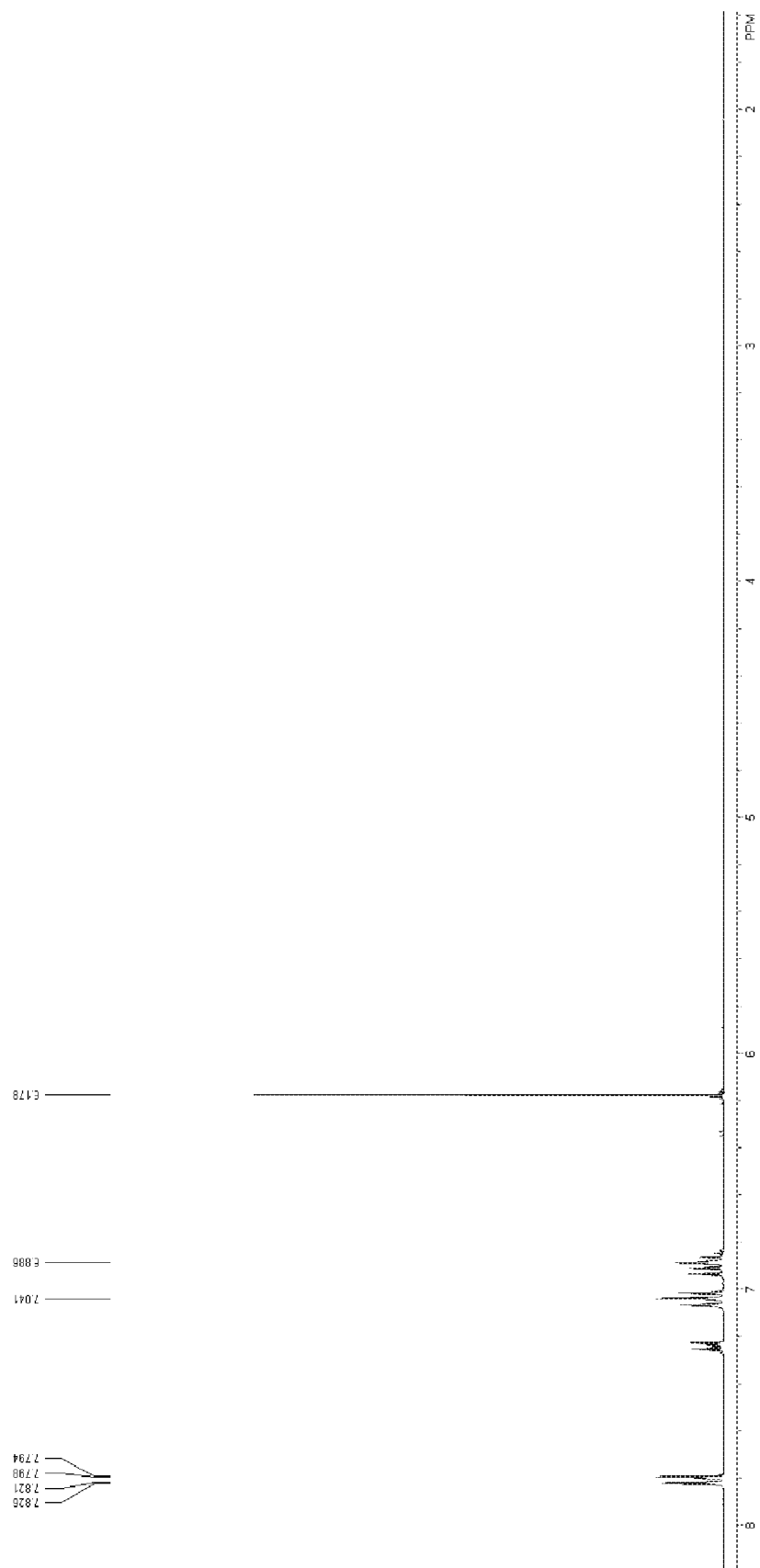


FIG. 3

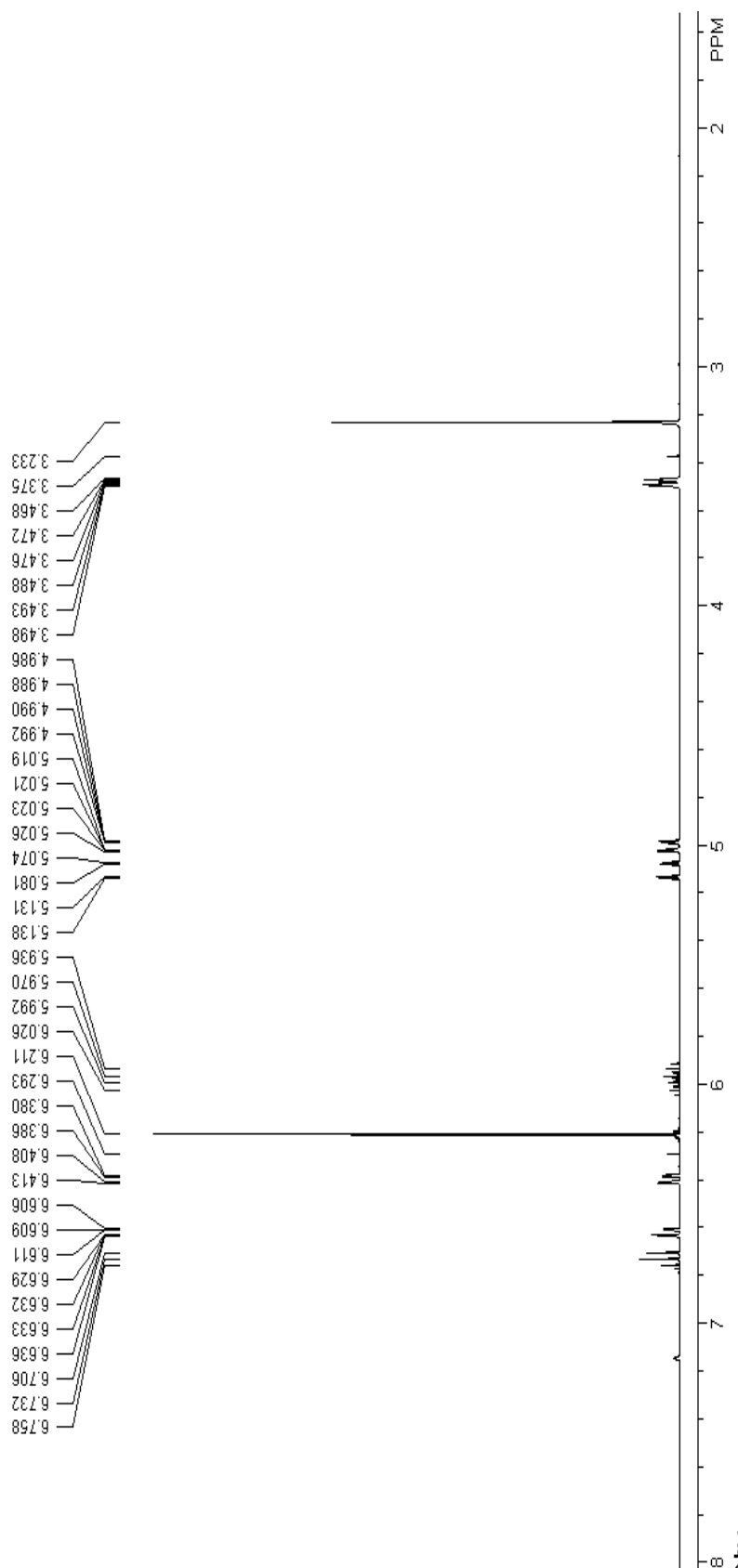


FIG. 4

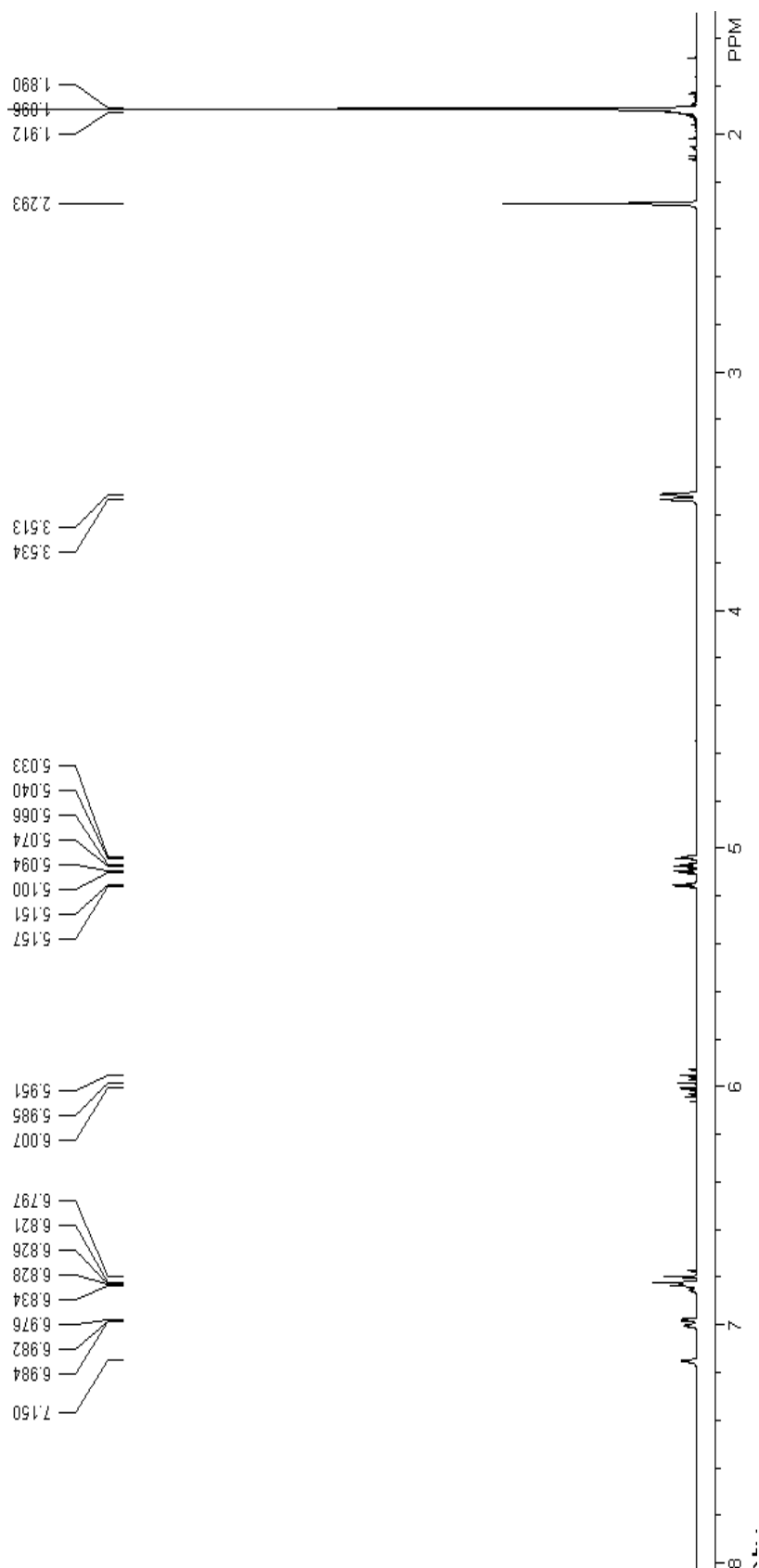
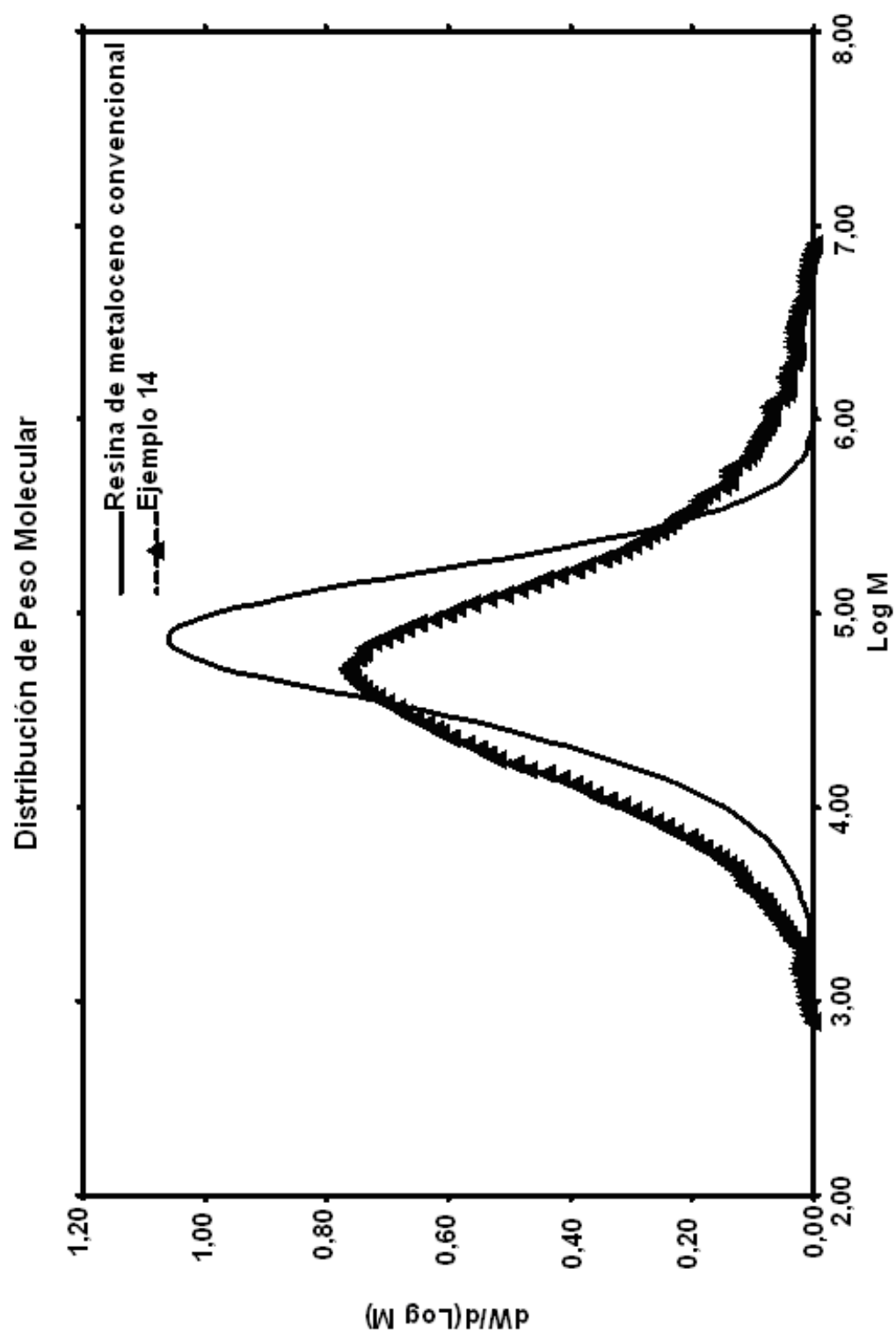
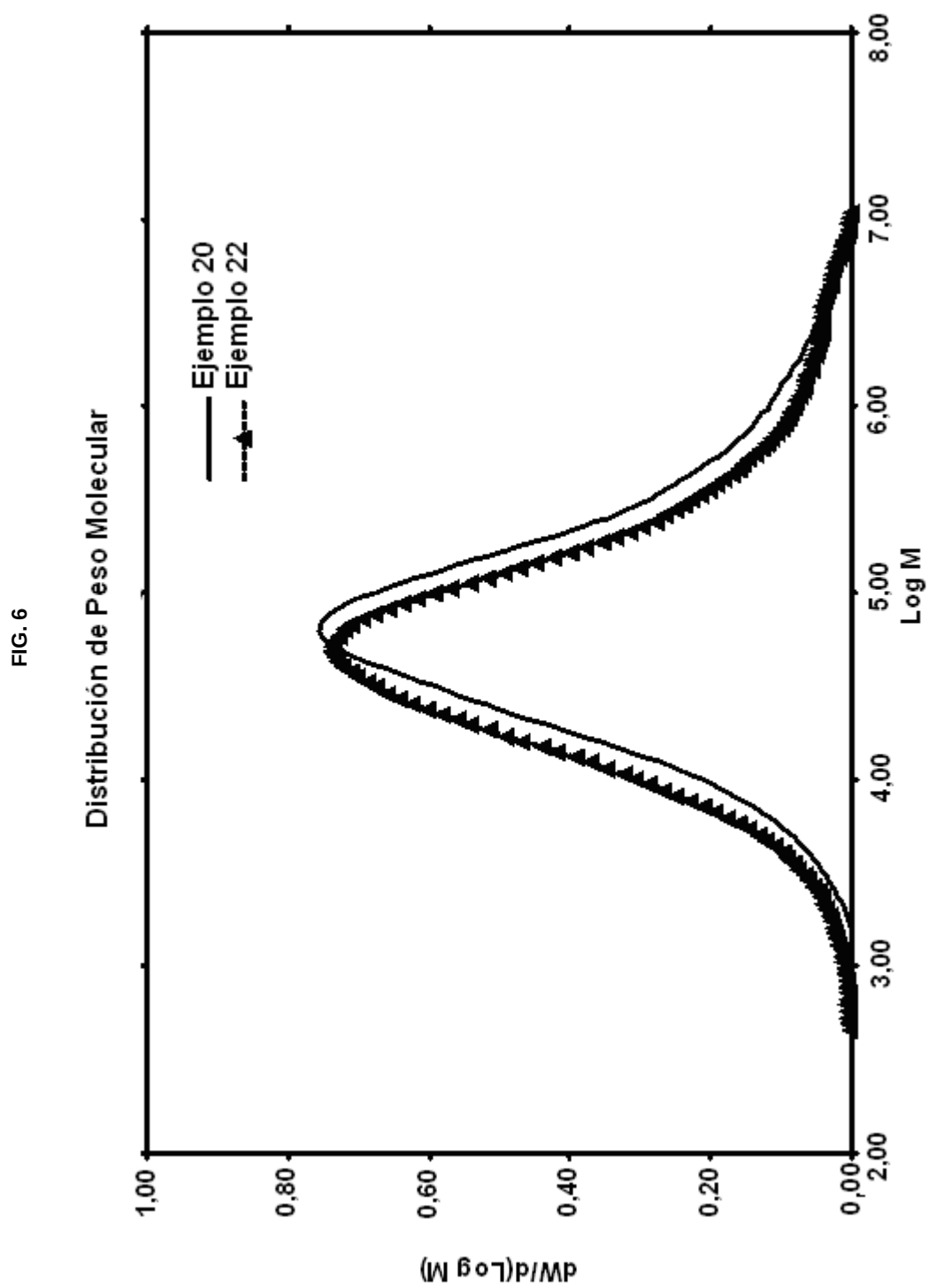


FIG. 5





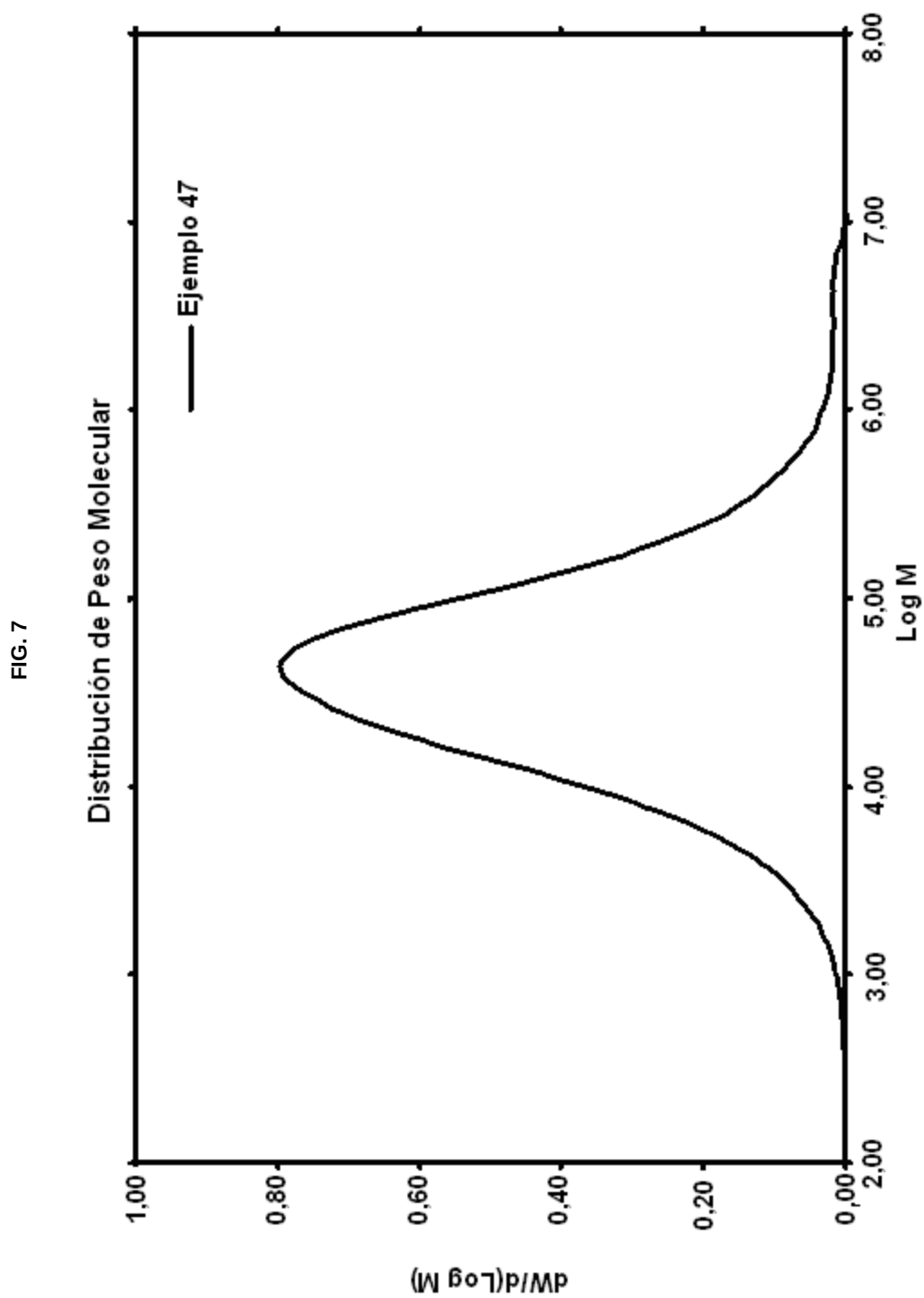


FIG. 8

