

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 521**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2013 PCT/US2013/061547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14052364**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2013 E 13773533 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2900705**

54 Título: **Sistemas catalizadores duales de metaloceno y semi sándwich para producir polímeros de amplia distribución de peso molecular**

30 Prioridad:

25.09.2012 US 201213625898

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

10.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DING, ERRUN;
YANG, QING;
YU, YOULU;
GUATNEY, LLOYD W y
ASKEW, JIM B**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 641 521 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

Sistemas catalizadores duales de metaloceno y semi sándwich para producir polímeros de amplia distribución de peso molecular

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

5 Poliolefinas tales como homopolímero de polietileno de alta densidad (PEAD) y copolímero de polietileno lineal de baja densidad (PELBD) pueden ser producidas utilizando varias combinaciones de sistemas de catalizador y procedimientos de polimerización. Un sistema catalítico a base de cromo puede producir, por ejemplo, polímeros con amplias distribuciones de pesos moleculares.

10 Sería beneficioso producir dichos polímeros de amplia distribución de pesos moleculares usando sistemas catalíticos no basados en cromo. En consecuencia, la presente invención se dirige a este fin.

La patente internacional WO 01/05849 A1 describe un catalizador soportado para la polimerización de olefinas que presenta al menos dos componentes catalíticos con diferentes constantes de propagación y/o terminación, donde cada componente catalítico debe presentar al menos un ligando fosfinimino.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

15 El asunto de la invención se presenta en las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La **FIG. 1** presenta una representación gráfica de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los Ejemplos 1-4.

La **FIG. 2** presenta una representación gráfica de la distribución de pesos moleculares del polímero del Ejemplo 5.

20 La **FIG. 3** presenta una representación gráfica de viscosidad dinámica del fundido frente a la frecuencia a 190°C para el polímero del Ejemplo 1.

La **FIG. 4** presenta una representación gráfica de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros del Ejemplo 6 (usando MET-B), Ejemplo 7 (usando MET-B y CpTiCl₃ en una relación en peso 2:1) y Ejemplo 8 (usando MET-B y CpTiCl₃ en una relación en peso 1:1).

25 DEFINICIONES

Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique de otro modo, se aplican las siguientes definiciones a esta descripción. Si en esta descripción se utiliza un término, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición de la IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª Ed (1.997), siempre y cuando esa definición no entre en conflicto con cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente memoria o haga indefinida o no posibilite cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición. En la medida en que cualquier definición o utilización proporcionada por cualquier documento citado entre en conflicto con la definición o utilización proporcionada en la presente memoria, prevalece la definición o utilización proporcionada en la presente memoria.

35 Respecto a los términos o expresiones de transición de reivindicación, el término de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene o "caracterizado por", es indefinido y no excluye elementos o etapas del método no citados, adicionales. La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión de transición "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los componentes o etapas especificados y aquéllos que no afectan de manera material a la característica o características básicas y nuevas de la invención reivindicada. Una reivindicación de

40 "que consiste esencialmente en" ocupa un nivel medio entre reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato de "que consiste en" y reivindicaciones completamente abiertas que se redactan en un formato de "que comprende". Por ejemplo, una materia prima que consiste esencialmente en componente A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra comercialmente producida o comercialmente disponible de componente A. Cuando una reivindicación incluye diferentes elementos y/o clases de elementos (por ejemplo, una etapa del

45 método, elementos de la materia prima y/o elementos del producto, entre otras posibilidades), los términos de transición que comprende, que consiste esencialmente en y que consiste en, sólo se aplican a la clase de elemento para la que se utilizan y es posible tener diferentes términos o expresiones de transición utilizados con diferentes elementos en una reivindicación. Por ejemplo, un método puede consistir en ciertas etapas, pero utiliza un sistema de catalizador que comprende componentes mencionados y otros componentes no mencionados. Aunque se

50 describen composiciones y métodos en la presente memoria en términos de "que comprende" varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas, a menos que se indique de otro modo. Por ejemplo, una composición de catalizador consistente con los aspectos de la presente invención puede comprender, alternativamente, puede consistir

esencialmente en o alternativamente, puede consistir en: (i) componente catalítico I, (ii) componente catalítico II, (iii) un activador y (iv) opcionalmente, un cocatalizador.

Los términos "un", "uno", "el", se destinan a incluir alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique de otro modo. Por ejemplo, la descripción de "un activador-soporte" o "un compuesto de metaloceno" se destina a abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un, activador-soporte o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique de otro modo.

Se indican grupos de elementos usando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en *Chemical and Engineering News*, 63 (5), 27, 1.985. En algunos casos, puede indicarse un grupo de elementos usando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales de alquilo para elementos del Grupo 1, metales alcalino-térreos para elementos del Grupo 2, metales de transición para elementos del Grupo 3-12 y halógenos o haluros para elementos del Grupo 17.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, la estructura o nombre general presentado también se destina a abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que puedan surgir de una serie particular de sustituyentes, a menos que se indique de otro modo. De esta manera, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que explícitamente se indique otra cosa; por ej., una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Además, la referencia a una estructura o nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya estén en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de una serie particular de sustituyentes.

Un "grupo" químico se describe según cómo ese grupo se deriva formalmente de una referencia o compuesto "precursor", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno retirados formalmente del compuesto precursor para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos se pueden utilizar como sustituyentes o coordinados o unidos a átomos metálicos. Como ejemplo, un "grupo alquilo" formalmente puede ser derivado retirando un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un "grupo alquileo" formalmente puede ser derivado retirando dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, puede usarse un término más general para abarcar una variedad de grupos que formalmente se derivan eliminando cualquier número ("uno o más") de átomos de hidrógeno de un compuesto precursor, que en este ejemplo puede describirse como un "grupo alcano" y que abarca un "grupo alquilo", un "grupo alquileo" y los materiales han retirado tres o más átomos de hidrógeno, como sea necesario para la situación, del alcano. La descripción de que un sustituyente, ligando u otro resto químico pueda constituir un "grupo" particular, implica que se siguen las reglas conocidas de estructura y enlace químicos cuando se emplea ese grupo como se describe. Cuando se describe que un grupo es "derivado por", "derivado de", "formado por" o "formado de", dichos términos se usan en un sentido formal y no se destinan a reflejar ningún método o procedimiento sintético específico, a menos que se especifique de otro modo o el concepto lo requiera de otro modo.

El término "sustituido" cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, se destina a describir cualquier resto que no sea hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo y se destina a que no sea limitante. También puede referirse un grupo o grupos en la presente memoria como "insustituídos" o por términos equivalentes tales como "no sustituidos," que se refiere al grupo original en el que un resto que no es hidrógeno no reemplaza a un hidrógeno en ese grupo. A menos que se especifique de otro modo, "sustituido" se destina a no ser limitante y a incluir sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos como entiende un experto ordinario en la materia.

El término "hidrocarburo", siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que contiene sólo carbono e hidrógeno. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado retirando un átomo de hidrógeno de un grupo hidrocarbonado (es decir, un grupo que contiene sólo carbono e hidrógeno). Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen etilo, fenilo, toliilo, propenilo. De manera similar, un "grupo hidrocarbilenilo" se refiere a un grupo formado retirando dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Por lo tanto, según la terminología usada en la presente memoria, un "grupo hidrocarbonado" se refiere a un grupo generalizado formado retirando uno o más átomos de hidrógeno (como sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo" y "grupo hidrocarbonado" puede ser alifático o aromático, acíclico o cíclico y/o lineal o ramificado. Un "grupo hidrocarbilo", "grupo hidrocarbilenilo" y "grupo hidrocarbonado" pueden incluir anillos, sistemas de anillo, anillos aromáticos y sistemas de anillo aromático, que sólo contienen carbono e hidrógeno. "Grupos hidrocarbilo", "grupos hidrocarbilenilo" y "grupos hidrocarbonado" incluyen, como ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, grupo alquilo, alquileo, alcano,

grupos cicloalquilo, cicloalquileo, cicloalcano, grupos aralquilo, aralquileo y aralcano, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

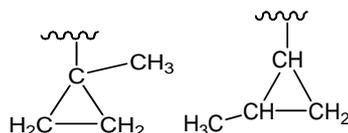
Un compuesto alifático es una clase de compuestos carbonados acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados, excluyendo compuestos aromáticos, por ejemplo, un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático.

- 5 Un "grupo alifático" es un grupo generalizado formado retirando uno o más átomos de hidrógeno (como sea necesario para el grupo particular) de un átomo de carbono de un compuesto alifático. Los compuestos alifáticos y, por lo tanto, los grupos alifáticos pueden contener grupo o grupos funcionales orgánicos y/o átomo o átomos distintos de carbono e hidrógeno.

- 10 El término "alcano" siempre que se use en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a un compuesto hidrocarbonado saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). El término "grupo alquilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano. De manera similar, un "grupo alquileo" se refiere a un grupo formado retirando dos átomos de hidrógeno de un alcano (sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un "grupo alcano" es un término general que se refiere a un grupo formado retirando uno o más átomos de hidrógeno (como sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un "grupo alquilo", "grupo alquileo" y "grupo alcano" puede ser acíclico o cíclico y/o lineal o ramificado a menos que se especifique de otro modo. Los grupos alquilo primario, secundario y terciario, derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario y terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo puede derivar de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($\text{R} \neq \text{H}$), R_2CH ($\text{R} \neq \text{H}$) y R_3C ($\text{R} \neq \text{H}$) son grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios, respectivamente.

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

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



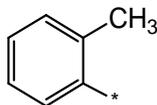
- 35 De manera similar, un "grupo cicloalquileo" se refiere a un grupo derivado de retirar dos átomos de hidrógeno de un cicloalcano, al menos uno de los cuales es un carbono de anillo. De esta manera, un "grupo cicloalquileo" incluye un grupo derivado de un cicloalcano en el que se retiran dos átomos de hidrógeno, formalmente, del mismo carbono del anillo, un grupo derivado de un cicloalcano en el que se retiran dos átomos de hidrógeno, formalmente, de dos diferentes carbonos del anillo y un grupo derivado de un cicloalcano en el que se retira un primer átomo de hidrógeno, formalmente, de un carbono del anillo y se retira formalmente un segundo átomo de hidrógeno de un átomo de carbono que no es un carbono del anillo. Un "grupo cicloalcano" se refiere a un grupo generalizado formado retirando uno o más átomos de hidrógeno (como sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono de anillo) de un cicloalcano.

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

- 55 Un "grupo alqueniilo" es un grupo univalente derivado de un alqueno por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. De esta manera, "grupo alqueniilo" incluye grupos en los que el átomo de hidrógeno se retira formalmente de un átomo de carbono hibridado (olefínico) sp^2 y grupos en los que el átomo de hidrógeno se retira formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y a menos que se especifique de

otro modo, los grupos 1-propenilo (-CH=CHCH₃), 2-propenilo [(CH₃)C=CH₂] y 3-propenilo (-CH₂CH=CH₂) están abarcados por el término "grupo alqueniilo". De manera similar, un "grupo alqueniilo" se refiere a un grupo formado retirando formalmente dos átomos de hidrógeno de un alqueno, sean dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes. Un "grupo alqueno" se refiere a un grupo generalizado formado retirando uno o más átomos de hidrógeno (como sea necesario para el grupo particular) de un alqueno. Cuando se retira el átomo de hidrógeno de un átomo de carbono que participa en un doble enlace carbono-carbono, tanto la regioquímica del carbono del que se retira el átomo de hidrógeno como la regioquímica del doble enlace carbono-carbono pueden especificarse. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un grupo alqueno. Los grupos alqueno también pueden identificarse además por la posición del doble enlace carbono-carbono.

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



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

Un "haluro" tiene su significado normal. Ejemplos de haluros incluyen: fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

El término "polímero" se usa en la presente memoria de manera genérica para incluir homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, olefínicos. Un copolímero deriva de un monómero de olefina y de un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero deriva de un monómero de olefina y de dos comonómeros de olefinas. En consecuencia, "polímero" abarca copolímeros y terpolímeros derivados de cualquier monómero y comonómero o comonómeros olefínicos descritos en la presente memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y terpolímeros de etileno. 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 se podría clasificar como copolímero de etileno/1-hexeno.

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

El término "cocatalizador" se usa en general en la presente memoria para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos de ionización, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, que pueden constituir un componente de una composición catalítica, cuando se use, por ejemplo, además de un activador-soporte. El término "cocatalizador" se usa sin considerar la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual el compuesto puede funcionar.

Los términos "óxido sólido tratado de manera química", "compuesto de óxido sólido tratado", se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico, sólido, de porosidad relativamente alta, que puede presentar comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted y que ha sido tratado con un componente se retira electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente que retira electrones es típicamente un compuesto fuente de anión que retira electrones. De esta manera, 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. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "activador-soporte" de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Los términos "soporte" y "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 término "activador", como se usa en la presente memoria, se refiere, en general, a una sustancia que es capaz de convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (por 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 de organoboro u organoborato y compuestos iónicos

ionizantes. Los aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes se refieren, 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 aluminoxano, organoboro u organoborato y materiales iónicos ionizantes son normalmente referidos como cocatalizadores.

5 El término "compuesto de fluoroorganoboro" se usa en la presente memoria con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término "compuesto de fluoroorganoborato" tiene también su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[catión]^+[BY_4]$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se refieren, en general y colectivamente, como "compuestos de organoboro u organoborato".

10 Los términos "metaloceno", "semimetaloceno" y "metaloceno híbrido", como se usan en la presente memoria, describen compuestos que comprenden al menos un resto de tipo η^3 a η^5 - cicloalcadienilo, en el que los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, que incluyen derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de éstos. Posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado, sustituido, y fluorenilo parcialmente saturado, sustituido. En algunos contextos, el metaloceno se refiere simplemente como el "catalizador", de la misma manera el término "cocatalizador" se usa en la presente memoria para referirse, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

20 Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador" y "sistema de catalizador", no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema de catalizador reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador, el compuesto o los compuestos de metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla de puesta en contacto previa o el activador (por ejemplo, activador-soporte), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador" y "sistema de catalizador", abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier o cualesquiera productos pueden resultar de la puesta en contacto de estos componentes de partida iniciales y esto incluye tanto sistemas o composiciones de catalizador heterogéneo como homogéneo. Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador" y "sistema de catalizador", se usan indistintamente en toda esta descripción.

30 El término "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en las que 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 la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, mezclas, disoluciones, suspensiones, productos de reacción 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 manera similar, el término "poner en contacto" se usa en la presente memoria para referirse a materiales que pueden ser mezclados, combinados, puestos en suspensión, disueltos, hechos reaccionar, tratados o de otro modo puestos en contacto de alguna otra manera.

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

60 Adicionalmente, la mezcla puesta en contacto previamente puede describir una mezcla de compuesto o compuestos de tipo metaloceno y compuesto o compuestos de organoaluminio, previa a la puesta en contacto de esta mezcla con un activador-soporte o activadores-soportes. Esta mezcla puesta en contacto previamente puede también describir una mezcla de compuesto o compuestos de metaloceno, 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 cocatalizador de organoaluminio.

De forma similar, el término mezcla "puesta en contacto posteriormente" se usa en la presente memoria 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 "puesto en contacto previamente" o primera mezcla de componentes de catalizador que eran puestos en contacto durante un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla "puesta en contacto posteriormente" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de compuesto o compuestos de tipo metaloceno, monómero o monómeros de olefina, compuesto o compuestos de organoaluminio y activador-soporte o activadores-soportes, formados a partir de la puesta en contacto de la mezcla puesta en contacto previamente de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente. A menudo, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente 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 puesta en contacto previamente, como se describe en la presente memoria. En consecuencia, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. 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, consistentes con la descripción en la presente memoria. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o en lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, como se usa en la presente memoria, se refiere a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo hidrocarbilo con 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) e incluye 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 manera similar, sigue otro ejemplo representativo para el peso molecular promedio numérico (M_n) de un polímero olefínico producido en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que M_n puede estar en un intervalo de 8.000 a 25.000 g/moles, los Solicitantes tienen el propósito de señalar que el M_n puede ser igual a 8.000, 9.000, 10.000, 11.000, 12.000, 13.000, 14.000, 15.000, 16.000, 17.000, 18.000, 19.000, 20.000, 21.000, 22.000, 23.000, 24.000 o 25.000 g/mol. Adicionalmente, el M_n puede estar en cualquier intervalo de 8.000 a 25.000 (por ejemplo, de 10.000 a 22.000) y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre 8.000 y 25.000 (por ejemplo, el M_n puede estar en un intervalo de 8.000 a 10.000 o de 15.000 a 25.000. Del mismo modo, todos los otros intervalos descritos en la presente memoria 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.

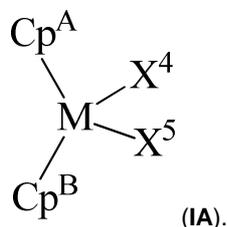
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere, en general, a nuevas composiciones de catalizador, métodos para preparar composiciones de catalizador, métodos 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 composiciones de catalizador de doble componente y procedimientos de polimerización utilizando dichas composiciones de catalizador.

COMPONENTE CATALÍTICO I

El componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio, no de puente, que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno

indenilo. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio, no de puente, que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. En otro aspecto más de esta invención, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no de puente con la fórmula (IA):



5

En la fórmula (IA), M, Cp^A, Cp^B, X⁴ y X⁵ son elementos independientes del compuesto de metaloceno no de puente. En consecuencia, el compuesto de metaloceno no de puente con la fórmula (IA) puede describirse usando cualquier combinación de M, Cp^A, Cp^B, X⁴ y X⁵ descrita en la presente memoria.

10

A menos que se especifique de otro modo, la fórmula (IA) anterior, cualquier otra fórmula estructural descrita en la presente memoria y cualquier complejo de metaloceno, compuesto o especie, descrito en la presente memoria, no está diseñado para que muestre la estereoquímica u orientación isomérica de los diferentes restos (por ej., estas fórmulas no están destinadas a mostrar isómeros cis o trans o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos están contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

15

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

20

X⁴ y X⁵ en la fórmula (IA) pueden ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir H (hidruro), BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₃₆, -OBR¹₂ u -OSO₂R¹, en las que R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆. Se considera que X⁴ y X⁵ pueden ser iguales o un ligando monoaniónico diferente.

25

En un aspecto, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro (por ej., F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈. Alternativamente, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en las que R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. En otro aspecto, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₂, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en las que R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₀, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en las que R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀. En otro aspecto más, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₈, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en las que R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈. En otro aspecto más, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. Por ejemplo, X⁴ y X⁵ pueden ser Cl.

35

El grupo hidrocarbilo que puede ser X⁴ y/o X⁵ en la fórmula (IA) puede ser un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, que incluye un grupo alquilo C₁ a C₃₆, un grupo alquenilo C₂ a C₃₆, un grupo cicloalquilo C₄ a C₃₆, un grupo arilo C₆ a C₃₆ o un grupo aralquilo C₇ a C₃₆. Por ejemplo, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alquenilo C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₈; alternativamente, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₂, un grupo alquenilo C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₂; alternativamente, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo alquenilo C₂ a C₁₀, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₀, un grupo arilo C₆ a C₁₀ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₀ o alternativamente, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alquenilo C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₄ a C₅, un grupo arilo C₆ a C₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₈.

45

En consecuencia, en algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser X⁴ y/o X⁵ en la fórmula (IA) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo o un grupo octadecilo o alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo,

50

un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo o un grupo decilo. En algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser X⁴ y/o X⁵ en la fórmula (IA) puede ser: un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un

grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo *terc*-butilo o alternativamente, un grupo neopentilo.

Grupos alqueno adecuados que pueden ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden incluir: un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo o un grupo octadecenilo. Dichos grupos alqueno pueden ser lineales o ramificados y el doble enlace puede estar situado en cualquier parte de la cadena. En un aspecto, X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo o un grupo decenilo, mientras en otro aspecto, X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo. Por ejemplo, X^4 y/o X^5 pueden ser un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo o alternativamente, un grupo hexenilo. En otro aspecto más, X^4 y/o X^5 pueden ser un grupo alqueno terminal, tal como un grupo alqueno terminal C_3 a C_{18} , un grupo alqueno terminal C_3 a C_{12} o un grupo alqueno terminal C_3 a C_8 . Los grupos alqueno terminales ilustrativos pueden incluir un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo bute-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo, un grupo octe-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un grupo dece-9-en-1-ilo, etc.

X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden ser un grupo cicloalquilo, que incluye, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. Por ejemplo, X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. Además, X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden ser un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo o alternativamente, un grupo ciclohexilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo cicloalquilo sustituido se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir además el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA).

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo; alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o alternativamente, un grupo naftilo. Los sustituyentes que pueden utilizarse para los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir además los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos que pueden ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido que puede ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 3, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2, 4, un grupo fenilo disustituido en 2, 6, un grupo fenilo disustituido en 3, 5 o un grupo fenilo trisustituido en 2, 4, 6. En otros aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2, 4 o un grupo fenilo disustituido en 2, 6; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 3 o un grupo fenilo disustituido en 3, 5; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 2 o un grupo fenilo sustituido en 4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2, 4 o un grupo fenilo disustituido en 2, 6; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 2; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 3; alternativamente, un grupo fenilo sustituido en 4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2, 4; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 2, 6; alternativamente, un grupo fenilo disustituido en 3, 5 o alternativamente, un grupo fenilo trisustituido en 2, 4, 6. Los sustituyentes que se pueden utilizar para estos grupos fenilo sustituidos, específicos, se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir además estos grupos fenilo sustituidos que pueden ser el grupo o los grupos X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser grupo X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternativamente, un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo aralquilo sustituido se describen independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir además el grupo aralquilo sustituido que puede ser el grupo o los grupos X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA).

En un aspecto, cada sustituyente o los sustituyentes que no son hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que pueden ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o

alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 . Se describen grupos hidrocarbilo específicos independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir además los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos arilo sustituidos o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA). Por ejemplo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo o un grupo neopentilo. Además, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo toloilo o un grupo xililo.

Un grupo hidrocarboxi se usa genéricamente en la presente memoria para que incluya, por ejemplo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi y grupos $-(alquil, aril \text{ o } aralquil)-O-(alquilo, arilo \text{ o } aralquilo)$ y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ej., grupos hidrocarboxi C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} o C_1 a C_8). Ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarboxi que pueden ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi, un grupo neopentoxi, un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi, un grupo benzoxi, un grupo acetilacetato (acac) y similares. En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) puede ser un grupo metoxi; alternativamente, un grupo etoxi; alternativamente, un grupo n-propoxi; alternativamente, un grupo isopropoxi; alternativamente, un grupo n-butoxi; alternativamente, un grupo sec-butoxi; alternativamente, un grupo isobutoxi; alternativamente, un grupo terc-butoxi; alternativamente, un grupo n-pentoxi; alternativamente, un grupo 2-pentoxi; alternativamente, un grupo 3-pentoxi; alternativamente, un grupo 2-metil-1-butoxi; alternativamente, un grupo terc-pentoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-1-butoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-2-butoxi; alternativamente, un grupo neo-pentoxi; alternativamente, un grupo fenoxi; alternativamente, un grupo toloxi; alternativamente, un grupo xiloxi; alternativamente, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternativamente, un grupo benzoxi o alternativamente, un grupo acetilacetato.

El término grupo hidrocarbilaminilo se usa genéricamente en la presente memoria para referirse de manera colectiva a, por ejemplo, alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo y grupos $-(alquil, aril \text{ o } aralquil)-N-(alquilo, arilo \text{ o } aralquilo)$ y a menos que se especifique de otro modo, los grupos hidrocarbilaminilo que pueden ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ej., grupos hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} o C_1 a C_8). En consecuencia, hidrocarbilaminilo está destinado a cubrir grupos tanto (mono)hidrocarbilaminilo como dihidrocarbilaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo ($-NHCH_3$), un grupo etilaminilo ($-NHCH_2CH_3$), un grupo n-propilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_3$), un grupo iso-propilaminilo ($-NHCH(CH_3)_2$), un grupo n-butilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo t-butilaminilo ($-NHC(CH_3)_3$), un grupo n-pentilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo neopentilaminilo ($-NHCH_2C(CH_3)_3$), un grupo fenilaminilo ($-NHC_6H_5$), un grupo tollilaminilo ($-NHC_6H_4CH_3$) o un grupo xililaminilo ($-NHC_6H_3(CH_3)_2$); alternativamente, un grupo metilaminilo; alternativamente, un grupo etilaminilo; alternativamente, un grupo propilaminilo o alternativamente, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo ($-N(CH_3)_2$), un grupo dietilaminilo ($-N(CH_2CH_3)_2$), un grupo di-n-propilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-iso-propilaminilo ($-N(CH(CH_3)_2)_2$), un grupo di-n-butilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-t-butilaminilo ($-N(C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-n-pentilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo dineopentilaminilo ($-N(CH_2C(CH_3)_3)_2$), un grupo difenilaminilo ($-N(C_6H_5)_2$), un grupo ditollilaminilo ($-N(C_6H_4CH_3)_2$) o un grupo dixililaminilo ($-N(C_6H_3(CH_3)_2)_2$); alternativamente, un grupo dimetilaminilo; alternativamente, un grupo dietilaminilo; alternativamente, un grupo di-n-propilaminilo o alternativamente, un grupo difenilaminilo.

Según algunos aspectos descritos en la presente memoria, uno o ambos de X^4 y X^5 pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{24} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} o alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8 . En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ej., un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alqueno C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , un grupo aralquilo C_7 a C_8 , etc.). Como se usa en la presente memoria, hidrocarbilsililo está destinado a cubrir los grupos (mono)hidrocarbilsililo ($-SiH_2R$), dihidrocarbilsililo ($-SiHR_2$) y trihidrocarbilsililo ($-SiR_3$), siendo R un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{36} o uno C_3 a C_{18} , tal como, por ejemplo, un grupo trialquilsililo o un grupo trifenilsililo. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser el grupo o los grupos X^4 y/o X^5 en la fórmula (IA) pueden incluir: trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ej., triisopropilsililo, tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo y alildimetilsililo).

Un grupo hidrocarbilaminilsililo se usa en la presente memoria para referirse a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser X^4 y/o X^5 pueden incluir, $-N(SiMe_3)_2$, $-N(SiEt_3)_2$. A menos que se especifique de otro modo, los grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser X^4 y/o X^5 pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ej., grupos hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} o C_1 a C_8). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilaminilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo

descrito en la presente memoria (por ej., un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alqueno C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈, un grupo aralquilo C₇ a C₈, etc.). Además, hidrocarbaminilsililo está destinado a cubrir grupos –NH(SiH₂R), –NH(SiHR₂), –NH(SiR₃), –N(SiH₂R)₂, –N(SiHR₂)₂ y –N(SiR₃)₂, entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.

- 5 En un aspecto, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente –OBR¹₂ u –OSO₂R¹, en las que R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆ o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. El grupo hidrocarbilo en OBR¹₂ y/u OSO₂R¹ puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alqueno C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₈; alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₁₂, un grupo alqueno C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₂ o alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₈, un grupo alqueno C₂ a C₈, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₈.

- 10 En un aspecto, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro o un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarboxi, grupo hidrocarbaminilo, grupo hidrocarbilsililo o grupo hidrocarbaminilsililo, C₁ a C₃₆, mientras en otro aspecto, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente H, BH₄ o un grupo hidrocarboxi, grupo hidrocarbaminilo, grupo hidrocarbilsililo o grupo hidrocarbaminilsililo, C₁ a C₁₈. En otro aspecto más, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbaminilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbaminilsililo C₁ a C₁₈. En otro aspecto más, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente, BH₄; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbaminilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o alternativamente, un grupo hidrocarbaminilsililo C₁ a C₁₈.

- 15 X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo o un hidrocarbaminilsililo; alternativamente, H, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; alternativamente, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o alternativamente, un hidrocarbaminilsililo. En estos y otros aspectos, el alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbaminilsililo pueden ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbaminilsililo, C₁ a C₃₆, uno C₁ a C₁₈, uno C₁ a C₁₂ o uno C₁ a C₈.

- 20 Además, X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente, en ciertos aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo, C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo, C₁ a C₈ o alternativamente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliolo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, trisopropilsililo, trifenilsililo o alildimetilsililo.

- 25 En la fórmula (IA), Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo no sustituido. Alternativamente, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo sustituido, por ejemplo, con hasta 5 sustituyentes.

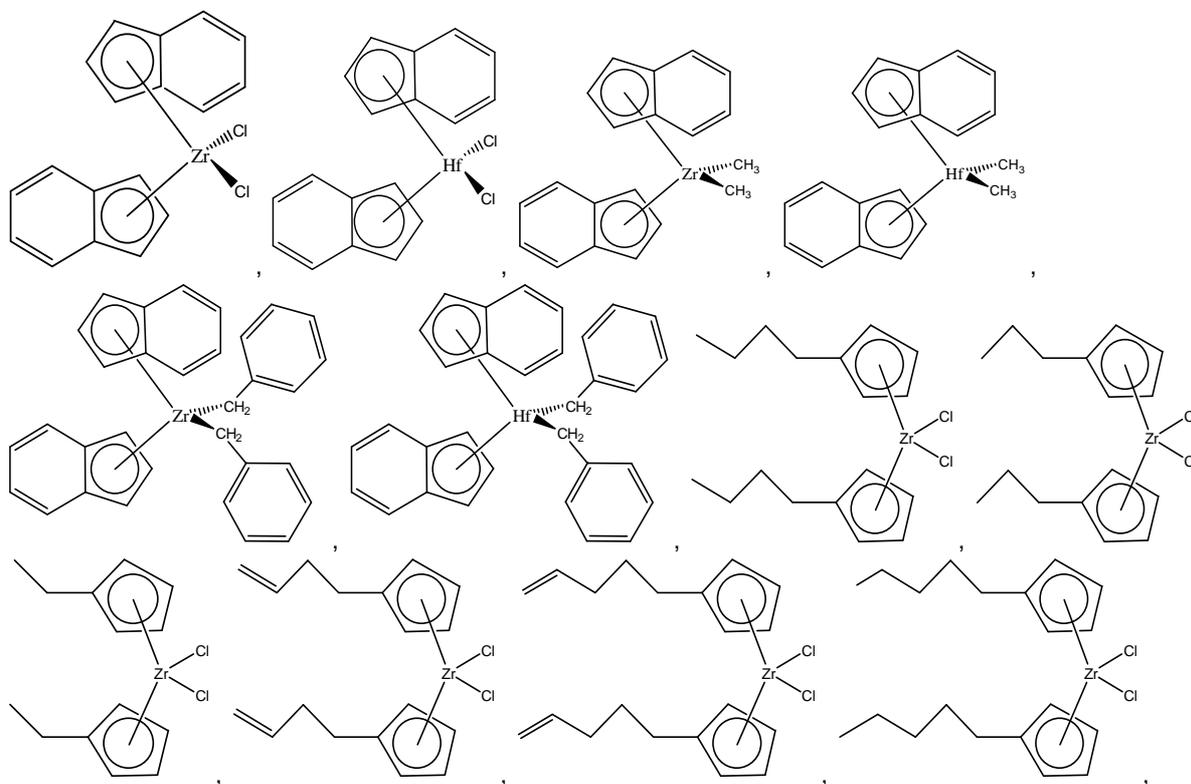
- 30 Si hay, cada sustituyente en Cp^A y Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. Mayormente, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la respectiva estructura de anillo de ciclopentadienilo o indenilo que se ajuste a las reglas de valencia química. En un aspecto, el número de sustituyentes en Cp^A y/o en Cp^B y/o las posiciones de cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B son independientes entre sí. Por ejemplo, dos o más sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes o alternativamente, cada sustituyente en Cp^A puede ser igual. Adicionalmente o alternativamente, dos o más sustituyentes en Cp^B pueden ser diferentes o alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^B pueden ser iguales. En otro aspecto, uno o más de los sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes de uno o más de los sustituyentes en Cp^B o alternativamente, todos los sustituyentes en tanto Cp^A como/o en Cp^B pueden ser iguales. En estos y otros aspectos, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la respectiva estructura de anillo de ciclopentadienilo o indenilo. Si está sustituido, Cp^A y/o Cp^B pueden presentar independientemente un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes o cuatro sustituyentes.

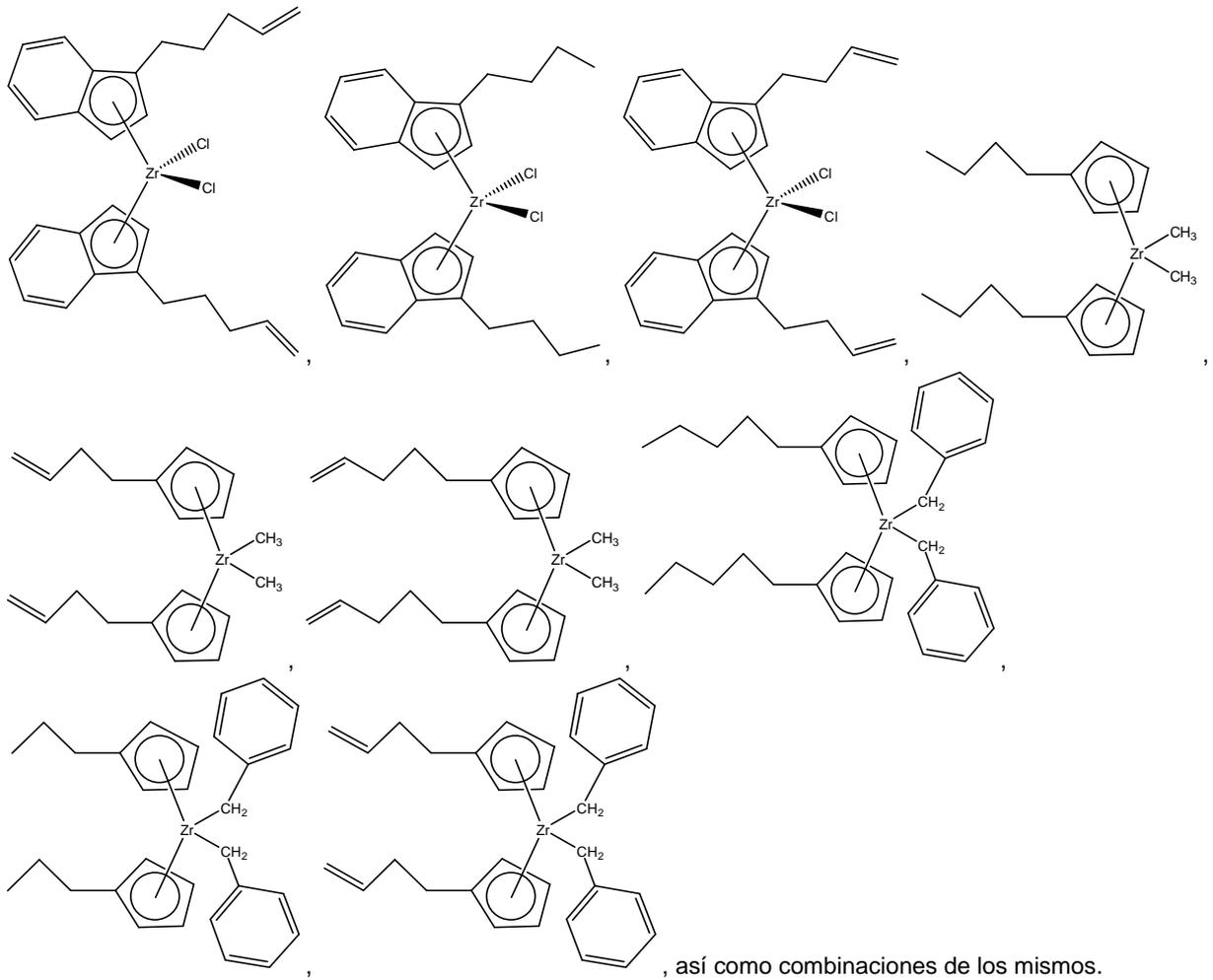
- 35 En la fórmula (IA), cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo

5 hidrocárbilsililo C₁ a C₃₆. En algunos aspectos, cada sustituyente puede ser independientemente H; alternatively, un haluro; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o
 10 alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂. El haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ y grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (IA) pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ y grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆ descrito en la presente memoria (por ej., como referente a X⁴ y X⁵ en la fórmula (IA)). Un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (IA) puede ser, en ciertos aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno
 15 reemplazando un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado con frecuencia puede ser un grupo alquilo halogenado, un grupo alqueno halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado o un grupo aralquilo halogenado. Grupos hidrocarbilo halogenados representativos y no limitantes incluyen pentafluorofenilo y trifluorometilo (CF₃).

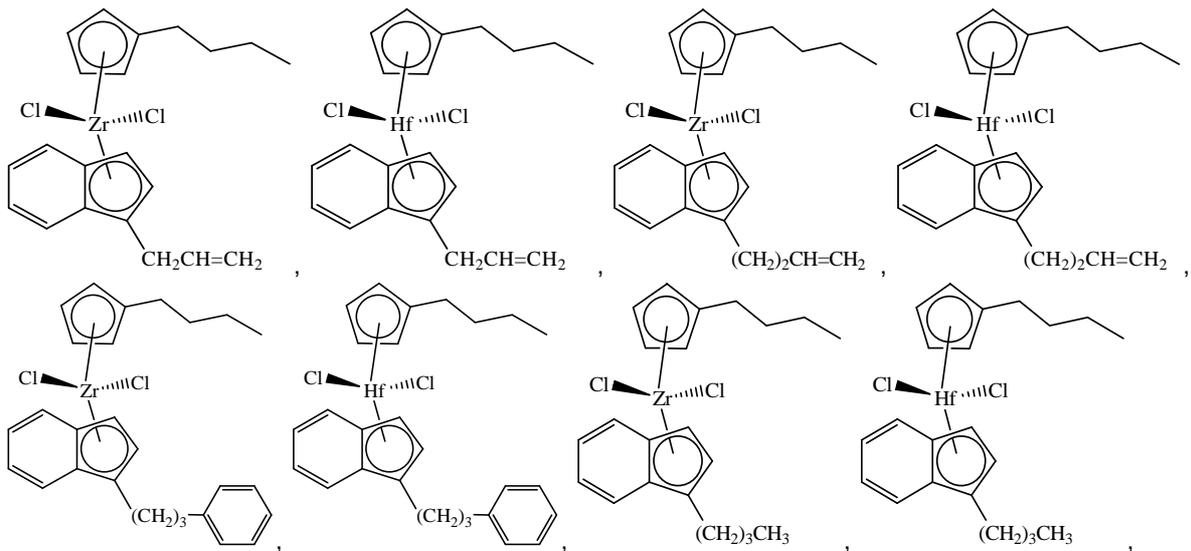
15 Como un ejemplo no limitante, si hay, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B pueden ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ej., t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo; alternatively, H;
 20 alternatively, Cl; alternatively, CF₃; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo propilo; alternatively, un grupo butilo; alternatively, un grupo pentilo; alternatively, un grupo hexilo; alternatively, un grupo heptilo; alternatively, un grupo octilo, un grupo nonilo; alternatively, un grupo decilo; alternatively, un grupo etenilo; alternatively, un grupo propenilo; alternatively, un grupo butenilo; alternatively, un grupo pentenilo; alternatively, un grupo hexenilo;
 25 alternatively, un grupo heptenilo; alternatively, un grupo octenilo; alternatively, un grupo nonenilo; alternatively, un grupo decenilo; alternatively, un grupo fenilo; alternatively, un grupo tolilo; alternatively, un grupo bencilo; alternatively, un grupo naftilo; alternatively, un grupo trimetilsililo; alternatively, un grupo triisopropilsililo; alternatively, un grupo trifenilsililo o alternatively, un grupo alildimetilsililo.

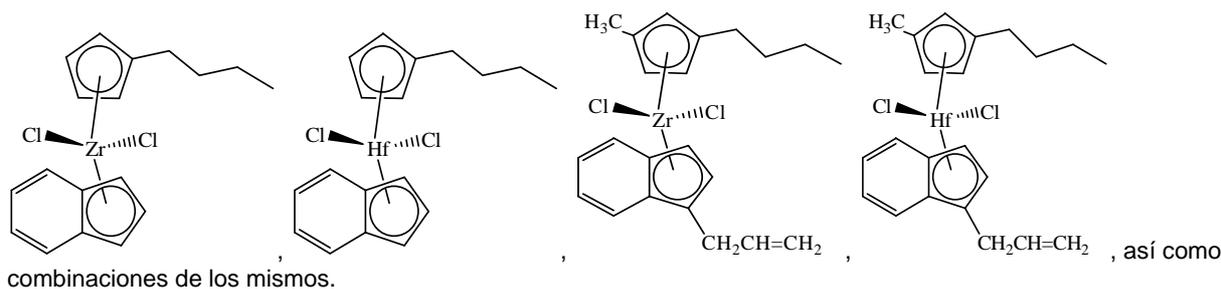
30 Ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno no de puente con la fórmula (IA) y adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:



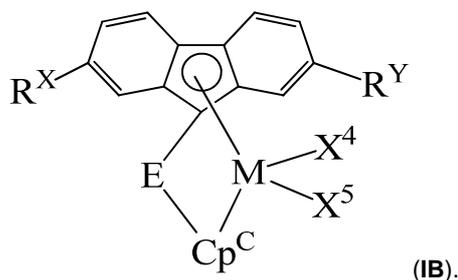


5 Ejemplos no limitantes adicionales de compuestos de metalloceno no de puente con la fórmula (IA) y adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:





El componente catalítico I no se limita sólo a compuestos de metaloceno no de puente. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno de puente, tal como un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio de puente que contiene un grupo fluorenilo. En algunos aspectos de esta invención, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno de puente con la fórmula (IB):



En la fórmula (IB), M, Cp^C, X⁴, X⁵, E, R^X y R^Y son elementos independientes del compuesto de metaloceno de puente. En consecuencia, el compuesto de metaloceno de puente con la fórmula (IB) puede describirse usando cualquier combinación de M, Cp^C, X⁴, X⁵, E, R^X y R^Y descrita en la presente memoria.

Las selecciones para M, X⁴ y X⁵ en la fórmula (IB) son iguales a las descritas en la presente memoria anteriormente para la fórmula (IA). En la fórmula (IB), Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido. En un aspecto, Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, mientras en otro aspecto, Cp^C puede ser un grupo indenilo sustituido.

En algunos aspectos, Cp^C puede no contener sustituyentes adicionales, por ej., distintos del grupo E de puente, discutido además en la presente memoria a continuación. En otros aspectos, Cp^C puede ser sustituido además con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes o cuatro sustituyentes. Si hay, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. Mayormente, cada sustituyente en Cp^C puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la respectiva estructura de anillo de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, que se ajuste a las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en Cp^C, independientemente, puede ser H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆ descrito en la presente memoria (por ej., como referente a sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (IA)).

En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toloilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo.

De manera similar, R^X y R^Y en la fórmula (IB) pueden ser independientemente H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, descrito en la presente memoria (por ej., como referente a sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (IA)). En un aspecto, por ejemplo, R^X y R^Y pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ej., t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toloilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo. En otro aspecto más, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un

grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo bencilo.

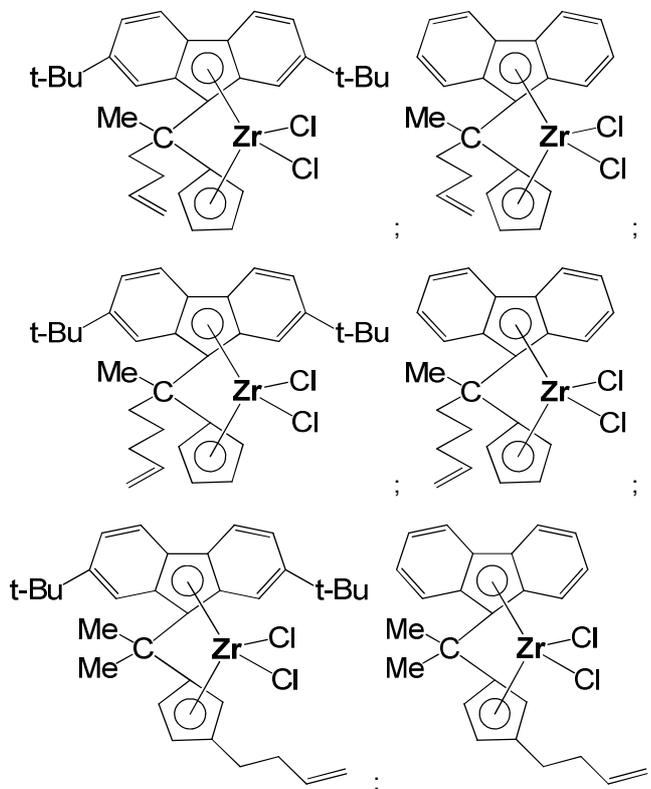
5 El grupo E de puente en la fórmula (IB) puede ser (i) un grupo puente con la fórmula $>E^A R^A R^B$, en la que E^A puede ser C o Si y R^A y R^B pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; (ii) un grupo puente con la fórmula $-CR^C R^D-CR^E R^F-$, en la que R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o (iii) un grupo puente con la fórmula $-SiR^G R^H-SiR^I R^J-$, en la que R^G , R^H , R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} .

10 En la primera opción, el grupo E de puente puede presentar la fórmula $>E^A R^A R^B$, en la que E^A puede ser C o Si y R^A y R^B pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria. En algunos aspectos de esta invención, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} ; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente grupo alquilo, alqueno o arilo con hasta 8 átomos de carbono; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo bencilo o alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo fenilo o un grupo bencilo. En estos y otros aspectos, R^A y R^B pueden ser iguales o diferentes.

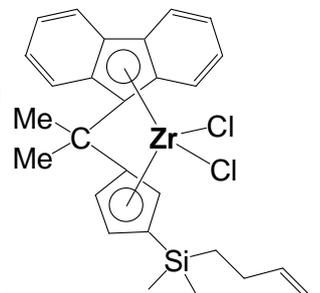
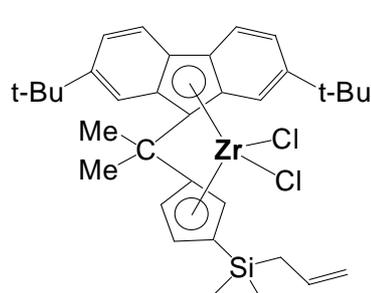
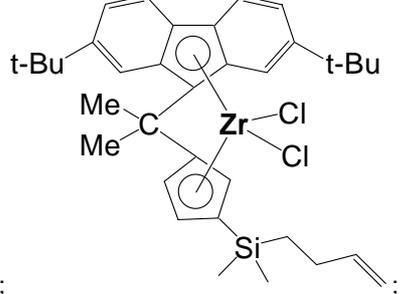
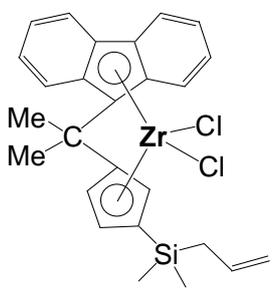
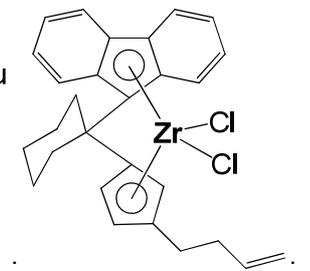
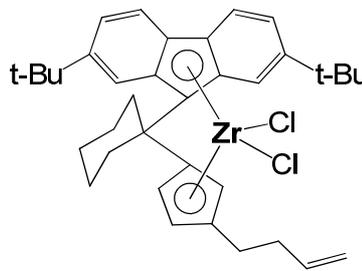
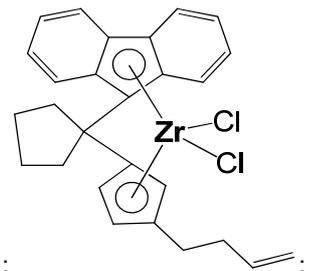
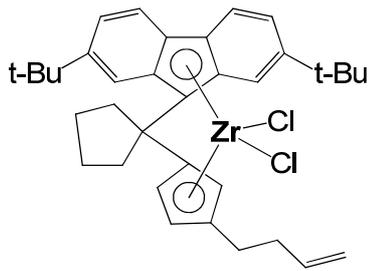
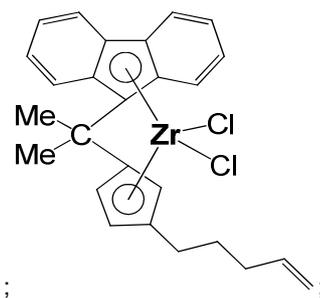
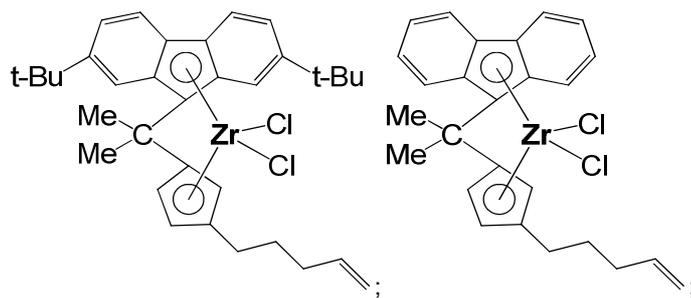
20 En la segunda opción, el grupo E de puente puede presentar la fórmula $-CR^C R^D-CR^E R^F-$, en la que R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria. Por ejemplo, R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

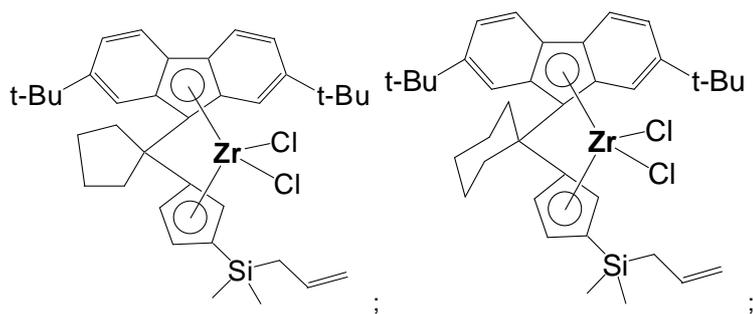
25 En la tercera opción, el grupo E de puente puede presentar la fórmula $-SiR^G R^H-SiR^I R^J-$, en la que R^G , R^H , R^I y R^J pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria. Por ejemplo, R^G , R^H , R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

Ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno de puente con la fórmula (IB) y/o adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos (Me = metilo, t-Bu = terc-butilo):



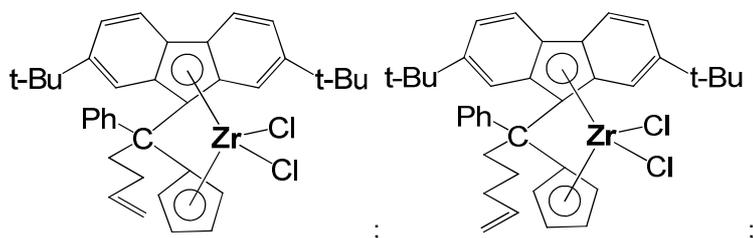
30



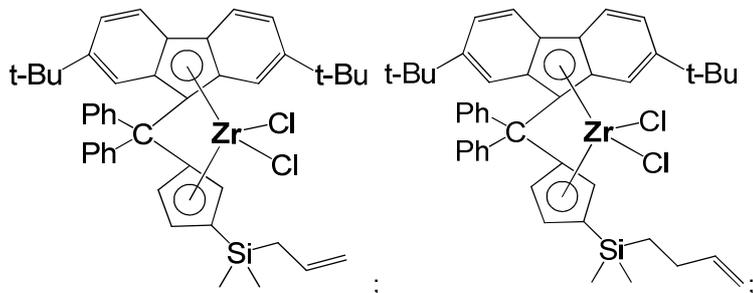
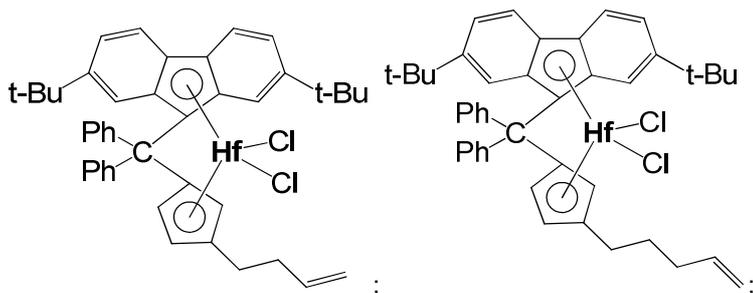
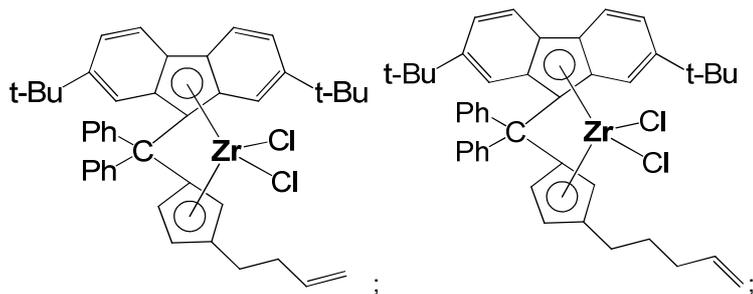


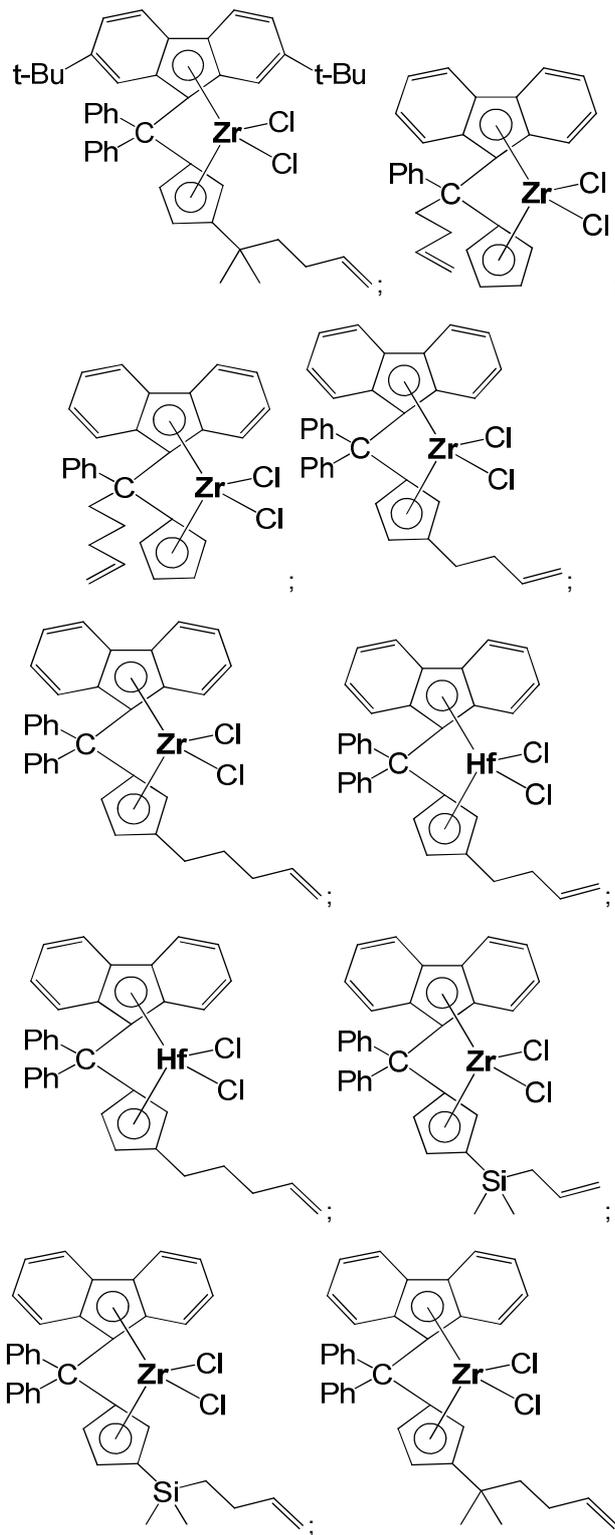
así como combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes adicionales de compuestos de metalloceno de puente con la fórmula (IB) y/o adecuados para uso como componente catalítico I, pueden incluir los siguientes compuestos (Ph = fenilo):



5



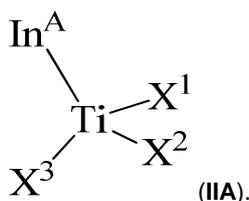


5

así como combinaciones de los mismos.

COMPONENTE CATALÍTICO II

El componente catalítico II comprende un compuesto de semimetaloceno con la fórmula (IIA):



En la fórmula (IIA), In^A , X^1 , X^2 y X^3 son elementos independientes del compuesto de semimetaloceno.

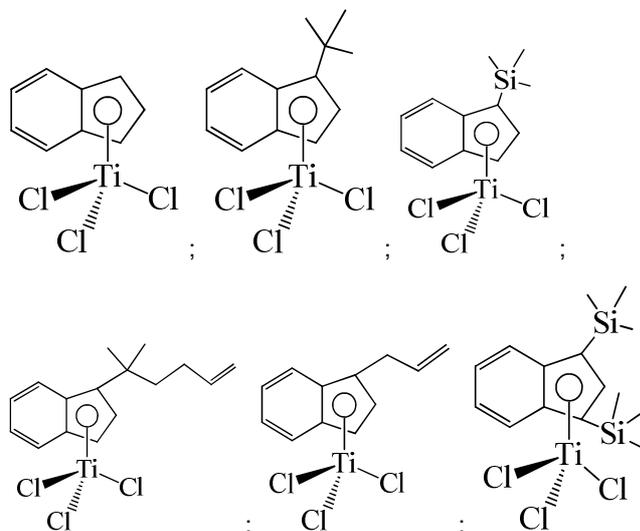
Como se indica con la fórmula (IA) y a menos que se especifique de otro modo, la fórmula (IIA) anterior, cualquier otra fórmula estructural descrita en la presente memoria y cualquier complejo, compuesto o especie, de semimetaloceno, descrito en la presente memoria, no están diseñados para mostrar estereoquímica u orientación isomérica de los diferentes restos (por ej., estas fórmulas no están destinadas a mostrar isómeros cis o trans o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos están contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

En la fórmula (IIA), X^1 , X^2 y X^3 son independientemente H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbamilinilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbamilinilsililo C_1 a C_{36} , $-\text{OBR}^1_2$ u $-\text{OSO}_2\text{R}^1$, en las que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} . En algunos aspectos, X^1 , X^2 y X^3 pueden ser independientemente cualquier haluro o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria. Por ejemplo, X^1 , X^2 y X^3 pueden ser Cl.

En la fórmula (IIA), In^A es un grupo indenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, In^A puede ser un grupo indenilo no sustituido. Alternativamente, In^A puede ser un grupo indenilo sustituido, con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, cinco sustituyentes, seis sustituyentes o siete sustituyentes. Si hay, cada sustituyente en In^A puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . Mayormente, cada sustituyente en In^A puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura de anillo de indenilo que se ajuste a las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en In^A , independientemente, puede ser H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria (por ej., como referente a sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (IA)).

En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en In^A puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, cada sustituyente en In^A puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de semimetaloceno con la fórmula (IA) y adecuados para uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos:



; así como combinaciones de los mismos.

Los compuestos de semimetalocenos con la fórmula (IIA) pueden sintetizarse usando cualquier procedimiento adecuado, tal como se describe en Weiss et al., *Organometallics* **2.005**, 24, 2.577-2.581.

ACTIVADORES-SOPORTES

5 La presente invención abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador, tal como activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, en otro aspecto, 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.

10 En general, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez potenciada 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 un complejo de metaloceno o semimetaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición del catalizador. La función de
15 activación del activador-soporte puede potenciar la actividad 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 compuestos de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato o compuestos iónicos ionizantes.

20 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 potencia la acidez del óxido. De esta manera, 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
25 sólido no tratado o ambos. Un método para cuantificar la acidez de materiales de óxido sólido tratados y no tratados 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
30 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 $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según aún otro aspecto de la presente
35 invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En otro aspecto, el óxido sólido puede presentar una superficie específica de desde 100 a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. En otro aspecto más, el óxido sólido puede presentar una superficie específica de desde 200 a $800 \text{ m}^2/\text{g}$. En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede presentar una superficie específica de desde 250 a $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

40 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la Tabla Periódica o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11ª Ed., John Wiley & Sons, 1.995; Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6ª Ed., Wiley-Interscience, 1.999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La,
45 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: Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, recubrimientos de un óxido con otro y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido
50 sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, 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 de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos
55 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 óxidos mixtos que pueden ser usados en el activador-soporte de la presente invención, bien individualmente o en combinación, pueden incluir, sílice-alúmina,

silíce-titania, silíce-circonia, zeolitas, varios minerales de arcillas, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, silíce-boria, aluminofosfato-silíce y titania-circonia. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales de óxido tales como alúmina recubierta con silíce, como se describe en la patente de EE.UU. N° 7.884.163.

5 El componente que retira electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido con 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 derivado 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, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato y fosfotungstato, incluyendo 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 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 puede ser o puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, silíce-alúmina fluorada, silíce-alúmina clorada, silíce-alúmina bromada, silíce-alúmina sulfatada, silíce-circonia fluorada, silíce-circonia clorada, silíce-circonia bromada, silíce-circonia sulfatada, silíce-titania fluorada, alúmina fluorada revestida con silíce, alúmina sulfatada revestida con silíce, alúmina fosfatada revestida con silíce o combinaciones de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte puede ser o puede comprender: alúmina fluorada, alúmina sulfatada, silíce-alúmina fluorada, silíce-alúmina sulfatada, alúmina fluorada revestida con silíce, alúmina sulfatada revestida con silíce, alúmina fosfatada revestida con silíce o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el activador-soporte puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, silíce-alúmina fluorada; alternativamente, silíce-alúmina sulfatada; alternativamente, silíce-circonia fluorada; alternativamente, silíce-circonia clorada o alternativamente, alúmina fluorada revestida con silíce.

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 se revierta 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 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 estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión que retira electrones pueden incluir amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquifosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$.

Además, combinaciones de uno o más aniones diferentes que retiran electrones, en proporciones variables, pueden usarse para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las 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.

De esta manera, un procedimiento 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 retira 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 procedimiento de este tipo, el primero y segundo compuesto, 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 es 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 o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico pueden incluir alúmina clorada impregnada de cinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de cinc, silíce-alúmina clorada impregnada de cinc, silíce-alúmina fluorada impregnada de cinc, alúmina sulfatada impregnada de cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc

sulfatado, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico revestida con sílice, alúmina tratada con cinc y después fluorada, revestida con sílice o cualquier combinación de las mismas.

5 Puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, normalmente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir gelificar, cogelificar, impregnación de un compuesto en otro. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede añadirse o impregnarse en el óxido sólido en forma de disolución y posteriormente transformarse en el metal soportado con 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 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.

10 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 método de puesta en contacto, la mezcla puesta en contacto 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.

15 Pueden usarse varios procedimientos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión que retiran 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 procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que pueden ser empleados en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes de EE.UU. Nº 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274 y 6.750.302.

20 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 puede ser químicamente tratado con un ion metálico y después calcinado para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o es 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.

30 El método 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, puede incluir, gelificar, cogelificar, impregnación de un compuesto sobre otro. De esta manera, después de cualquier método de puesta en contacto, puede calcinarse la mezcla puesta en contacto del óxido sólido, el anión que retira electrones y el ion metálico opcional.

35 El activador-soporte de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede ser producido de esta manera por un procedimiento 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
- 40 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 procedimiento 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;
- 45 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión que retira electrones para formar una segunda mezcla y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

50 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 compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de anión que retira electrones y donde hay una sustancial ausencia de aluminosanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

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 200°C a 900°C y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de 300°C a 800°C, o alternativamente, a una temperatura de 400°C a 700°C. La calcinación se puede llevar a cabo durante 30 minutos a 50 horas, o durante 1 hora a 15 horas. De esta manera, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C. Cualquier atmósfera ambiental adecuada 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 ión 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 forma de partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato (denominado "agente sulfatante"), una fuente de ion bromuro (denominado "agente bromante"), 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, 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.

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido en forma de partículas. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro puede ser añadido al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir, ácido fluorhídrico (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 freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación, en general, deben ser suficientemente altas para descomponer 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 método conveniente para 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 forma de 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 SiCl₄, SiMe₂Cl₂, TiCl₄, BCl₃, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados pueden incluir ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol 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 método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante puede ser vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser, en general, de 1 a 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 1 a 25% en peso y según otro aspecto de esta invención, de 2 a 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 4 a 10% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede ser desecado por cualquier método adecuado que incluya filtración con succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, 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 $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poros puede ser mayor que $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y según otro aspecto de la presente invención, mayor que $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina puede tener, en general, una superficie específica mayor que $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según otro aspecto de esta invención, la superficie específica puede ser mayor que $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Aún, en otro aspecto, la superficie específica puede ser mayor que $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención puede tener, típicamente, un contenido en alúmina de 5 a 95% en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido en alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 5 a 50% o de 8% a 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, pueden emplearse compuestos de sílice-alúmina de alto contenido en alúmina, en los que el contenido en alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina varía, típicamente, de 60% a 90% o de 65% a 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 forma de 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 procedimiento en donde la alúmina es tratada con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato amónico. Este procedimiento, 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 concentración deseada del agente sulfatante. Disolventes orgánicos adecuados pueden incluir 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 0,5 a 100 partes en peso de ion sulfato a 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 1 a 50 partes en peso de ion sulfato frente a 100 partes en peso de óxido sólido y según otro aspecto más de esta invención, de 5 a 30 partes en peso de ion sulfato frente a 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 método adecuado incluyendo filtración con succión seguida por evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, 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 incluyendo compuestos o minerales de silicatos o aluminosilicatos, bien con estructuras estratificadas o sin estratificar, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, pueden usarse aluminosilicatos estratificados, de ion intercambiable, tales como arcillas pilareadas 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 la presente memoria, 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. Los activadores-soportes de minerales de arcillas típicos pueden incluir aluminosilicatos estratificados de ion intercambiable tales como arcillas pilareadas. Aunque se use el término "soporte", esto no quiere decir que se interprete 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 y/o semimetaloceno.

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, incluyendo cationes complejos polinucleares de metales de alta carga. Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de esta invención también pueden abarcar arcillas en las que se ha intercambiado el ion por sales simples, incluyendo, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

Según otro aspecto de la presente invención, el 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. De esta manera, 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 calcinan se transforman en "pilares" de óxido de metal, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras a modo de columnas. De esta manera, una vez que se seca la arcilla y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de retículo expandido puede mantenerse y la porosidad se puede potenciar. 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 (4.595), 365-371 (1.983); J. M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (eds., S. Whittington y A. Jacobson) Cap. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1.972); 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.

El procedimiento de pilareado puede utilizar minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede utilizar cualquier arcilla pilareada que pueda potenciar la polimerización de olefinas en la composición del catalizador de la presente invención. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados para pilarear pueden incluir alófanos; esmectitas, tanto dioctahédrica (Al) como trioctahédrica (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 incluyendo sepiolitas, attapulgitas 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 300°C en una atmósfera inerte, normalmente nitrógeno seco, durante 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria 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, incluyendo, zeolitas, óxidos inorgánicos y óxidos inorgánicos fosfatados. En un aspecto, típicos materiales soporte que pueden ser usados incluyen, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonía, 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 y/o semimetaloceno pueden ser puesto en contacto previamente con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo previo a la puesta en contacto de esta mezcla con el activador-soporte. Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente de complejo o complejos de metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio es puesta en contacto con el activador-soporte, la composición que comprende además el activador-soporte puede denominarse una mezcla "puesta en contacto posteriormente". Puede dejarse que la mezcla puesta en contacto posteriormente permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

Según otro aspecto más de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno y/o semimetaloceno pueden ser puesto en contacto previamente con un monómero de olefina y un activador-soporte durante un primer periodo de tiempo previo a la puesta en contacto de esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente del complejo o los complejos 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 puede denominar mezcla "puesta en contacto posteriormente". La mezcla puesta en contacto posteriormente puede dejarse que permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

Cocatalizadores

En ciertos aspectos referidos a composiciones catalíticas que contienen un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, ejemplos del cual incluyen compuestos de hidrocarbilo metálico distinto de haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilo metálico, compuestos alquílicos metálicos no haluros y compuestos haluros de alquilo metálico. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13 o 14; alternativamente, un metal del grupo 13 o 14 o alternativamente, un metal del grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo metálico distinto de haluro o haluro de hidrocarbilo metálico) puede ser: litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, cinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio o

alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o alquilo metálico, con o sin haluro, puede comprender un hidrocarbilitio o alquilitio, un hidrocarbilmagnesio o alquilmagnesio, un hidrocarbiliboro o alquiliboro, un hidrocarbilocinc o alquilocinc o un hidrocarbiraluminio o alquilaluminio.

5 En aspectos particulares referidos a composiciones catalíticas que contienen un cocatalizador (por ej., el activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones), el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio o un compuesto de organolitio y esto incluye cualquier combinación de estos materiales. En un aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano; alternativamente, un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, un compuesto iónico ionizante; alternativamente, un compuesto de organocinc; alternativamente, un compuesto de organomagnesio o alternativamente, un compuesto de organolitio.

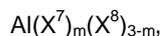
Compuestos de organoaluminio

En algunos aspectos, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos pueden incluir compuestos con la fórmula:



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

Otros compuestos de organoaluminio que pueden ser usados en composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden incluir compuestos con la fórmula:



25 donde cada X^7 puede ser independientemente un hidrocarbilo; cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro y m puede ser de 1 a 3, incluidos. Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarbonado e incluye, por ejemplo, grupos arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadieno, alquino, aralquilo, aralqueno y aralquino.

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

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

40 En la fórmula, $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$, 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.

45 Ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso según la presente invención pueden incluir compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio 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, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos.

50 La presente invención contempla un método para poner en contacto previamente un compuesto de metaloceno o semimetaloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla puesta en contacto previamente, antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente 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 puesta en contacto previamente y otra parte de compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla puesta en contacto posteriormente preparada cuando la mezcla puesta en contacto previamente 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 puesta en contacto previa o de puesta en

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

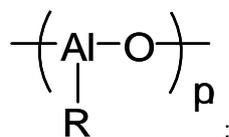
Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio utilizado en las mezclas tanto puestas en contacto previamente como puestas en contacto posteriormente 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.

10 COMPUESTOS ALUMINOXANOS

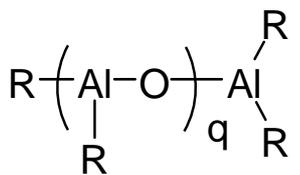
Ciertos aspectos de la presente invención proporcionan una composición de catalizador que puede comprender un compuesto de aluminoxano. Como se usa en la presente memoria, los términos "aluminoxano" y "compuesto de aluminoxano" se refieren a compuestos, composiciones, mezclas de aluminoxano, o especies discretas, sin considerar cómo se preparan, forman o, dicho de otro modo, se proporcionan tales aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición de catalizador que comprende un compuesto de aluminoxano en la que se proporcione aluminoxano como el poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) o en la que se proporcione aluminoxano como la combinación de un compuesto alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos pueden denominarse también poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) u organoaluminoxanos.

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

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



en la que cada R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tenga de 1 a 10 átomos de carbono y p en esta fórmula puede ser un número entero de 3 a 20, están abarcados por esta invención. El resto AlRO mostrado aquí puede constituir también la unidad que se repite en un aluminoxano lineal. De esta manera, aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



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

Además, los aluminoxanos pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_3$, en donde cada R^t puede ser independientemente un grupo alquilo terminal lineal o ramificado que tenga de 1 a 10 átomos de carbono; cada R^b puede ser independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de puentes que tenga de 1 a 10 átomos de carbono; r puede ser 3 o 4 y α puede ser igual a $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de 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, aluminoxanos que pueden ser empleados en las composiciones de catalizador de la presente invención pueden ser representados, en general, por fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$ y $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$. En estas fórmulas, cada grupo R independientemente puede ser un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Ejemplos de compuestos de aluminoxano que pueden ser usados según la presente invención pueden incluir: metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-

5 butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminóxano, etilaluminóxano e iso-butilaluminóxano pueden ser preparados a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente y, a veces, se refieren como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como el descrito en la patente de EE.UU. N.º 4.794.096.

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

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

20 Los organoaluminóxanos pueden ser preparados por varios procedimientos. Ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las Patentes de E.UU. N.º 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^Z)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende limitar por esta afirmación, se cree que este método de síntesis puede permitir una mezcla de especies de aluminóxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas de las cuales son abarcadas por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos pueden ser preparados por reacción de un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^Z)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

COMPUESTOS DE ORGANOBORO Y ORGANOBORATO.

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

35 Cualquier compuesto fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser utilizado con la presente invención. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que pueden ser usados en la presente invención pueden incluir arilboratos fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio o mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención pueden incluir tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro o mezclas de los mismos. Aunque no se desea estar ligados a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro y compuestos relacionados, pueden formar aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan con un complejo de metal de transición (véase por ej., la Patente de EE.UU. 5.919.983. Los Solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro o bisboro 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., 2.005, 127, págs. 14.756-14.768.

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

50 Compuestos iónicos ionizantes

55 En otro aspecto, las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un cocatalizador para potenciar la actividad de la composición del catalizador. Aunque no se pretende limitar por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de tipo metaloceno y de transformar el complejo de metaloceno en uno o más complejos de metaloceno catiónicos, o complejos 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 de forma parcial de un ligando aniónico, tal como un ligando X monoaniónico, del complejo de tipo metaloceno. Sin

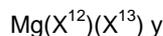
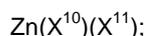
embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un cocatalizador sin considerar si se ioniza el compuesto de metaloceno y/o semimetaloceno, extrae un ligando X de una manera como para formar un par iónico, debilita el enlace metal-X en el metaloceno o semimetaloceno, simplemente se coordina con un ligando X o activa el metaloceno y/o semimetaloceno por algún otro mecanismo.

- 5 Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el compuesto de metaloceno y/o semimetaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad potenciada 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 los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil) borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio o combinaciones de los mismos. Compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a éstos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes de EE.UU. Nº 5.576.259 y 5.807.938.

COMPUESTOS DE ORGANOCINC, ORGANOMAGNESIO Y ORGANOLITIO.

Otros aspectos se refieren a composiciones de catalizador que pueden incluir un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o una combinación de los mismos. En algunos aspectos, estos compuestos presentan las siguientes fórmulas generales:



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

En un aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} , grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 descrito en la presente memoria. En otro aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo alquilo C_1 a C_{18} , grupo alqueno C_2 a C_{18} , grupo arilo C_6 a C_{18} o grupo aralquilo C_7 a C_{18} descrito en la presente memoria; alternativamente, cualquier grupo alquilo C_1 a C_{12} , grupo alqueno C_2 a C_{12} , grupo arilo C_6 a C_{12} o grupo aralquilo C_7 a C_{12} descrito en la presente memoria o alternativamente, cualquier grupo alquilo C_1 a C_5 , grupo alqueno C_2 a C_5 , grupo arilo C_6 a C_8 o grupo aralquilo C_7 a C_8 descrito en la presente memoria. De esta manera, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un

grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, un grupo octadecenilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo o un grupo toliilo. En otro aspecto más, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente: metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo (por ej., neopentilo) o tanto X^{10} como X^{11} (o tanto X^{12} como X^{13}) pueden ser: metilo o etilo o propilo o butilo o pentilo (por ej., neopentilo).

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

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

- 15 Compuestos de organocinc ejemplares que pueden usarse como cocatalizadores pueden incluir: dimetiltinc, dietiltinc, dipropiltinc, dibutiltinc, dineopentiltinc, di(trimetilsilil)cinc, di(trietilsilil)cinc, di(trisopropilsilil)cinc, di(trifenilsilil)cinc, di(alildimetilsilil)cinc, di(trimetilsililmetil)cinc o combinaciones de los mismos.

- 20 De manera similar, compuestos de organomagnesio ejemplares pueden incluir: dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, dineopentilmagnesio, di(trimetilsililmetil)magnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de neopentilmagnesio, cloruro de trimetilsililmetilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de neopentilmagnesio, bromuro de trimetilsililmetilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de propilmagnesio, yoduro de butilmagnesio, yoduro de neopentilmagnesio, yoduro de trimetilsililmetilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de propilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de neopentilmagnesio, etóxido de trimetilsililmetilmagnesio, propóxido de metilmagnesio, propóxido de etilmagnesio, propóxido de propilmagnesio, propóxido de butilmagnesio, propóxido de neopentilmagnesio, propóxido de trimetilsililmetilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de propilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de neopentilmagnesio, fenóxido de trimetilsililmetilmagnesio o cualquier combinación de los mismos.

- 25 Asimismo, compuestos de organolitio ejemplares pueden incluir, metillitio, etillitio, propillitio, butillitio (por ej., t-butillitio), neopentillitio, trimetilsililmetillitio, fenilolitio, tolillitio, xilillitio, bencillitio, (dimetilfenil)metillitio, alillitio o combinaciones de los mismos.

MONÓMEROS DE OLEFINAS

- 30 Agentes reaccionantes insaturados que pueden ser empleados con composiciones de catalizador y procedimientos de polimerización de esta invención pueden incluir normalmente compuestos de olefina que tengan de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tengan al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos 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.

- 35 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: 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 o mezclas de dos o más de estos compuestos. Olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, también pueden polimerizarse como se describió anteriormente. El estireno puede emplearse también como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2 - C_{10} ; alternativamente, el monómero de olefina puede comprender etileno o alternativamente, el monómero de olefina puede comprender propileno.

Si se desea un copolímero (o alternativamente, 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 procedimiento de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, ejemplos de comonómeros de olefinas adecuados incluyen: 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 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 o alternativamente, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno 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 0,01 a 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 0,01 a 40 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor puede ser de 0,1 a 35 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor puede ser de 0,5 a 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 agentes reaccionantes olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de la polimerización. De esta manera, 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/agente 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 diolefínicos incluyendo 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

COMPOSICIONES DE CATALIZADOR

En algunos aspectos, la presente invención emplea composiciones catalíticas que contienen componente catalítico I, componente catalítico II y un activador (uno o más de uno). Estas composiciones de catalizador pueden ser utilizadas para producir poliolefinas – homopolímeros o copolímeros – para diversas aplicaciones de uso final. El componente catalítico I y componente catalítico II se discutieron anteriormente. En aspectos de la presente invención, se considera que la composición de catalizador puede contener más de un compuesto de metaloceno de componente catalítico I y/o más de un compuesto de semimetaloceno de componente catalítico II. Además, pueden emplearse compuestos catalíticos adicionales – distintos de los especificados como componente catalítico I o componente catalítico II – en las composiciones catalíticas y/o los procedimientos de polimerización, siempre que el compuesto (o compuestos) catalítico adicional no limite las ventajas descritas en la presente memoria. Adicionalmente, también puede utilizarse más de un activador.

Los compuestos de metaloceno de componente catalítico I se discutieron anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalítico I puede comprender (o consistir esencialmente en o consistir en) un compuesto de metaloceno no de puente con la fórmula **(IA)**, un compuesto de metaloceno de puente con la fórmula **(IB)** o combinaciones de los mismos. Los compuestos de semimetaloceno de componente catalítico II también se discutieron anteriormente. El componente catalítico II comprende (o consistir esencialmente en o consistir en) un compuesto de semimetaloceno con la fórmula **(IIA)**.

En general, las composiciones de catalizador de la presente invención comprenden componente catalítico I, componente catalítico II y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un activador-soporte (por ej., un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión que retire electrones). Los activadores-soportes útiles en la presente invención se describieron anteriormente. Opcionalmente, dichas composiciones de catalizador pueden comprender además uno o más de un compuesto cocatalizador o compuestos cocatalizadores (adecuados como cocatalizadores, tales como compuestos de organoaluminio, también se discutieron anteriormente). De esta manera, una composición de catalizador de esta invención puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II, 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 recubierta con sílice, alúmina sulfatada recubierta con sílice, alúmina recubierta con sílice fosfatada o combinaciones de las mismas. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) hidruro de trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos. En consecuencia, una composición de catalizador consistente con aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio, un compuesto

de semimetaloceno a base de titanio que contiene un grupo indenilo, alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada o alúmina fluorada recubierta con sílice) y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en la que esta composición de catalizador está sustancialmente exenta de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoboratos, 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 componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en la que ningún otro material está presente en la composición de catalizador que aumentaría/disminuiría la actividad de la composición de catalizador por más de aproximadamente 10% de la actividad catalítica de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende componente catalítico I, componente catalítico II y un activador-soporte pueden comprender además un cocatalizador opcional. Cocatalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio o cualquier combinación de los mismos o alternativamente, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio o cualquier combinación de los mismos. En la composición del catalizador pueden estar presentes más de un cocatalizador.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición de catalizador que no requiere un activador-soporte. Dicha composición de catalizador puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II y un activador, en la que el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o combinaciones de los mismos.

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición de catalizador es una doble composición de catalizador que comprende un activador (uno o más de uno), solo un compuesto de metaloceno de componente catalítico I y solo un compuesto de semimetaloceno de componente catalítico II. En estos y otros aspectos, la composición de catalizador puede comprender un activador (por ej., un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones); solo un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio (por ej., con la fórmula **(IA)** o fórmula **(IB)**) y solo compuesto de semimetaloceno a base de titanio que contiene un grupo indenilo (con la fórmula **(IIA)**).

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

El componente catalítico I, componente catalítico II o ambos, pueden ser puestos en contacto previamente con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina que se tiene que polimerizar y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo previo a la puesta en contacto de esta mezcla puesta en contacto previamente con un activador-soporte. El primer periodo de tiempo para la puesta en contacto, el tiempo de puesta en contacto previa, entre el metaloceno y/o compuesto (o compuestos) de semimetaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio típicamente oscilan de un periodo de tiempo de 1 minuto a 24 horas, por ejemplo, de 3 minutos a 1 hora. También se pueden emplear tiempos de puesta en contacto previa de 10 minutos a 30 minutos. Alternativamente, el procedimiento de puesta en contacto previa se puede llevar a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en las que se pueden preparar múltiples mezclas, comprendiendo cada una un diferente conjunto de componentes de catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes de catalizador se pueden poner 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.

Las múltiples etapas de puesta en contacto previa pueden llevarse a cabo en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además, las múltiples etapas de puesta en contacto previa 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 puesta en contacto previa. Por ejemplo, parte de un componente del catalizador puede ser alimentada en un primer recipiente de puesta en contacto previa para poner en contacto previamente con al menos otro componente del catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente del catalizador puede ser alimentado en un segundo recipiente de puesta en contacto previa para la puesta en contacto previa con al menos otro componente del catalizador o puede ser alimentado directamente al reactor o una combinación de los mismos. La puesta en

contacto previa 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.

5 En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio, un semimetaloceno a base de titanio que contiene un grupo indenilo, un activador-soporte, un cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras está transcurriendo la reacción de polimerización. Alternativamente, dos o más cualesquiera de estos componentes de catalizador pueden ser puestos en contacto previamente en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de puesta en contacto previa puede ser continua, en la que el producto puesto en contacto previamente es alimentado de forma continua al reactor o puede ser un procedimiento en etapas o por lotes en el que un lote de producto puesto en contacto previamente puede añadirse para elaborar una composición de catalizador. Esta etapa de puesta en contacto previa 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 puesta en contacto previa continua, en general, puede durar de 1 segundo a 1 hora. En otro aspecto, la etapa de puesta en contacto previa continua puede durar de 10 segundos a 45 minutos o de 1 minuto a 30 minutos.

20 Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente de componente I de catalizador y/o componente II de catalizador, el monómero de olefina y el cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, esta composición (con la adición del activador-soporte) se puede denominar "mezcla puesta en contacto posteriormente". La mezcla puesta en contacto posteriormente puede permanecer, opcionalmente, en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de puesta en contacto posterior, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Los tiempos de puesta en contacto posterior entre la mezcla puesta en contacto previamente y el activador-soporte varían, en general, de 1 minuto a 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de puesta en contacto posterior puede estar en un intervalo de 3 minutos a 1 hora. La etapa de puesta en contacto previa, la etapa de puesta en contacto posterior o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición de catalizador que se prepara sin poner en contacto previamente o poniendo en contacto posteriormente. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de puesta en contacto previa ni una etapa de puesta en contacto posterior.

30 La mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla puesta en contacto previamente y el activador-soporte, a fin de que una porción de los componentes de la mezcla puesta en contacto previamente pueda ser inmovilizada, adsorbida o depositada en la misma. En el caso de que se emplee calentamiento, la mezcla puesta en contacto posteriormente en general puede ser calentada a una temperatura de entre -17,8°C a 65,6° o de 4,4°C a 35°C (0 °F a 150 °F o de 40 °F a 95 °F).

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

40 Cuando se usa una etapa de puesta en contacto previa, la relación molar de moles totales de monómero de olefina a moles totales de metaloceno (o metalocenos) en la mezcla puesta en contacto previamente puede estar, normalmente, en un intervalo de 1:10 a 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para satisfacer los aspectos de esta invención donde se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metaloceno y/o semimetaloceno en una etapa de puesta en contacto previa. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de 10:1 a 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

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

50 En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuestos de tipo metaloceno (total de componente catalítico I y componente catalítico II) a activador-soporte puede estar en un intervalo de 1:1 a 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 1:5 a 1:100.000 o de 1:10 a 1:10.000. En otro aspecto más, la relación en peso de compuestos de tipo metaloceno a activador-soporte puede estar en un intervalo de 1:20 a 1:1.000.

55 Las composiciones de catalizador de la presente invención tienen, en general, una actividad de catalizador mayor que 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 catalítica puede ser mayor que 150, mayor que 250 o mayor que 500 g/g/h. En otro aspecto más, las composiciones de catalizador de esta invención pueden

ser caracterizadas por tener una actividad catalítica mayor que 550, mayor que 650 o mayor que 750 g/g/h. En otro aspecto más, la actividad catalítica puede ser mayor que 1.000 g/g/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 90°C y a una presión del reactor de 2,7 MPa (390 psig). En general, la presión del reactor es controlada en gran parte por la presión del monómero, pero otros contribuidores a la presión del reactor pueden incluir hidrógeno (si se usa hidrógeno), vapor de isobutano y gas o vapor de comonómero (si se usa comonómero). Además, dichas actividades catalíticas pueden conseguirse cuando la composición de catalizador contiene un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio (triethylaluminio o triisobutilaluminio). Adicionalmente, en algunos aspectos, el activador-soporte puede comprender alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada o alúmina fluorada recubierta con sílice, aunque no limitado a las mismas.

Como se discutió anteriormente, cualquier combinación de componente catalítico I, componente catalítico II, el activador-soporte, el compuesto de organoaluminio y el monómero de olefina, pueden ser puestos en contacto previamente en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier puesta en contacto previa con un monómero de olefina no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de puesta en contacto previa sea el mismo que la olefina que se tiene que polimerizar. Además, cuando una etapa de puesta en contacto previa entre cualquier combinación de los componentes de catalizador se emplea durante un primer período de tiempo, esta mezcla puesta en contacto previamente se puede usar en una posterior etapa de puesta en contacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, uno o más compuestos de metaloceno, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno se pueden usar en una etapa de puesta en contacto previa durante un primer período de tiempo y esta mezcla puesta en contacto previamente puede ponerse después en contacto con el activador-soporte para formar una mezcla puesta en contacto posteriormente que se puede poner en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de puesta en contacto previa, entre cualquier combinación del compuesto (o los compuestos) de tipo metaloceno, el monómero de olefina, el activador-soporte y el compuesto de organoaluminio pueden ser de 1 minuto a 24 horas, de 3 minutos a 1 hora o de 10 minutos a 30 minutos. Opcionalmente, se puede permitir que la mezcla puesta en contacto posteriormente permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de puesta en contacto posterior, previo a la iniciación del procedimiento de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de puesta en contacto posterior entre la mezcla puesta en contacto previamente y cualquiera de los componentes restantes del catalizador pueden ser de 1 minuto a 24 horas o de 5 minutos a 1 hora.

PROCEDIMIENTOS DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones de catalizador de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. 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 el que la composición del catalizador puede comprender un componente I de catalizador, un componente II de catalizador, un activador y un cocatalizador opcional. Los componentes I y II del catalizador se discutieron anteriormente. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no de puente con la fórmula **(IA)**, un compuesto de metaloceno de puente con la fórmula **(IB)** o combinaciones de los mismos. El componente catalítico II comprende un compuesto de semimetaloceno con la fórmula **(IIA)**.

Según un aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II y un activador, en el que el activador comprende un activador-soporte. Activadores-soportes útiles en los procedimientos de polimerización de la presente invención se describieron anteriormente. La composición de catalizador puede comprender además, opcionalmente, uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (u otros cocatalizadores adecuados). De esta manera, un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador puede emplear una composición de catalizador que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, 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 recubierta con sílice, alúmina sulfatada recubierta con sílice, alúmina fosfatada recubierta con sílice o combinaciones de las mismas. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) hidruro de trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un cocatalizador opcional, en el que el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un

compuesto de organomagnesio o un compuesto de organolitio o cualquier combinación de los mismos. Por lo tanto, los aspectos de la invención se refieren a un procedimiento para la polimerización de olefinas en presencia de una composición de catalizador, comprendiendo los procedimientos poner en contacto una 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 y la composición del catalizador puede comprender un componente de catalizador I, un componente de catalizador II, un activador-soporte y un compuesto de aluminóxano;alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto iónico ionizante; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organocinc; alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organomagnesio o alternativamente, componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organolitio. Además, puede emplearse más de un cocatalizador, por ej., un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoaluminio y un compuesto iónico ionizante.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprenda solo un compuesto de metaloceno de componente catalítico I, solo un compuesto de semimetaloceno de componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II y un activador, en el que el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de catalizador de la presente invención se destinan a cualquier procedimiento de polimerización de olefina utilizando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefinas (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen los que pueden referirse como: reactor discontinuo, reactor en suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor en disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales 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 procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga intermitente o continua del producto. Los procedimientos 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 puede 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 pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede 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 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 procedimientos 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. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, pero no limitado a, evaporación de forma instantánea, que pueden incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión, separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón o separación por centrifugación.

Un procedimiento de polimerización en suspensión típico (también conocido como el procedimiento de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. N° 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen el monómero que es polimerizado y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos tales como: propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones en masa donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en las Patentes de EE.UU. N° 5.455.314.

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 uno 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 monómero nuevo o reciente para reemplazar el monómero polimerizado. Los reactores en fase gaseosa de este tipo pueden comprender un procedimiento 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° 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

Según aún 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 disolución en el que el monómero/comonómero se pone en contacto con la composición del catalizador mediante agitación u otros medios adecuados. 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 disolución 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 procedimiento.

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 60°C a 280°C, por ejemplo, o de 60°C a 120°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización, en general, está dentro de un intervalo de 70°C a 100°C o de 75°C a 95°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 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 procedimientos 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 olefínico (por ej., polímero de etileno) producido por el procedimiento puede presentar, por ejemplo, una relación de Mw/Mn en un intervalo de 4 a 35 y/o una relación de Mz/Mw en un intervalo de 3 a 15 y/o un Mw en un intervalo de 100.000 a 400.000 g/mol y/o

un Mn en un intervalo de 8.000 a 30.000 g/mol y/o un Mz mayor que 1.000.000 g/mol y/o una densidad mayor que 0,92 g/cm³ y/o un índice de fusión menor que 5 g/10 min y/o una relación de IFCA a IF en un intervalo de 30 a 300 y/o menor que 0,008 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales y/o viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de 1×10^5 a 1×10^7 Pa.s.

5 Los aspectos de esta invención también se dirigen a procedimientos de polimerización de olefinas llevados a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Un procedimiento 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 olefínico, en el que la composición de catalizador puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y un cocatalizador opcional, en el que el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido. Como un experto ordinario en la materia reconocería, el hidrógeno puede ser generado in situ mediante composiciones de catalizador de metaloceno en varios procedimientos de polimerización de olefinas y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición específica de catalizador y el compuesto (o compuestos) de metaloceno empleado, el tipo de procedimiento de polimerización usado, las condiciones utilizadas de la reacción de polimerización.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una cierta cantidad de hidrógeno añadido. De acuerdo con esto, un procedimiento 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 olefínico, en el que la composición de catalizador comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y un cocatalizador opcional, en el que el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido. Por ejemplo, la relación de hidrógeno frente a monómero de olefina en el procedimiento de polimerización puede ser controlado, a menudo por la relación de alimentación de hidrógeno frente a monómero de olefina que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido a monómero de olefina en el procedimiento puede ser controlada a una relación en peso que caiga dentro de un intervalo de 25 ppm a 1.500 ppm, de 50 a 1.000 ppm o de 100 ppm a 750 ppm.

En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o agente 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 particular dentro de un intervalo de 5 ppm a 1.000 ppm más o menos y se mantuvo a la relación hasta dentro de aproximadamente +/- 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 implicaría mantener la relación de alimentación entre 75 ppm y 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 considera que monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno pueden ser pulsados de manera periódica al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la patente de EE.UU. N° 5.739.220 y la Publicación de Patente de EE.UU. N° 2004/0059070.

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 procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos de fabricación se pueden formar de y/o pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

50 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 (homopolímeros, copolímeros o terpolímeros) producidos según algunos aspectos de esta invención pueden tener, en general, un índice de fusión (IF) de 0 a 100 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a 50 g/10 min, de 0 a 10 g/10 min o de 0 a 5 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión IF en un intervalo de 0 a 4, de 0,01 a 5, de 0,1 a 5, de 0,01 a 4, de 0,1 a 4, de 0,01 a 3 o de 0,1 a 3 g/10 min.

Los polímeros de etileno producidos según esta invención pueden presentar una relación de IFCA/IF de mayor que 30, tal como, por ejemplo, en un intervalo de 30 a 350, de 30 a 300 o de 30 a 350. Otros intervalos adecuados para IFCA/IF pueden incluir, pero no se limitan a, de 35 a 300, de 35 a 250, de 40 a 300, de 40 a 275, de 40 a 250 o de 40 a 200.

- 5 Las densidades de polímeros a base de etileno producidos usando los sistemas de catalizadores y los procedimientos descritos en la presente memoria con frecuencia son mayores que $0,90 \text{ g/cm}^3$. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno puede ser mayor que 0,91, mayor que 0,92 o mayor que $0,93 \text{ g/cm}^3$. Aún, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de $0,90$ a $0,97 \text{ g/cm}^3$, tal como, por ejemplo, de $0,91$ a $0,96 \text{ g/cm}^3$, de $0,92$ a $0,96 \text{ g/cm}^3$ o de $0,93$ a $0,95 \text{ g/cm}^3$.
- 10 Los polímeros de etileno, tales como homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, consistentes con varios aspectos de la presente invención en general pueden presentar una amplia distribución de pesos moleculares y a menudo con una alta cola de pesos moleculares. Los pesos moleculares promedio ponderales típicos (los Mw) de estos polímeros pueden estar, por ejemplo, en un intervalo de 100.000 a 500.000 g/mol, de 100.000 a 400.000 g/mol, de 100.000 a 300.000 g/mol, de 125.000 a 400.000 g/mol o de 150.000 a 300.000 g/mol. Asimismo, los intervalos no limitantes adecuados de pesos moleculares promedio numéricos típicos (los Mn) pueden incluir de 7.000 a 35.000 g/mol, de 8.000 a 30.000 g/mol, de 8.000 a 28.000 g/mol, de 8.000 a 25.000 g/mol o de 9.000 a 25.000 g/mol. Además, el peso molecular promedio z (Mz) de estos polímeros a veces puede ser mayor que 1.000.000 g/mol y más a menudo, mayor que 1.500.000 g/mol. Los intervalos de Mz contemplados por la presente invención pueden incluir de 1.000.000 a 5.000.000 g/mol, de 1.000.000 a 4.000.000 g/mol, de 1.000.000 a 3.000.000 g/mol, de 1.500.000 a 3.500.000 g/mol o de 1.500.000 a 3.000.000 g/mol.

La relación de Mw/Mn o el índice de polidispersidad, para los polímeros de esta invención puede estar, a menudo, en un intervalo de 4 a 40. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de 4 a 35, de 5 a 30 o de 8 a 25. En otros aspectos, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de 6 a 35, de 7 a 35 o de 7 a 30. La relación de Mz/Mw para los polímeros de esta invención puede estar, a menudo, en un intervalo de 3 a 15. Por ejemplo, la relación Mz/Mw puede estar en un intervalo de 5 a 14, de 6 a 15, de 7 a 14 o de 8 a 13.

Los polímeros olefínicos descritos en la presente memoria, en ciertos aspectos, pueden presentar una viscosidad a cizallamiento cero a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ que se encuentra dentro de un intervalo de 1×10^5 a 1×10^7 Pa.s. Por ejemplo, la viscosidad a cizallamiento cero del polímero puede estar en un intervalo de 5×10^5 a 5×10^6 Pa.s o de 7×10^5 a 3×10^6 Pa.s.

En general, los polímeros producidos en aspectos de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de cadena larga, con normalmente menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga (RCL) por cada 1.000 átomos de carbono totales, pero mayores que cero. En algunos aspectos, el número de RCL por 1.000 átomos de carbono totales puede ser menor que 0,008, menor que 0,007, menor que 0,006 o menor que 0,005 de RCL por 1.000 átomos de carbono totales.

Ciertos polímeros de etileno (por ej., ciertos copolímeros) producidos usando los procedimientos de polimerización y sistemas de catalizadores descritos anteriormente pueden presentar una distribución de comonómeros convencional, es decir, un contenido en ramificaciones de cadena corta que disminuye a medida que aumenta el peso molecular, por ejemplo, cuanto mayor el peso molecular de los componentes del polímero tendrá en general menor incorporación de comonómeros que los componentes de menor peso molecular. Típicamente, hay una disminución de incorporación de comonómeros con el aumento del peso molecular. A menudo, la cantidad de incorporación de comonómeros a mayores pesos moleculares puede ser 20% menor o 30% menor o 50% menor o 70% menor o 90% menor, que a menores pesos moleculares. Por ejemplo, el número de ramificaciones de cadena corta (las RCC) por 1.000 átomos de carbono totales puede ser mayor en Mn que en Mw. Los polímeros de etileno de esta invención pueden presentar una DRCC (distribución de ramificaciones de cadena corta) que es similar para la DRCC encontrada en polímeros de etileno producidos usando sistemas de catalizadores Ziegler-Natta tradicionales (es decir, una distribución de comonómeros convencional).

Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno de la presente invención puede caracterizarse por una relación de Mw/Mn en un intervalo de 4 a 35 y/o una relación de Mz/Mw en un intervalo de 3 a 15 y/o un Mw en un intervalo de 100.000 a 400.000 g/mol y/o un Mn en un intervalo de 8.000 a 30.000 g/mol y/o un Mz mayor que 1.000.000 g/mol y/o una densidad mayor que $0,92 \text{ g/cm}^3$ y/o un índice de fusión menor que 5 g/10 min y/o una relación de IFCA a IF en un intervalo de 30 a 300 y/o menor que 0,008 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales y/o viscosidad a cizallamiento cero a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ en un intervalo de 1×10^5 a 1×10^7 Pa.s.

Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros o terpolímeros, pueden formarse en diversos artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen 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, un hoja o cinta o un juguete. Para formar estos artículos pueden emplearse varios procedimientos. Ejemplos no limitantes de

5 estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de hoja, extrusión de un perfil o termoconformado. 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 procedimientos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, Publicación de mediados de noviembre de 1.995, Vol. 72, N.º 12 y *Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1.992.

10 Los solicitantes también contemplan un procedimiento para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición de catalizador puede comprender componente catalítico I (por ej., un compuesto de metaloceno no de puente, a base de circonio o hafnio), componente catalítico II (por ej., un compuesto de semimetaloceno a base de titanio que contiene un grupo indenilo), un activador (por ej., un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones) y un cocatalizador opcional (por ej., un compuesto de organoaluminio) 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 termoconformar incluyendo combinaciones de los mismos.

EJEMPLOS

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos.

20 El Índice de fusión (IF, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos. El índice de fusión de alta carga (IFAC, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

25 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 1,0 ml/minuto a una temperatura de 145°C. BHT (2,6-di-terc-buti-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l se usó como un estabilizador en el TCB. Un volumen de inyección de 400 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 Waters Styragel HMW-6E (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.

30 Se moldearon por compresión muestras para medición de la viscosidad del fundido a 182°C para un total de 3 min: se permitió que las muestras fundieran a una presión relativamente baja durante 1 min y después se sometieron a una alta presión de moldeo durante 2 min. adicionales. Se enfriaron rápidamente después las muestras moldeadas en una prensa fría (temperatura ambiente). Se estamparon discos de diámetro aproximado de 2 mm x 25,4 mm de las planchas moldeadas para caracterización reológica. Se estabilizaron las muestras de menor densidad con 0,1% en peso de BHT dispersado en acetona y secado a vacío antes de moldeo.

35 Se realizaron mediciones de cizallamiento oscilatorio de pequeña deformación en un reómetro ARES (Rheometrics Inc., ahora TA Instruments) usando geometría de placas paralelas. Se protegió con nitrógeno la cámara de ensayo del reómetro para minimizar la degradación del polímero. En la carga de la muestra y después de la equilibración térmica del horno, se presionaron las muestras entre las placas a un espesor de 1,6 mm y se cortó el exceso. Se midieron las viscosidades de cizallamiento dinámico por un intervalo de frecuencia angular de 0,03-100 rad/s. Se ajustaron los datos a la ecuación de Carreau-Yasuda (C-Y) para determinar viscosidad a cizallamiento cero (η_0) y otros parámetros reológicos. La ecuación es C-Y:

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

donde $\left| \eta^* (\omega) \right|$ es la magnitud de la viscosidad de cizallamiento del complejo; η_0 es viscosidad a cizallamiento cero;

45 τ_η es el tiempo de relajación viscoso; a es un parámetro de anchura; n es un parámetro que fija la pendiente de la distribución de potencia, que se fija a 2/11 en estos experimentos y ω es una frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilatoria.

50 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 15% de sulfato. Esta mezcla

ES 2 641 521 T3

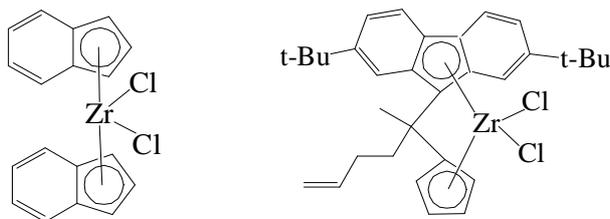
se colocaba después en una bandeja plana y se dejaba secar a vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla pulverizada resultante, el material se fluidizó en una corriente de aire seco a aproximadamente 550 °C durante aproximadamente 6 horas. Posteriormente, la alúmina sulfatada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco y se usó sin exponer a la atmósfera.

5

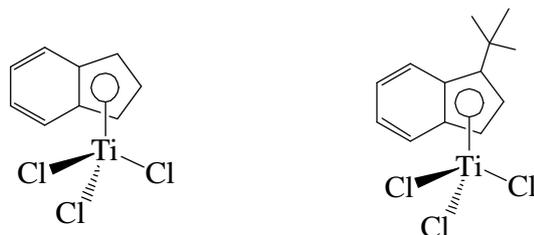
EJEMPLOS 1-5

Experimentos de polimerización de doble catalizador.

Se realizaron experimentos de polimerización en un reactor autoclave con agitación de un galón (3,875 litros). Se añadió hidrógeno, cuando se usó, de un recipiente auxiliar de 325 cc y se determinó la cantidad añadida por la caída de presión (ΔP) en ese recipiente de 4,8 MPa (700 psig) de presión de partida. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el experimento mediante un sistema automático de calentamiento-enfriamiento. Las disoluciones de los siguientes compuestos de metaloceno y semimetaloceno se prepararon disolviendo 20 mg del respectivo compuesto en 20 ml de tolueno:



MET-A MET-B



MET-1 MET-2

Se añadieron componentes del sistema catalítico al reactor con purga de isobutano mientras la temperatura del reactor estaba por debajo de 40 °C. En el Ejemplo 1, se añadieron al reactor 0,5 ml de una disolución al 25 % en peso de triisobutilaluminio en heptanos, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,5 ml de disolución MET-A y 1 ml de disolución MET-2. Se selló después el reactor, se añadieron 2 l de isobutano y se inició la agitación a 73 rad/s (700 rpm). Se inició el calentamiento del reactor y cuando la temperatura del reactor se aproximó a 75 °C, se añadieron hidrógeno ($\Delta P = 179$ kPa (26 psig)) y etileno (2,5 MPa (364 psig)). Se logró después rápidamente la temperatura fijada como objetivo de 90 °C. Se mantuvo el reactor a 90 °C durante 60 min y se alimentó etileno a voluntad para mantener una presión del reactor de 2,7 MPa (390 psig). Al final de la ejecución, se retiraron los compuestos volátiles, se enfrió el reactor y se abrió y se recogió y se secó el producto polimérico. Se produjeron aproximadamente 156 g de polietileno en el Ejemplo 1.

Se realizó el Ejemplo 2 usando sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron inicialmente hidrógeno ($\Delta P = 131$ kPa (19 psig)) y etileno (2,8 MPa (405 psig)) y se controló la presión del reactor a 2,9 MPa (424 psig). Se produjeron aproximadamente 237 g de polietileno en el Ejemplo 2.

Se realizó el Ejemplo 3 usando sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que se usaron 0,25 ml de disolución de MET-A (en vez de 0,5 ml). Se produjeron aproximadamente 148 g de polietileno en el Ejemplo 3.

Se realizó el Ejemplo 4 usando sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió inicialmente 1 ml de disolución de MET-A (en vez de 0,5 ml), hidrógeno ($\Delta P = 117$ kPa (17 psig)) y etileno (3,2 MPa (463 psig)) y se controlaron la temperatura del reactor y la presión del reactor a 100 °C y 3,3 MPa (480 psig), respectivamente. Se produjeron aproximadamente 219 g de polietileno en el Ejemplo 4.

Se realizó el Ejemplo 5 usando sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió inicialmente 1 ml de disolución de MET-B (en vez de MET-A) 0,1 ml de disolución de MET-1 (en vez de MET-2), hidrógeno ($\Delta P = 117$ kPa (72 psig)) y etileno (3,2 MPa (414 psig)) y se controló la presión del reactor a 3,3 MPa (486 psig), respectivamente. Se produjeron aproximadamente 220 g de polietileno en el Ejemplo 5.

La **Tabla I** resume ciertas propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1-5. En la **Tabla I**, Mn es el peso molecular promedio numérico, Mw es el peso molecular promedio ponderal, Mz es el peso molecular promedio z, Mv es el peso molecular promedio numérico es el peso molecular promedio viscoso, Mp es el peso molecular máximo y η_0 es

la viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en unidades de Pa.s. La **FIG. 1** ilustra las distribuciones de pesos moleculares (cantidad de polímero frente al logaritmo de peso molecular) para los polímeros de los Ejemplos 1-4, la **FIG. 2** ilustra la distribución de pesos moleculares para el polímero del Ejemplo 5 y la **FIG. 3** ilustra la viscosidad a 190 °C en Pa.s frente a la frecuencia (rad/s) para el polímero del Ejemplo 1.

- 5 Como se muestra en la **Tabla I** y la **FIG. 1**, los polímeros de los Ejemplos 1-4 presentaron una amplia distribución de pesos moleculares (M_w/M_n de 7 a 24) con una alta cola de pesos moleculares (M_z de 1.700.000 a 2.500.000 g/mol) y grandes relaciones de flujo de masa fundida (IFCA/IF de 40 a 205). Mientras el M_n para estos polímeros estaba en el intervalo relativamente estrecho de 9.000 a 21.000 g/mol, la relación de M_z/M_w fue relativamente amplia (de 8 a 12). Comparado con los polímeros de los Ejemplos 1-4, el polímero del Ejemplo 5 presentó una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha y una menor viscosidad a cizallamiento cero.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 6-8

Experimentos de polimerización de catalizador doble con MET-B y tricloruro de ciclopentadieniltitanio.

- 15 En el Ejemplo 6, se añadieron al reactor 0,5 ml de una disolución al 25 % en peso de triisobutilaluminio en heptanos, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,5 ml de disolución MET-B y 26 gramos de 1-hexeno. Se selló después el reactor, se añadieron 2 l de isobutano y se inició la agitación a 73 rad/s (700 rpm). Se inició el calentamiento del reactor y cuando la temperatura del reactor se aproximó a 70 °C, se añadieron hidrógeno ($\Delta P = 179$ kPa (16 psig) y etileno (2,5 MPa (291 psig)). Se logró después rápidamente la temperatura fijada como objetivo de 80 °C. Se mantuvo el reactor a 80 °C durante 60 min y se alimentó etileno a voluntad para mantener una presión del reactor de 2,7 MPa (291 psig). Al final de la ejecución, se retiraron los compuestos volátiles, se enfrió el reactor y se abrió y se recogió y se secó el producto polimérico. Se produjeron aproximadamente 198 g de polímero.

Los ejemplos 7-8 utilizaron un doble sistema de catalizador con MET-B y $CpTiCl_3$ (tricloruro de ciclopentadieniltitanio) y éstos se realizaron usando sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 6. La relación en peso de MET-B a $CpTiCl_3$ fue 2:1 para el Ejemplo 7 y la relación en peso de MET-B a $CpTiCl_3$ fue 1:1 en el Ejemplo 8.

- 25 La **Tabla II** resume ciertas propiedades de los polímeros de los Ejemplos 6-8 y la **FIG. 4** ilustra las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los Ejemplos 6-8. Como se muestra en la **Tabla II** y la **FIG. 4**, la adición de $CpTiCl_3$ al sistema de catalizador aumentó tanto M_w como M_n , pero no hubo un impacto apreciable sobre la anchura de la distribución de pesos moleculares, como se demostró por la relación de M_w/M_n .

- 30 **Tabla I.** Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1-5.

Ejemplo	$M_n/1.000$ (g/mol)	$M_w/1.000$ (g/mol)	$M_z/1.000$ (g/mol)	$M_v/1.000$ (g/mol)	$M_p/1.000$ (g/mol)
1	9,1	219	1.956	146	53,5
2	21,2	211	1.992	150	63,3
3	15,3	305	2.500	207	105,3
4	19,7	146	1.788	104	54,3
5	26,0	126	381	105	80,1

Tabla I. Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1-5 (continúa).

Ejemplo	Mw/Mn	Mz/Mw	IF (g/10 min)	IFCA (g/10 min)	IFCA/IF	η_0 (Pa.s)
1	24,0	8,9	0,21	36,7	174	1,08E+06
2	10,0	9,4	0,26	17,4	67	--
3	20,0	8,2	0,10	20,5	205	--
4	7,4	12,3	2,01	83,6	42	--
5	4,8	3,0	1,12	49,6	44	1,46E+04

5 **Tabla II.** Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 6-8.

Ejemplo	Mn/1.000 (g/mol)	Mw/1.000 (g/mol)	Mz/1.000 (g/mol)	Mv/1.000 (g/mol)	Mp/1.000 (g/mol)
6	37,1	91	172	82	72,8
7	49,3	135	336	120	100,9
8	62,7	150	278	137	121,7

Tabla II. Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 6-8 (continúa).

10

Ejemplo	Mw/Mn	Mz/Mw	IF (g/10 min)	IFCA (g/10 min)	IFCA/IF
6	2,45	1,9	1,81	37,9	20,9
7	2,74	2,7	1,03	25,9	25,2
8	2,40	1,9	0,23	6,7	29,1

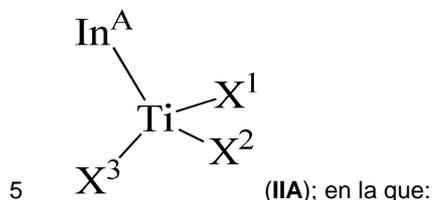
15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende:

componente catalítico I que comprende un compuesto de metalloceno a base de circonio o hafnio;

componente catalítico II con la fórmula (IIA):



In^A es un grupo indenilo sustituido o no sustituido y

X^1 , X^2 y X^3 son independientemente H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36} , OBR^{1}_2 u OSO_2R^1 , en las que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} ;

10 un activador y

opcionalmente, un cocatalizador.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que:

una relación en peso de componente catalítico I a componente catalítico II está en un intervalo de 10:1 a 1:10;

15 la composición de catalizador comprende solo un compuesto de metalloceno a base de circonio o hafnio y solo un compuesto de semimetaloceno a base de titanio que contiene un grupo indenilo y

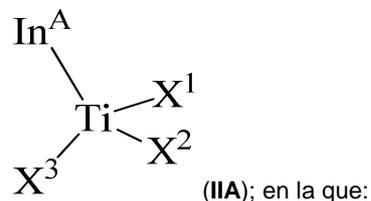
el activador comprende un activador-soporte, comprendiendo el activador-soporte un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones.

3. Un procedimiento de polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento:

20 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 el que la composición de catalizador comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y un cocatalizador opcional, en el que:

el componente catalítico I comprende un compuesto de metalloceno a base de circonio o hafnio y

25 el componente catalítico II comprende un compuesto de semimetaloceno a base de titanio que contiene un grupo indenilo con la fórmula (IIA);



In^A es un grupo indenilo sustituido o no sustituido y

30 X^1 , X^2 y X^3 son independientemente H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36} , OBR^{1}_2 u OSO_2R^1 , en las que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} .

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que In^A es un grupo indenilo no sustituido.

5. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que:

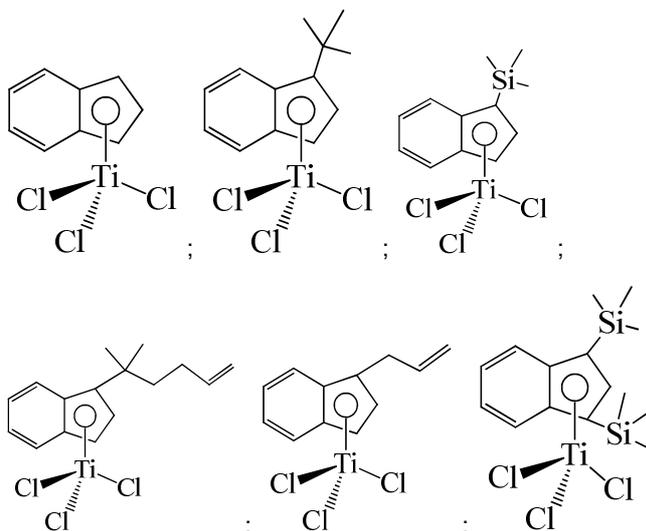
cada sustituyente en In^A es independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} o en el que:

cada sustituyente en In^A es independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo y

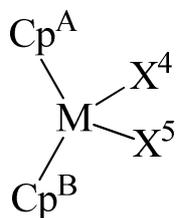
5

X^1 , X^2 y X^3 son independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} .

6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente catalítico II comprende:



10 compuesto de catalizador I comprende un compuesto de metaloceno no de puente con la fórmula (IA):



(IA); en la que:

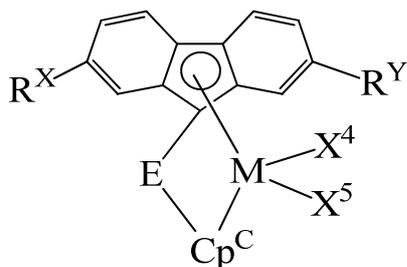
M es Zr o Hf;

Cp^A y Cp^B son independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo, sustituido o no sustituido y

X^4 y X^5 son independientemente un ligando monoaniónico.

15 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que Cp^A y Cp^B son independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo, no sustituido.

8. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno de puente con la fórmula (IB):



(IB); en la que:

20 M es Zr o Hf;

Cp^C es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido;

X^4 y X^5 son independientemente un ligando monoaniónico;

R^X y R^Y son independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} y

E es un grupo de puente seleccionado de:

5 un grupo de puente con la fórmula $>E^A R^A R^B$, en la que E^A es C o Si y R^A y R^B son independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ,

un grupo de puente con la fórmula $-CR^C R^D - CR^E R^F -$, en la que R^C , R^D , R^E y R^F son independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o

10 un grupo de puente con la fórmula $-SiR^G R^H - SiR^I R^J -$, en la que R^G , R^H , R^I y R^J son independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} preferiblemente, en la que:

R^X y R^Y son independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} y

E es un grupo de puente con la fórmula $>E^A R^A R^B$, en la que E^A es C o Si y R^A y R^B son independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} .

15 9. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos o el activador comprende un activador-soporte, comprendiendo el activador-soporte un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones, preferiblemente en el que 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 fluorada recubierta con sílice, alúmina sulfatada recubierta con sílice, alúmina fosfatada recubierta con sílice o cualquier combinación de las mismas.

20 10. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el procedimiento se realiza en un reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor de disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave o una combinación de los mismos.

25 11. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el monómero olefínico comprende etileno o propileno.

12. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente catalítico I comprende un compuesto de metalloceno a base de circonio o hafnio, no de puente, que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo;

30 el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado con un anión que retira electrones y el monómero olefínico comprende etileno.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que:

35 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 fluorada recubierta con sílice, alúmina sulfatada recubierta con sílice, alúmina fosfatada recubierta con sílice o cualquier combinación de las mismas;

40 el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio, comprendiendo el compuesto de organoaluminio: hidruro de trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o combinaciones de los mismos y

el comonómero de olefinas 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.

45 14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que:

una relación en peso de componente catalítico I a componente catalítico II está en un intervalo de 4:1 a 1:4;

el activador-soporte comprende alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina fluorada recubierta con sílice, alúmina sulfatada recubierta con sílice o cualquier combinación de las mismas y

el comonomero de olefina comprende: 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o una mezcla de los mismos.

15. Un polimero olefinico producido por el procedimiento de la reivindicación 12.

una relación de Mw/Mn en un intervalo de 4 a 35;

una relación de Mz/Mw en un intervalo de 3 a 15;

5 un Mw en un intervalo de 100.000 a 400.000 g/mol;

un Mn en un intervalo de 8.000 a 30.000 g/mol;

un Mz mayor que 1.000.000 g/mol;

una densidad mayor que 0,92 g/cm³;

un índice de fusión menor que 5 g/10 min;

10 una relación de IFCA a IF en un intervalo de 30 a 300;

menos de 0,008 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales o

una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de 1×10^5 a 1×10^7 Pa.s o cualquier combinación de los mismos.

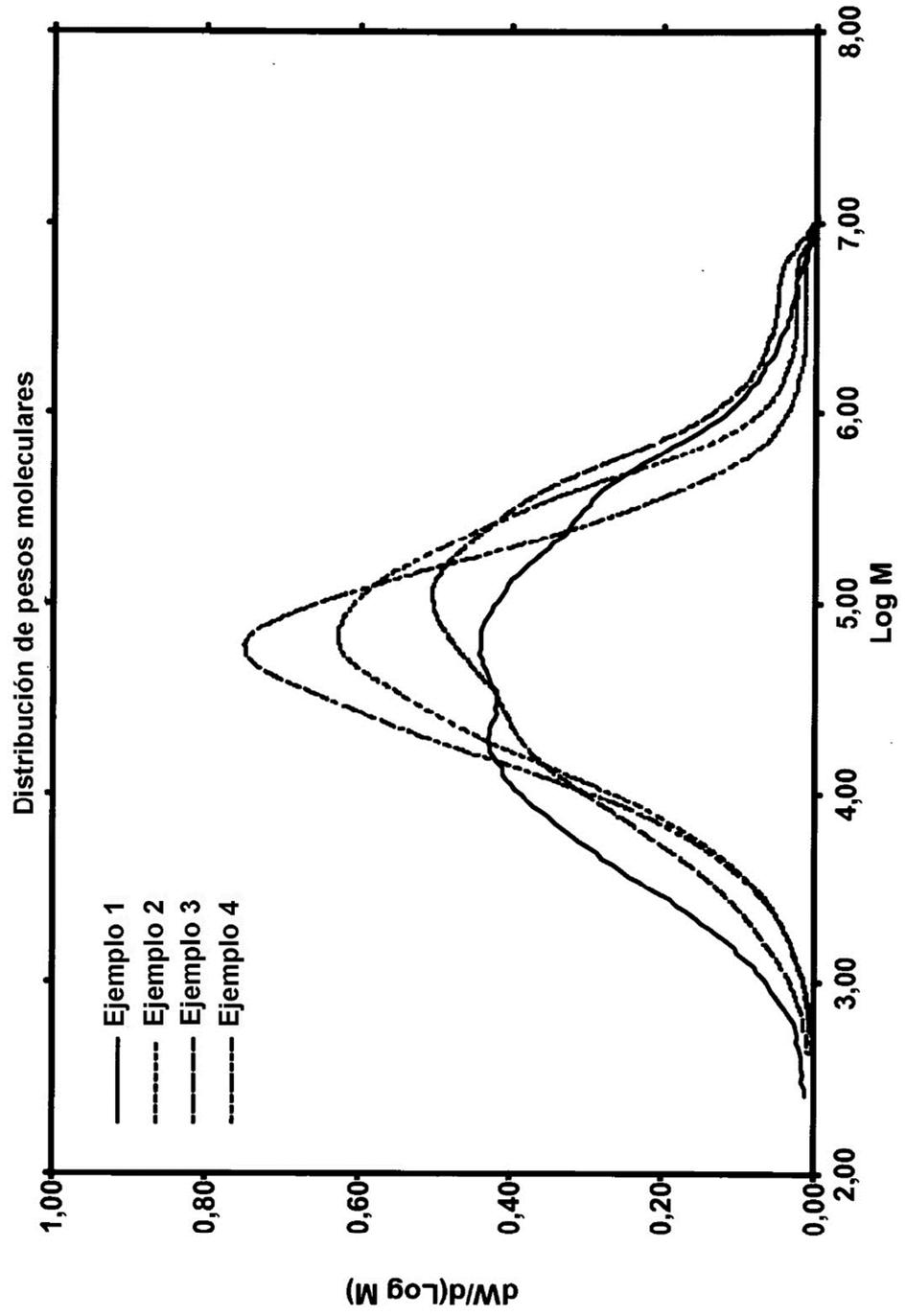


FIG. 1

FIG. 2

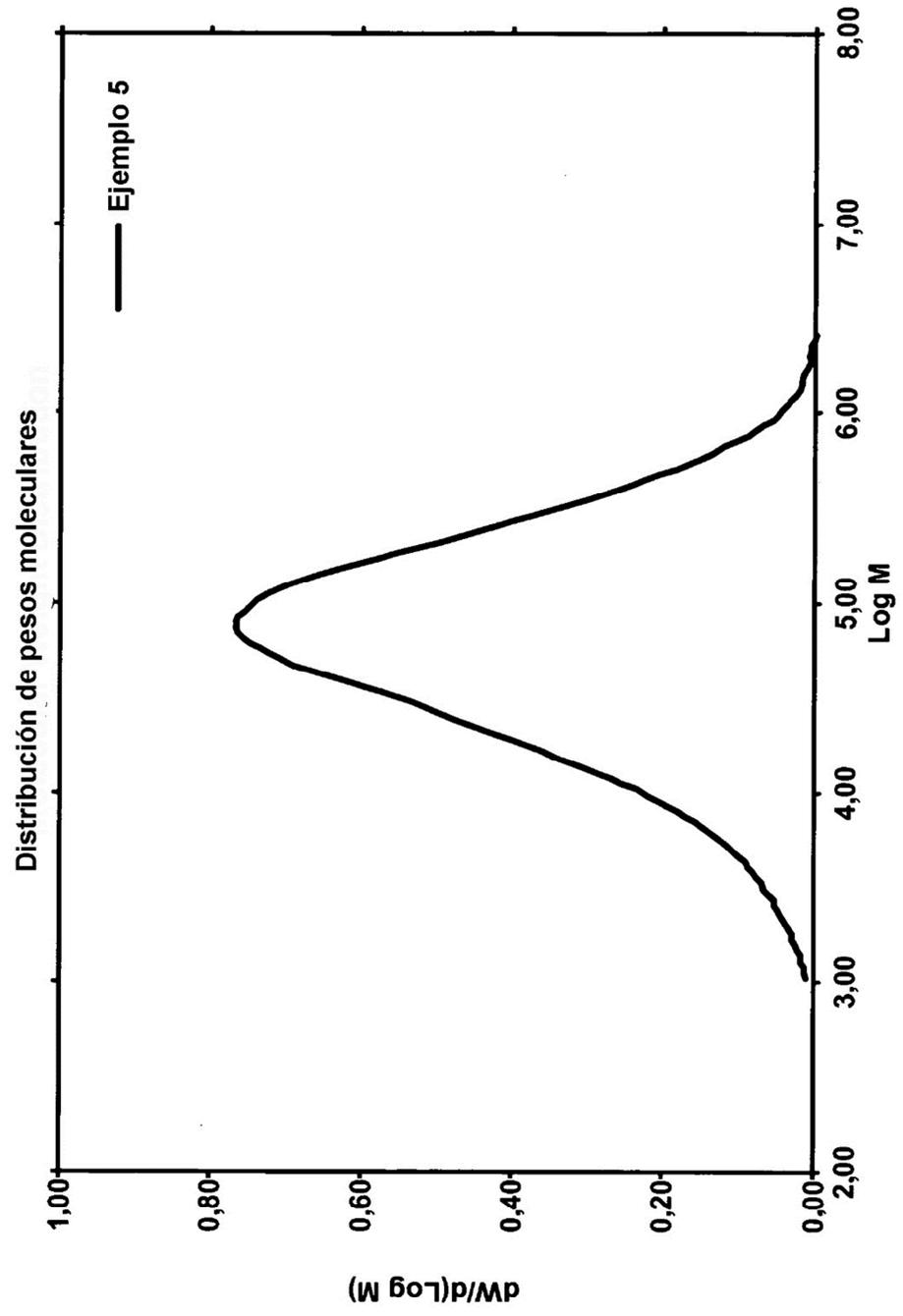
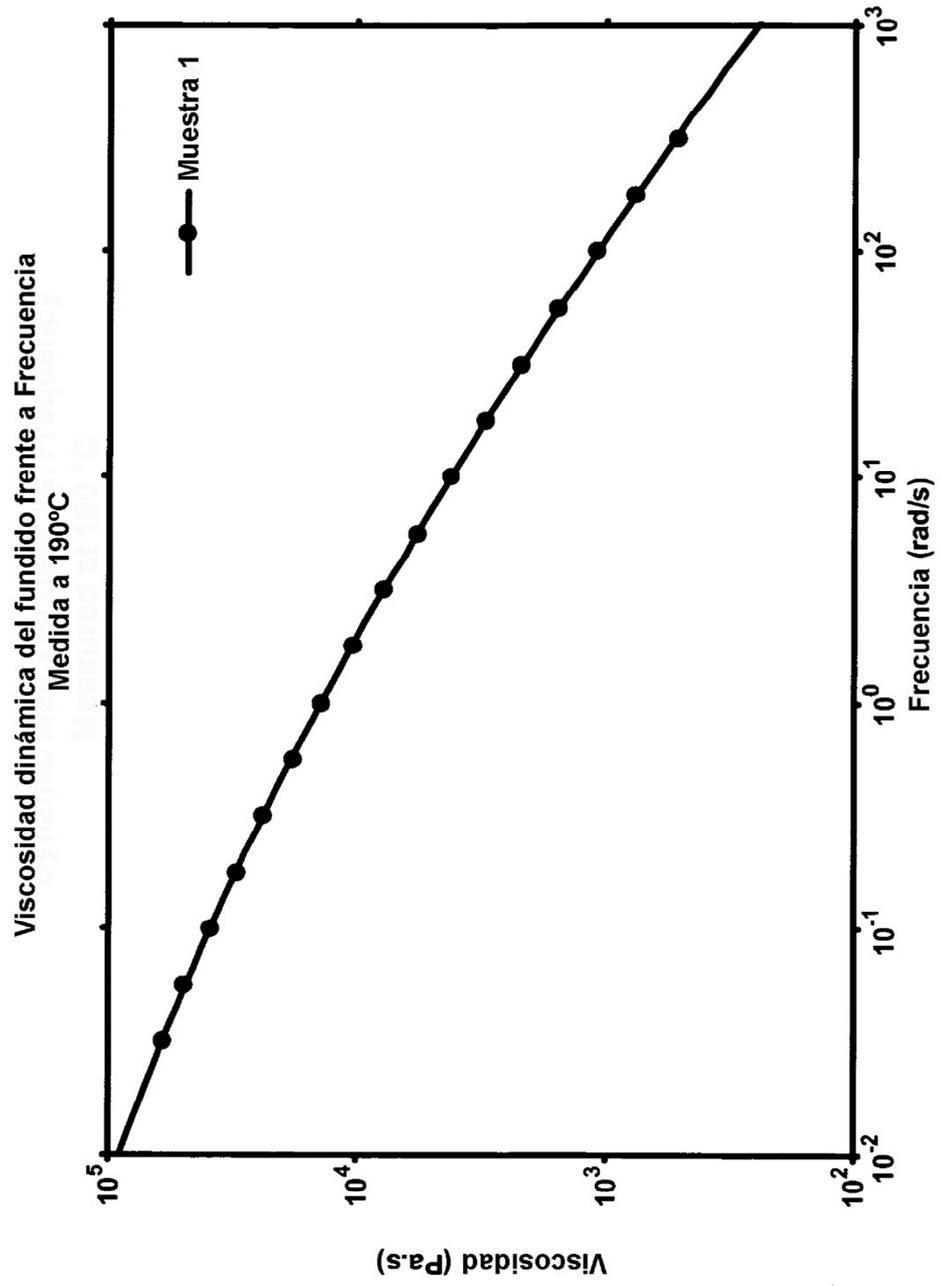


FIG. 3



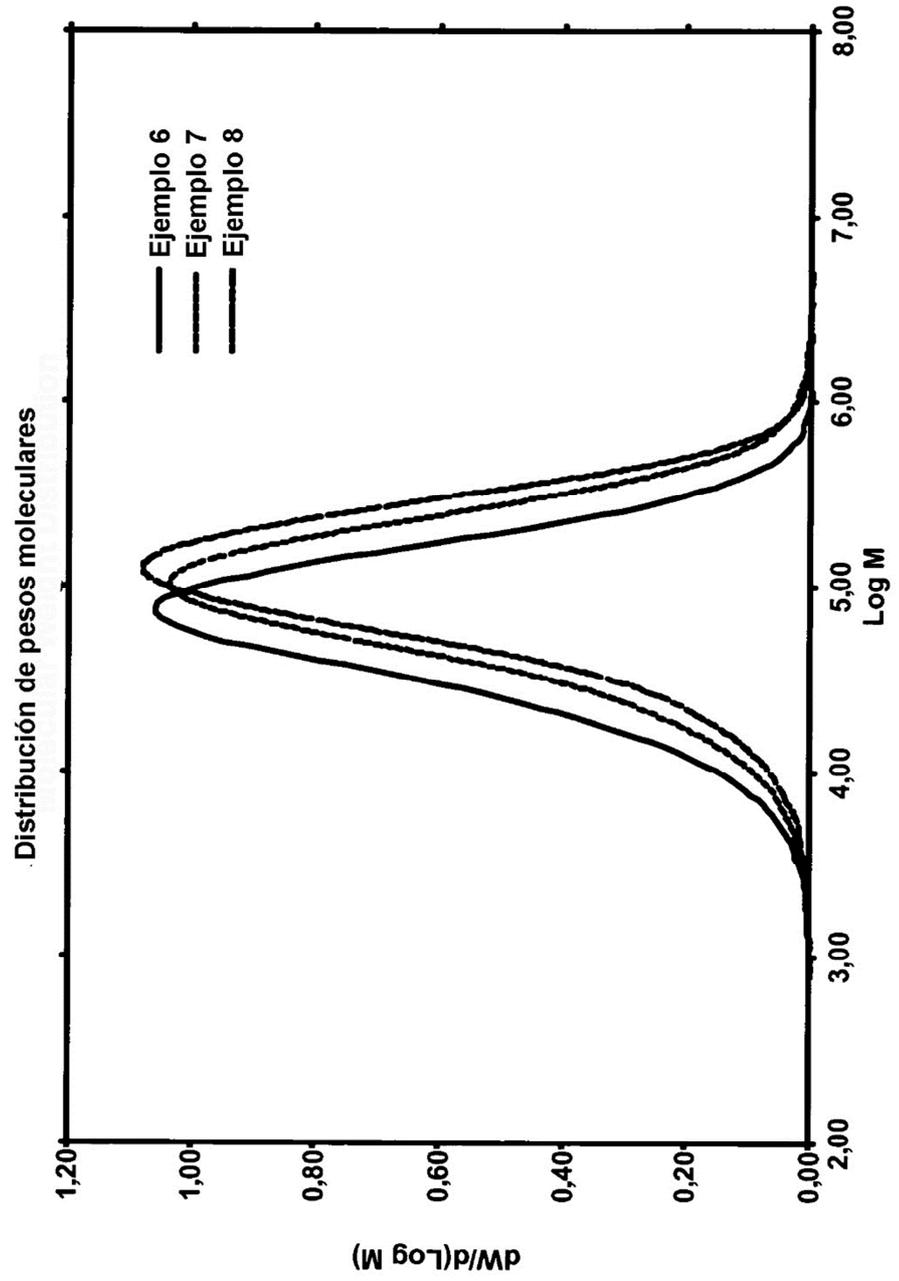


FIG. 4