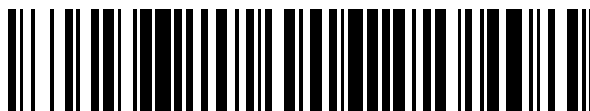


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 175**

51 Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2012** **PCT/US2012/048927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013** **WO13019769**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2012** **E 12750645 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2739634**

54 Título: **Composiciones catalíticas de elevada actividad que contienen metallocenos en puente de silicio con sustituyentes voluminosos**

30 Prioridad:

04.08.2011 US 201113198009

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

21.11.2017

73 Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)

10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es:

MARTIN, JOEL L;
YANG, QING;
MCDANIEL, MAX P y
ASKEW, JIM B

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 643 175 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones catalíticas de elevada actividad que contienen metallocenos en puente de silicio con sustituyentes voluminosos

Antecedentes de la invención

Pueden producirse poliolefinas tales como el homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y el copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) utilizando varias combinaciones de sistemas catalíticos y procesos de polimerización. En algunas aplicaciones finales, puede ser favorable para el polímero tener un alto peso molecular. Además, puede ser favorable para el sistema catalítico empleado tener una alta actividad catalítica para la polimerización de olefinas, que da lugar a una concentración catalítica menor en el reactor, menores costes generales y mejora del rendimiento operativo. Por consiguiente, a estos fineses a los que va dirigida la presente invención.

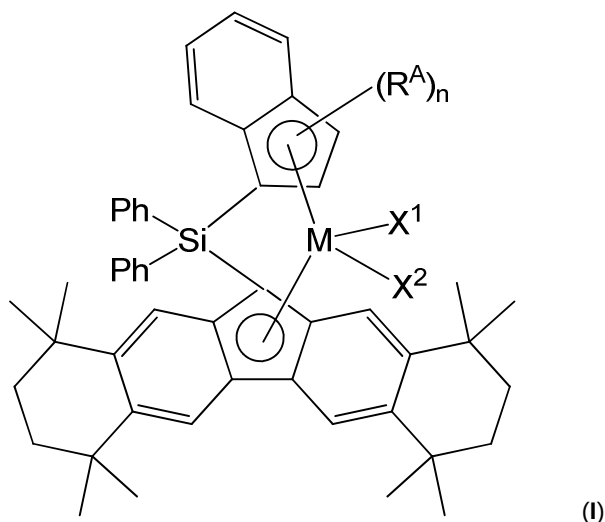
El documento WO 2008/006636 A1 describe un copolímero que contiene 3-metilbut-1-eno como comonómero y que contiene eteno o propeno como monómero adicional y se produce utilizando un catalizador definido.

Compendio de la invención

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

La presente invención se refiere, en general, a nuevas composiciones catalíticas, a procedimientos para preparar composiciones catalíticas, a procedimientos para utilizar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas de polímeros producidas utilizando dichas composiciones catalíticas y a artículos producidos que utilizan estas resinas de polímeros. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de metalloceno en puente de silicio con sustituyentes voluminosos y a composiciones catalíticas que emplean dichos compuestos de metalloceno en puente. Las composiciones catalíticas de la presente invención que contienen estos compuestos de metalloceno en puente de silicio pueden usarse para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de etileno.

Según un aspecto de la presente invención, en la presente memoria se dan a conocer y describen compuestos de metalloceno en puente de silicio de fórmula:



o uno de sus derivados.

En la fórmula (I), M puede ser Ti, Zr o Hf, X^1 y X^2 independientemente son un ligando monoaniónico, R^A es un grupo alqueno C_2 a C_{18} , y n es 1, en donde el derivado tiene un resto indenilo o fluorenilo parcial o totalmente saturado.

Además la presente invención proporciona composiciones catalíticas que contienen los compuestos de metalloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados. En un aspecto, se describe una composición catalítica que comprende un compuesto de metalloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador. Esta composición catalítica puede comprender además un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el activador puede comprender un activador-soporte mientras que en otros aspectos, el activador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico

ionizante, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla también y abarca procesos de polimerización de olefinas. Dichos procesos pueden comprender la puesta en contacto de una composición catalítica con un monómero olefínico y, opcionalmente, un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico. En general, la composición catalítica empleada puede comprender cualquiera de los compuestos de metaloceno en puente de silicio descritos en la presente memoria y cualquiera de los activadores descritos en la presente memoria. Además, los compuestos de organoaluminio también pueden utilizarse en las composiciones catalíticas y/o los procesos de polimerización.

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

Tanto el compendio anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son únicamente explicativos. Por consiguiente, el compendio anterior y la siguiente descripción detallada no se deben considerarse restrictivos. Además, pueden proporcionarse características o variaciones además de las expuestas en la presente memoria. Por ejemplo, determinadas realizaciones pueden estar dirigidas a varias combinaciones y subcombinaciones características descritas en la descripción detallada.

Breve descripción de las figuras

La **FIG. 1** presenta las estructuras y abreviaturas para los compuestos de metaloceno MET-A, MET-B, MET-C, MET-D, MET-E y MET-F expuestos en la presente memoria.

La **FIG. 2** presenta las estructuras y abreviaturas para los compuestos de metaloceno MET-G, MET-H, MET-I y MET-J expuestos en la presente memoria.

La **FIG. 3** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-C.

La **FIG. 4** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-B.

La **FIG. 5** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-D.

La **FIG. 6** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-E.

La **FIG. 7** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-F.

La **FIG. 8** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-G.

La **FIG. 9** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-H.

La **FIG. 10** presenta un gráfico por ^1H -RMN de MET-I.

La **FIG. 11** presenta un gráfico de actividad catalítica de una composición catalítica que contiene MET-C en función de la relación de milimoles de MET-C a gramos de activador-soporte, para los soportes activadores A-S1 y A-S2.

Definiciones

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

El término "polímero" se emplea en la presente memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y así sucesivamente, olefínicos. Un copolímero se obtiene de un monómero olefínico y de un comonómero olefínico, mientras que un terpolímero se obtiene de un monómero olefínico y de dos comonómeros olefínicos. En consecuencia, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y comonómero o comonómeros olefínicos descritos en la presente memoria. De forma similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero olefínico, tal como un copolímero de etileno, puede obtenerse de etileno y de un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante estaría clasificado como un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

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

Las expresiones "óxido sólido tratado químicamente", "activador-soporte", "compuesto de óxido sólido tratado", y similares, se emplean en la presente memoria para indicar un óxido sólido, inorgánico, de una porosidad relativamente elevada, que puede presentar un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente que capta electrones, normalmente un anión, y que se calcina. El componente que capta electrones es generalmente un compuesto fuente de anión que capta 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 capta electrones. Generalmente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. Los términos "soporte" y "activador-soporte" no se emplean para suponer que estos componentes son inertes y dichos componentes no deberían interpretarse como un componente inerte de la composición catalítica. El activador-soporte de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. El término "activador", como se emplea 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 compuesto de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (p. ej., un alquilo, un hidruro) al compuesto de metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno ya no comprende dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se emplea independientemente del mecanismo real de activación. Activadores ilustrativos incluyen activadores-soportes, aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes se refieren, en general, a activadores si se usan en una composición catalítica en la que no esté presente un activador-soporte. Si la composición del catalizador contiene un activador-soporte después el aluminóxano, organoboro u organoborato y materiales iónicos ionizantes son normalmente referidos como cocatalizadores.

El término "compuesto de fluoroorganoboro" se emplea 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".

El término "metaloceno, como se emplea en la presente memoria, describe un compuesto que comprende al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares que incluyen derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de éstos. Los posibles sustituyentes de estos ligandos pueden incluir hidrógeno, por lo tanto la descripción "uno de sus derivados" en esta descripción comprende ligandos parcial/totalmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado y similares. En algunos contextos, el metaloceno puede denominarse simplemente "catalizador", casi de la misma forma que el término "cocatalizador" se puede emplear en la presente memoria para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio.

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

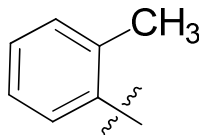
El término "producto de contacto" se emplea en la presente memoria para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y para cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por combinación 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, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De forma similar, el término "contactar" se emplea en la presente memoria para referirse a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, reaccionar, tratar o, si no, poner en contacto de alguna otra manera.

El término mezcla "puesta en contacto previamente" se emplea en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un primer período de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una "puesta en contacto posteriormente" o segunda mezcla de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un segundo período de tiempo. Normalmente, la mezcla puesta en

- contacto previamente puede describir una mezcla de compuesto de metaloceno (uno o más de uno), monómero (o monómeros) olefínico, y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un activador-soporte o activadores-soportes y un compuesto opcional adicional de organoaluminio. De esta manera, la puesta en contacto previa 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 para el compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente, una vez se pone en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero olefínico, que haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente a partir del compuesto de organoaluminio diferente 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.
- Además, la mezcla puesta en contacto previamente puede describir una mezcla de compuesto(s) de metaloceno y compuesto(s) de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con compuesto(s) de metaloceno, monómero(s) olefínico(s) y activador-soporte(s), antes que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos cocatalizador(es) de organoaluminio.
- De forma similar, el término mezcla "puesta en contacto posteriormente" se emplea en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo período y un constituyente del cual es la mezcla "puesta en contacto previamente" o primera mezcla de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer período de tiempo. Normalmente, el término mezcla "puesta en contacto posteriormente" se emplea en la presente memoria para describir la mezcla de compuesto (o compuestos) de metaloceno, monómero (o monómeros) olefínico(s), compuesto (o compuestos) de organoaluminio, y activador-soporte(s) formados a partir de la puesta en contacto de la mezcla puesta en contacto previamente de una parte de estos componentes con cualquiera de los componentes adicionales añadidos para componer 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 puede distinguir también ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.
- Aunque cualquiera de los procedimientos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria pueden usarse en la puesta en práctica o experimentación de la invención, en la presente memoria se describen los procedimientos, dispositivos y materiales típicos.
- Las publicaciones expuestas a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria se va a interpretar como una admisión de que los autores de la invención no estén autorizados para anteceder dicha descripción en virtud de la invención previa.
- Para cualquier compuesto determinado descrito en la presente memoria, cualquier estructura general o específica presentada abarca también todos los isómeros de configuración, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto determinado de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. De forma similar, a menos que se indique lo contrario, la estructura general o específica abarca también todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en formas enantiómeras o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como reconocería un experto en la técnica.
- El término "hidrocarbilo" se emplea en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo y similares, e incluye todos sus derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, etc.
- Un grupo "alquilo" es un grupo monovalente formado al retirar un átomo de hidrógeno de un alcano. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo descritos en la presente memoria pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos dentro de esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propilo pretende incluir n-propilo e isopropilo, mientras que el término butilo pretende incluir n-butilo, isobutilo, t-butilo, sec-butilo, y así sucesivamente. Por ejemplo, ejemplos no restrictivos de isómeros de octilo pueden incluir 2-etil-hexilo y neo-octilo.
- Un grupo "alquenilo" es un grupo monovalente obtenido a partir de un alqueno por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. A menos que se especifique de otra manera, los grupos

alqueno descritos en la presente memoria se pretende que incluyan todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un grupo dado, así como cualquier regioquímica o colocación del doble enlace. Por ejemplo y a menos que se especifique de otra manera, los grupos propen-1-il ($-\text{CH}=\text{CHCH}_3$), propen-2-il $[(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2]$ and propen-3-il ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) están todos incluidos en una descripción general de un grupo propenilo.

Un grupo "arilo" se refiere a un grupo generalizado formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de hidrocarburo aromático de un areno. Un ejemplo de un "grupo arilo" es *orto*-tolilo (*o*-tolilo), cuya estructura se muestra a continuación.



Un grupo "aralquilo" es un grupo alquilo sustituido con que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático. Por ejemplo, un grupo bencilo es un grupo "aralquilo".

Un cicloalcano es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales (p. ej., ciclobutano o metilciclobutano). Los cicloalquenos y cicloalquinos son, respectivamente, hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen al menos un doble enlace o un triple enlace carbono-carbono endocíclico no aromático. Los hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen más de uno de dichos enlaces múltiples pueden además especificar el número y/o posición o posiciones de dichos múltiples enlaces (p. ej., cicloalcadienos, cicloalcatrienos, y así sucesivamente). Los hidrocarburos cíclicos insaturados pueden identificarse además por la posición del o de los múltiples enlace(s) carbono-carbono. Un "grupo cicloalquilo" es un grupo monovalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de un cicloalcano, y los cicloalquilos representativos incluyen, por ejemplo, ciclopentilo y ciclohexilo.

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 alqueno C_2 a C_{18} o en otras palabras, un grupo alqueno que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, como se emplea en la presente memoria, se refiere a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo alqueno con 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 alqueno C_1 a C_8) e incluida también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alqueno C_2 a C_6 y uno C_{12} a C_{16}).

Asimismo, sigue otro ejemplo representativo para la actividad catalítica de una composición catalítica proporcionada en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que la actividad catalítica puede estar comprendida en un intervalo desde aproximadamente 3.000 a aproximadamente 50.000, los solicitantes pretenden citar que la actividad catalítica puede ser aproximadamente 3.000, aproximadamente 4.000, aproximadamente 5.000, aproximadamente 6.000, aproximadamente 7.000, aproximadamente 8.000, aproximadamente 9.000, aproximadamente 10.000, aproximadamente 15.000, aproximadamente 20.000, aproximadamente 25.000, aproximadamente 30.000, aproximadamente 35.000, aproximadamente 40.000, aproximadamente 45.000 o aproximadamente 50.000 g/g/h. Además, la actividad catalítica puede estar dentro de cualquier intervalo desde aproximadamente 3.000 a aproximadamente 50.000 (por ejemplo, desde aproximadamente 10.000 a aproximadamente 50.000), y esto incluye también cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 50.000 (por ejemplo, la actividad puede estar en un intervalo de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000, o de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 50.000). 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.

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

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

En esta descripción se emplean las siguientes abreviaturas:

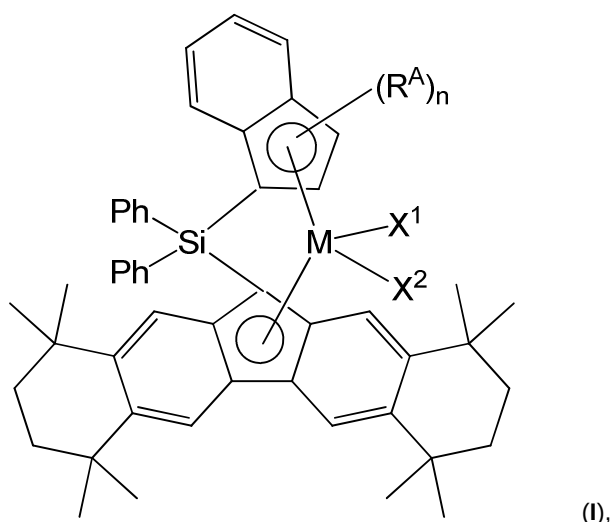
- acac – acetilacetato
- Et – etil
- Me – metil
- Ph – fenil
- THF – tetrahidrofurano
- TIBA – triisobutilaluminio

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere, en general, a nuevas composiciones catalíticas, a los métodos para preparar composiciones catalíticas, a los métodos para utilizar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas de polímeros producidas utilizando dichas composiciones catalíticas y a los artículos producidos utilizando estas resinas de polímeros. En particular, la presente invención se refiere a complejos de metaloceno en puente de silicio con sustituyentes voluminosos y a composiciones catalíticas que emplean dichos complejos de metaloceno en puente.

METALOCENOS EN PUENTE DE SILICIO CON SUSTITUYENTES VOLUMINOSOS

La presente invención describe nuevos complejos o compuestos de metaloceno en puente de silicio con sustituyentes voluminosos y métodos de preparación de estos complejos o compuestos. En un aspecto de esta invención, los compuestos de metaloceno en puente de silicio pueden tener la fórmula:



o uno de sus derivados según se definió anteriormente.

En la fórmula (I), M, X^1 , X^2 , R^A , y n son elementos independientes del compuesto de metaloceno. Por consiguiente, el compuesto de metaloceno de fórmula (I) puede describirse utilizando cualquier combinación de M, X^1 , X^2 , R^A y n descrita en la presente memoria.

A menos que se especifique de otro modo, la fórmula (I) anterior, cualquier otra fórmula estructural descrita en la presente memoria y cualquier complejo, compuesto o especie de metaloceno, descrito en la presente memoria, no está diseñado para que muestre la estereoquímica u orientación isomérica de los diferentes restos (p. ej., estas

fórmulas no están pensadas para presentar isómeros cis o trans o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos están contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

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

X^1 y X^2 en la fórmula (I) independientemente son un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, hidrógeno (hidruro); un haluro; BH_4 ; un grupo hidrocarbilo, un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, un grupo hidrocarbilosililo o un grupo hidrocarbiloaminosililo C_1 a C_{18} ; o OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . Se considera que X^1 y X^2 pueden ser iguales o un ligando monoaniónico diferente.

En un aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser hidrógeno; un haluro (p. ej., F, Cl, Br o I); BH_4 ; un grupo hidrocarbilo, un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, un grupo hidrocarbilosililo o un grupo hidrocarbiloaminosililo C_1 a C_{18} ; u OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En otro aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser hidrógeno; un haluro; BH_4 ; un grupo hidrocarbilo, un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, un grupo hidrocarbilosililo o un grupo hidrocarbiloaminosililo C_1 a C_{12} ; u OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . Aún en otro aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser hidrógeno; un haluro; BH_4 ; un grupo hidrocarbilo, un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, un grupo hidrocarbilosililo o un grupo hidrocarbiloaminosililo C_1 a C_{10} ; u OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . Aún en otro aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser hidrógeno; un haluro; BH_4 ; un grupo hidrocarbilo, un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, un grupo hidrocarbilosililo o un grupo hidrocarbiloaminosililo C_1 a C_8 ; u OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 .

El grupo hidrocarbilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , incluido, pero no limitado a, un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alqueno C_2 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} o un grupo aralquilo C_7 a C_{18} . Por ejemplo, X^1 y X^2 independientemente pueden ser un grupo alquilo C_1 a C_{15} , un grupo alqueno C_2 a C_{15} , un grupo arilo C_6 a C_{15} o un grupo aralquilo C_7 a C_{15} ; alternativamente, X^1 y X^2 independientemente pueden ser un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alqueno C_2 a C_{12} , un grupo arilo C_6 a C_{12} o un grupo aralquilo C_7 a C_{12} ; alternativamente, X^1 y X^2 independientemente pueden ser un grupo alquilo C_1 a C_{10} , un grupo alqueno C_2 a C_{10} , un grupo arilo C_6 a C_{10} o un grupo aralquilo C_7 a C_{10} ; o alternativamente, X^1 y X^2 independientemente pueden ser un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alqueno C_2 a C_5 , un grupo arilo C_6 a C_8 o un grupo aralquilo C_7 a C_8 .

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

Grupos alqueno adecuados que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo o un grupo octadecenilo. En un aspecto, X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo o un grupo decenilo, mientras en otro aspecto, X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo. Por ejemplo, X^1 y/o X^2 pueden ser un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; o alternativamente, un grupo hexenilo. Aún en otro aspecto, X^1 y/o X^2 puede ser un grupo alqueno terminal C_3 a C_{10} o un grupo alqueno terminal C_3 a C_8 .

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo; o alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido. 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^1 y/o X^2 en la fórmula (I).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) 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; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 3 o un grupo fenilo disustituido en 3, 5; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 2 o un grupo fenilo sustituido en 4; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 2, 4 o un grupo fenilo disustituido en 2, 6; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 2; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 3; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 4; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 2, 4; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 2, 6; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 3, 5; o alternatively, 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^1 y/o X^2 en la fórmula (I).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser el grupo X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternatively, un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden utilizar para estos grupos aralquilo sustituidos, específicos, se describen independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir además los grupos aralquilo sustituidos que pueden ser el grupo y/o los grupos X^1 y/o X^2 en la fórmula (I).

En un aspecto, cada sustituyente o los sustituyentes que no son hidrógeno para el grupo arilo sustituido o el grupo aralquilo sustituido que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} ; alternatively, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o alternatively, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5 . Se describen grupos hidrocarbilo sustituyentes específicos independientemente en la presente memoria y pueden utilizarse sin limitación para describir además los sustituyentes de los grupos arilo sustituidos o de los grupos aralquilo que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I). 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 y similares.

Un grupo óxido de hidrocarbilo se emplea genéricamente en la presente memoria para que incluya, por ejemplo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi y grupos $-(alquil \text{ o } aril)-O-(alquilo \text{ o } arilo)$ y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 18 átomos de carbono (p. ej., grupos de óxido de hidrocarbilo C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , C_1 a C_{10} o C_1 a C_8). Ejemplos ilustrativos y no restrictivos de grupos de óxido de hidrocarbilo pueden incluir, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, acetilacetato (acac) y similares. El término grupo hidrocarbiloamino se emplea genéricamente en la presente memoria para referirse en conjunto a, por ejemplo, alquilamino, arilamino, dialquilamino, diarilamino y grupos $-(alquil \text{ o } aril)-N-(alquil \text{ o } aril)$, y similares. A menos que se especifique de otro modo, los grupos hidrocarbiloamino que pueden ser X^1 y/o X^2 pueden comprender hasta aproximadamente 18 átomos de carbono (p. ej., grupos hidrocarbiloamino C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , C_1 a C_{10} o C_1 a C_8).

Según algunos aspectos descritos en la presente memoria, X^1 y X^2 independientemente en la presente memoria pueden ser un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} ; o alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_6 . En un aspecto, el hidrocarbilo del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (p. ej., un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alquenilo C_2 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} o un grupo aralquilo C_7 a C_{18}). Por ejemplo, un grupo hidrocarbilsililo ilustrativo puede incluir alildimetilsililo. En otro aspecto, el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} puede ser un grupo trihidrocarbilsililo C_1 a C_{18} , tal como, por ejemplo, un grupo trialkilsililo o un grupo trifenisililo. Por consiguiente, grupos hidrocarbilsililo adecuados que pueden ser el o los grupos X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (p. ej., triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenisililo o alildimetilsililo.

Un grupo hidrocarbiloaminosililo se emplea en la presente memoria para referirse a grupos que contienen al menos un resto de hidrocarburo, y al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Ejemplos ilustrativos y no restrictivos de grupos hidrocarbiloaminosililo que pueden ser X^1 y/o X^2 pueden incluir, pero no se limitan a $-N(SiMe_3)_2$, $-N(SiEt_3)_2$ y similares. A menos que se especifique de otro modo, los grupos hidrocarbiloaminosililo que pueden ser X^1 y/o X^2 pueden comprender hasta aproximadamente 18 átomos de carbono (p. ej., grupos hidrocarbiloaminosililo C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , C_1 a C_{10} o C_1 a C_8).

En un aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser $-OBR^1_2$ u $-OSO_2R^1$, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . El grupo hidrocarbilo en OBR^1_2 y/u OSO_2R^1 independientemente puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, tales como, por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alquenilo C_2 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} , un grupo aralquilo C_7 a C_{18} , un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alquenilo C_2 a C_{12} , un grupo arilo C_6 a C_{12} , un grupo aralquilo C_7 a C_{12} , un grupo alquilo C_1 a C_8 , un grupo alquenilo C_2 a C_8 , un grupo arilo C_6 a

C₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₈, y así sucesivamente.

- En un aspecto, X¹ y X² independientemente pueden ser hidrógeno; un haluro; BH₄; o un grupo hidrocarbilo, un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, un grupo hidrocarbilsililo o un grupo hidrocarbilaminosililo C₁ a C₁₈, mientras en otro aspecto, X¹ y X² independientemente pueden ser hidrógeno; BH₄; o un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, un grupo hidrocarbilsililo o un grupo hidrocarbilaminosililo C₁ a C₁₈. Aún en otro aspecto, X¹ y X² independientemente pueden ser un haluro; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo óxido de hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbiloamino C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o alternatively, un grupo hidrocarbilaminosililo C₁ a C₁₈. Aún en otro aspecto, tanto X¹ como X² pueden ser hidrógeno; alternatively, F; alternatively, Cl; alternatively, Br; alternatively, I; alternatively, BH₄; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo óxido de hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbiloamino C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o alternatively, un grupo hidrocarbilaminosililo C₁ a C₁₈.
- X¹ y X² pueden ser independientemente, en algunos aspectos, hidrógeno, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo o un hidrocarbilaminosililo; alternatively, hidrógeno, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; alternatively, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetato; alternatively, un alquilamino o a dialquilamino; alternatively, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminosililo; alternatively, hidrógeno o un haluro; alternatively, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternatively, hidrógeno; alternatively, un haluro; alternatively, metilo; alternatively, fenilo; alternatively, bencilo; alternatively, un alcoxi; alternatively, un ariloxi; alternatively, acetilacetato; alternatively, un alquilamino; alternatively, un dialquilamino; alternatively, un trihidrocarbilsililo o alternatively, un hidrocarbiloaminosililo. En estos y otros aspectos, el alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilaminosililo pueden ser un alcoxi, un ariloxi, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo y un hidrocarbilaminosililo, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂, C₁ a C₁₀ o C₁ a C₈.

- Además, X¹ y X² pueden ser independientemente, en determinados aspectos, un haluro o un hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un haluro o un hidrocarbilo C₁ a C₈; alternatively, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; alternatively, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternatively, un alcoxi, ariloxi, alquilamino, dialquilamino, trihidrocarbilsililo o hidrocarbiloaminosililo C₁ a C₁₈; alternatively, un alcoxi, ariloxi, alquilamino, dialquilamino, trihidrocarbilsililo o hidrocarbiloaminosililo C₁ a C₁₈; o alternatively, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo o alildimetilsililo.

- En la fórmula (I), R^A puede ser un grupo alqueno C₂ a C₁₈, p. ej., un grupo alqueno C₂ a C₁₂, un grupo alqueno C₂ a C₁₀, un grupo alqueno C₂ a C₈, un grupo alqueno C₃ a C₁₅, un grupo alqueno C₃ a C₁₂, un grupo alqueno C₃ a C₁₀ o un grupo alqueno C₃ a C₈, y similares. Por consiguiente, R^A puede 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, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo o un grupo octadecenilo. En un aspecto, R^A en la fórmula (I) puede 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, R^A puede ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo. Por ejemplo, R^A puede ser un grupo etenilo; alternatively, un grupo propenilo; alternatively, un grupo butenilo; alternatively, un grupo pentenilo; o alternatively, un grupo hexenilo. En otro aspecto todavía, R^A puede ser un grupo alqueno terminal, tal como un grupo alqueno terminal C₃ a C₁₈, un grupo alqueno terminal C₃ a C₁₅, un grupo alqueno terminal C₃ a C₁₂, un grupo alqueno terminal C₃ a C₁₀ o un grupo alqueno terminal C₃ a C₈.

- El número entero n en la fórmula (I) es 1.

- Según la presente invención, M en la fórmula (I) puede ser Ti, Zr o Hf; n es igual a 0; y X¹ y X² independientemente puede ser un ligando monoaniónico, tal como, por ejemplo, un haluro, un hidrocarbilo C₁ a C₁₈, y así sucesivamente. En este aspecto, R^A es un grupo alqueno C₂ a C₁₈, un grupo alqueno C₂ a C₁₅ o un grupo alqueno C₂ a C₁₂, ejemplos de los cuales incluyen un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo y un grupo decenilo. En un aspecto adicional, el grupo alqueno puede ser un grupo alqueno terminal, tal como un grupo alqueno terminal C₃ a C₁₂ o un grupo alqueno terminal C₃ a C₈ terminal.

- Ejemplos ilustrativos y no restrictivos de compuestos de metaloceno en puente de silicio con la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, los compuestos MET-D, MET-E y MET-F ilustrados en la FIG. 1, o uno de sus derivados, y los compuestos MET-G, MET-H, MET-I y MET-J ilustrados en la FIG. 2, o uno de sus derivados.

- En la presente invención también se proporcionan los procedimientos de preparación de los complejos de metaloceno en la presente invención. Los ejemplos 1-16 que siguen proporcionan procedimientos representativos para sintetizar compuestos de fórmula (I), o para sintetizar compuestos precursores útiles en la síntesis posterior de

compuestos de fórmula (I). Utilizando esquemas de síntesis análogos a los proporcionados en los ejemplos 1-16, pueden obtenerse complejos con ligandos monoaniónicos distintos de Cl (p. ej., hidrocarbilo, hidrocarbiloamino, hidrocarbilosililo, etc.). Pueden prepararse derivados de los compuestos de fórmula (I), tales como con restos indenilo o fluorenilo parcial o totalmente saturados, por una reacción de hidrogenación.

5

ACTIVADOR-SOPORTE

La presente invención abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador, que puede ser un activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, 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 el metaloceno en puente en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del activador-soporte puede ser evidente en la actividad realizada de la composición del catalizador como un todo, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

20

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión que capta electrones. Aunque no se pretende limitar por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente que capta 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 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.

25

30

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

35

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

40

En otro aspecto, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 100 a aproximadamente $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. En aún otro aspecto, el óxido sólido pueden tener una superficie específica de aproximadamente 200 a aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$. En todavía otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 250 a aproximadamente $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

45

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, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P y, Zn y Zr.

50

55

Ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que puede emplearse para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 , y similares, que incluyen óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, dióxido de titanio, circonia, magnesia, trióxido de boro, óxido de cinc, sus óxidos mixtos o una cualquiera de sus combinaciones.

60

65

El óxido sólido de esta invención abarca materiales óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los

5 mismos tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas individuales o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxido mixtos que pueden emplearse en el activador-soporte de la presente invención, bien individualmente o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-dióxido de titanio, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcillas, alúmina-dióxido de titanio, alúmina-circonia, zinc-aluminato, alúmina-trióxido de boro, sílice-trióxido de boro, aluminofosfato-sílice, dióxido de titanio-circonia, y similares. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales de óxido tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la patente de EE.UU. nº 7.884.163.

10 El componente que capta 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 capta electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente que capta electrones puede ser un anión que capta 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 captan electrones pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-
15 tungstato, y similares, que incluyen mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones que captan electrones pueden emplearse también en la presente invención. Se contempla que el anión que capta 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 capta electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato y similares, o combinaciones de los mismos.

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

40 Si el componente que capta electrones comprende una sal de un anión que capta 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 idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión que capta electrones pueden incluir, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la carencia de reactividad desfavorable del catión, los efectos del emparejamiento entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas comunicadas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión que capta electrones pueden incluir, pero no se limitan a, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, H^+ , $[H(OEt)_2]^+$, y similares.

50 Además, combinaciones de uno o más aniones diferentes que captan electrones, en proporciones variables, pueden usarse para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes que captan 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 capta electrones en dos o más etapas de puesta en contacto separadas.

55 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 capta 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 capta 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 captan electrones, pueden ser compuestos iguales o diferentes.

65 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 capta electrones y opcionalmente es tratado con una fuente de metal, que incluye sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metales. Ejemplos no restrictivos del metal o ion metálico pueden incluir cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno,

circonio, y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada de cinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de cinc, sílice-alúmina clorada impregnada de cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada de cinc, alúmina sulfatada impregnada de cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico revestido con sílice, alúmina tratada con cinc y después fluorada revestida con sílice, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El procedimiento por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, normalmente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificar, cogelificar, impregnar un compuesto en otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede añadirse o impregnarse en el óxido sólido en forma de 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, y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el cinc puede usarse a menudo para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad mejorada del catalizador a bajo coste.

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

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 captan electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de poner en contacto la fuente de anión que capta 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 capta 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 emplearse en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las patentes de EE.UU. nº 6.107.230, nº 6.165.929, nº 6.294.494, nº 6.300.271, nº 6.316.553, nº 6.355.594, nº 6.376.415, nº 6.388.017, nº 6.391.816, nº 6.395.666, nº 6.524.987, nº 6.548.441, nº 6.548.442, nº 6.576.583, nº 6.613.712, nº 6.632.894, nº 6.667.274 y nº 6.750.302.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede ser químicamente tratado al ponerlo en contacto con un componente que capta electrones, generalmente una fuente de anión que capta 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 capta electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse de forma simultánea.

El procedimiento por el cual el óxido se pone en contacto con el componente que capta electrones, normalmente una sal o un ácido de un anión que capta electrones, pueden incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. De esta manera, después de cualquier método de puesta en contacto, puede calcinarse la mezcla puesta en contacto del óxido sólido, el anión que capta electrones y el ion metálico opcional.

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

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

- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión que capta electrones para formar una primera mezcla;
- 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 capta electrones para formar una segunda mezcla y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

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 capta electrones, donde el compuesto de

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

- 5 La calcinación del óxido sólido tratado, en general, puede llevarse a cabo en una atmósfera ambiental, normalmente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o alternatively, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede llevar a cabo durante 10 aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Cualquier 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 15 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, 20 el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato (denominado "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominado "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominado "agente fluorante"), o una combinación de los mismos, y calcinado para proporcionar el activador de óxido sólido. Útiles activadores-soportes ácidos pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia 25 bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-dióxido de titanio 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, trióxido de boro-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina 30 tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilarizada, tal como montmorillonita pilarizada, 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.

- El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido en 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 que incluye, pero no se limita a, alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ácido hidrofúrico (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, 40 análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También pueden emplearse ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro amónico (NH₄HF₂) como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

- Si se desea, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorante durante la etapa de la calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto a fondo el óxido sólido durante la etapa de la calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación, en general, deben ser 50 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 fluidificar 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, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Ejemplos 65 de adecuados agentes clorantes orgánicos volátiles pueden incluir, pero no se limitan a, algunos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o

cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro pueden usarse también con el óxido sólido durante la calcinación. Un 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 fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

5

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

10

15

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

20

25

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

30

35

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, pero no se limitan a, alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

40

45

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

50

55

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte usado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta invención puede comprender un activador-soporte de ion intercambiable que incluye, pero no se limita a, compuestos o minerales silicatos o aluminosilicatos, bien con estructuras estratificadas o sin estratificar, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, pueden usarse aluminosilicatos estratificados, de ion intercambiable, tales como arcillas pilarizadas 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 capta electrones tal como los descritos en la presente memoria, aunque normalmente el activador-soporte de ion intercambiable, no es tratado con un anión que capta electrones.

60

65

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de esta invención puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Típicos activadores-soportes de mineral

de arcilla pueden incluir, pero no se limitan a, aluminosilicatos estratificados, de ion intercambiable, tal como arcillas pilarizadas. Aunque se emplea el término “soporte”, esto no quiere decir que esté construido como un componente inerte de la composición catalítica, sino que más bien se puede considerar una parte activa de la composición catalítica, debido a su íntima asociación con el componente del complejo de metaloceno en puente.

5 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 pilarización. Generalmente, 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.

10 Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de esta invención también puede abarcar arcillas en las que se ha intercambiado el ion por sales simples, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

15 Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte puede comprender una arcilla pilarizada. La expresión “arcilla pilarizada” se emplea para referirse a materiales de arcilla en los que se han intercambiado iones 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 pilarización puede referirse a una simple reacción de intercambio en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por

20 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

25 tamaño como una función del material pilarizado y del material de arcilla matriz usado. Ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas 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° 4.452.910; patente de EE.UU. n° 5.376.611 y patente de EE.UU. n° 4.060.480.

30 El procedimiento de pilarización puede utilizar minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede utilizar cualquier arcilla pilarizada que pueda potenciar la polimerización de olefinas en la composición del catalizador de la presente invención. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados para el pilarización pueden incluir, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, tanto dioctahédrica (Al) como trioctahédrica (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas;

35 haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla serpentina; ilita; laponita; saponita y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de la arcilla pilarizada puede comprender bentonita o montmorillonita. El principal componente de la bentonita es la montmorillonita.

40 Si se desea, la arcilla pilarizada puede pretratarse. Por ejemplo, una bentonita pilarizada puede pretratarse secando a aproximadamente 300°C en una atmósfera inerte, normalmente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en 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 están comprendidas

45 en esta invención.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánico, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, típicos materiales soporte que pueden emplearse incluyen, pero

50 no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, dióxido de titanio, circonia, magnesita, trióxido de boro, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-dióxido de titanio, sílice-dióxido de titanio 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 en puente con

55 sustituyentes voluminosos pueden ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo antes de entrar en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez la mezcla puesta en contacto previamente de complejo o complejo(s) de metaloceno, monómero olefínico y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, la composición que comprende además el activador-soporte se denomina una mezcla “puesta en contacto posteriormente”. Puede dejarse que la mezcla

60 puesta en contacto posteriormente permanezca más en contacto 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 aún de la presente invención, uno o más de los complejos de metaloceno pueden ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico y un activador-soporte durante un primer periodo antes de poner

65 en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez la mezcla puesta en contacto previamente del complejo o los complejos de metaloceno, monómero olefínico y activador-soporte se pone en contacto con el

compuesto de organoaluminio, la composición que además comprende el organoaluminio se denomina mezcla "puesta en contacto posteriormente". La mezcla puesta en contacto posteriormente puede dejarse que permanezca más en contacto durante un segundo período antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

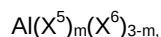
5 COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO

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



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

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



donde X^5 puede ser un hidrocarbilo; X^6 puede ser un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m puede ser de 1 a 3, incluidos. Hidrocarbilo se emplea 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.

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

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

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

Ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso según la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de triarilaluminio, compuestos de dialquilaluminiohaluro, compuestos de dialquilaluminioalcóxido, compuestos de dialquilaluminiohidruro, y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos no restrictivos 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-octilalumin, diisobutilaluminiohidruro, dietilaluminioetóxido, dietilaluminiocloruro, y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un procedimiento de puesta en contacto previa de un complejo de metaloceno en puente con un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico 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 catalítica. 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.

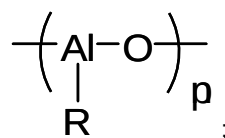
Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad 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 independientemente de si se utiliza un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

COMPUESTOS DE ALUMINOXANO

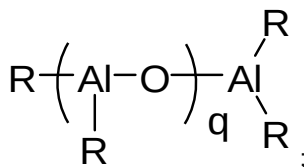
La presente invención proporciona además una composición catalítica que puede comprender un compuesto aluminoxano. Como se emplea en la presente memoria, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas o especies discretas de aluminoxano, independientemente de cómo se preparan, forman o, dicho de otro modo, se proporcionan tales aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición catalítica 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 demás componentes catalíticos 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 reactantes, 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 donde R en esta fórmula puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p en esta fórmula puede ser un número entero de 3 a 20, están comprendidos en esta invención. El resto AIRO mostrado aquí puede constituir también la unidad que se repite en un aluminoxano lineal. De esta manera, aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



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

Además, los aluminoxanos pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3r}$, en donde R^t puede ser un grupo alquilo terminal lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R^b puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado con puentes que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r puede ser 3 o 4 y 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, los aluminoxanos que pueden emplearse en las composiciones catalíticas de la presente invención pueden representarse, en general, por fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$, y similares. En estas fórmulas, el grupo R normalmente pueden ser alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Ejemplos de compuestos de aluminoxano que pueden utilizarse según la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano y similares, o una cualquiera de sus combinaciones. Metilaluminoxano, etilaluminoxano e iso-butilaluminoxano pueden prepararse 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 aluminoxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como el descrito en la patente de EE.UU. n° 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano $(\text{R-Al-O})_p$ y $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminoxano, el valor de p y q puede variar dentro de una sola muestra de aluminoxano y tales combinaciones de organoaluminoxanos se contemplan en la presente memoria.

En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de complejo (o complejos) de metaloceno en la composición, en general, puede estar comprendida entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1.

- 5 Opcionalmente, aluminóxano puede ser añadido a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1.000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l, o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

- 10 Los organoaluminóxanos pueden prepararse por varios procedimientos. Ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las patentes de E.U.U. nº 3.242.099 y nº 4.808.561. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^X)_3Al$, 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 están comprendidas en esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos pueden
- 15 prepararse por reacción de un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^X)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

COMPUESTOS ORGANOBORO/ORGANOBORATO

- 20 Según otro aspecto de la presente invención, la composición del catalizador puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. Tales compuestos pueden incluir compuestos neutro de boro, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos de fluoroorganoboro y compuestos de fluoroorganoborato.
- 25 Cualquier compuesto fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser utilizado con la presente invención. Ejemplos de compuesto fluoroorganoboratos que pueden emplearse en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o
- 30 mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos fluoroorganoboro que pueden emplearse como co-catalizadores o activadores en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, tris-(pentafluorofenil)boro, tris-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no se 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 metaloceno (véase por ej., la patente de EE.UU. nº 5.919.983). Los Solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro o bisboro u
- 35 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.

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

COMPUESTOS IÓNICOS IONIZANTES

- 50 La presente invención proporciona además una composición catalítica que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un activador o cocatalizador para realzar la actividad de la composición del catalizador. Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de metaloceno y transformar el complejo de metaloceno en uno o más complejos de metaloceno catiónicos, o complejos de
- 55 metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo de forma completa o parcial un ligando aniónico, tal como X^1 o X^2 , del complejo de metaloceno con sustituyentes voluminosos. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un activador o cocatalizador independientemente de si se ioniza el complejo de metaloceno, extrae un ligando X^1 o X^2 de una manera como para formar un par iónico, debilita el enlace metal- X^1
- 60 o metal- X^2 en el complejo de metaloceno, simplemente se coordina con un ligando X^1 o X^2 , o activa el complejo de metaloceno por algún otro mecanismo.

- Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el complejo de metaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad potenciada de composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que no contenga un compuesto iónico ionizante.
- 65

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio y similares o combinaciones de los mismos. 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 nº 5.807.938.

MONÓMEROS OLEFÍNICOS

Los agentes reactantes insaturados que pueden emplearse con composiciones catalíticas y procedimientos de polimerización de esta invención pueden incluir normalmente compuestos olefínicos 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 olefínico 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 copolimerizarse con etileno pueden tener a menudo de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

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

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

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

una zona de reactor puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso del comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero. Todavía en otro aspecto, la cantidad de comonomero introducida en una zona del reactor puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero. Aún en otro aspecto, la cantidad de comonomero introducida en una zona del reactor puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero.

Aunque no se pretende estar ligado por esta teoría, cuando se usan como reactantes olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de polimerización. De esta manera, cabría esperar que parte (o partes) ramificada(s) y/o cíclica(s) de la olefina eliminaran algo del doble enlace carbono-carbono para impedir la reacción en la forma en que lo puedan hacer los mismos sustituyentes de olefinas situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. Según un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/agente reactante 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 catalíticas de esta invención pueden ser usadas en la polimerización de compuestos diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

COMPOSICIONES CATALÍTICAS

La presente invención incluye además varios sistemas y composiciones catalíticas. Una composición según un aspecto de la invención puede comprender un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados. En un aspecto, una composición catalítica puede comprender un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, un activador y un compuesto de organoaluminio opcional. En algunos aspectos, la presente invención puede emplear composiciones catalíticas que comprenden un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador, mientras que en otros aspectos, la presente invención puede emplear composiciones catalíticas que comprenden metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador-soporte. Estas composiciones catalíticas pueden ser utilizadas para producir poliolefinas – homopolímeros, copolímeros, y similares – para diversas aplicaciones de uso final.

Los metalocenos en puente de silicio con sustituyentes voluminosos de fórmula (I) se expusieron anteriormente. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición catalítica puede contener más de un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados. Además, más compuestos de metaloceno – aparte de los de fórmula (I) – así como otros compuestos catalíticos que no son de metaloceno (p. ej., Ziegler-Natta, cromo, etc.), pueden emplearse en la composición catalítica y/o el proceso de polimerización, con la condición de que el compuesto o los compuestos de metaloceno adicionales y/o el compuesto o los compuestos que no son de metaloceno no resten valor a las ventajas descritas en la presente memoria. Además, también puede utilizarse más de un activador y/o más de un activador-soporte.

Generalmente, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un activador-soporte. Los activadores-soportes útiles en la presente invención se describieron anteriormente. Las composiciones catalíticas de este tipo pueden comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (los compuestos de organoaluminio adecuados también se comentaron anteriormente). Por lo tanto, una composición catalítica de esta invención puede comprender un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador-soporte, o un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, 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-dióxido de titanio fluorada, alúmina fluorada revestida con sílice, alúmina sulfatada revestida con sílice, alúmina fosfatada revestida con sílice, y similares, o combinaciones de los mismos. Además, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos. Por consiguiente, una composición catalítica acorde con esta invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta de sílice fluorada), y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto de metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio opcional, en donde esta composición catalítica está sustancialmente exenta de compuestos aluminóxanos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente exenta de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente exenta de compuestos organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente exenta de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se comentará más adelante,

en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en donde no hay otros materiales presentes en la composición catalítica que aumentarían/disminuirían la actividad de la composición catalítica en más de aproximadamente 10% de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados y un activador-soporte puede comprender además un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto incluyen, pero no se limitan a, compuestos aluminóxano, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En la composición del catalizador pueden estar presentes más de un cocatalizador.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición catalítica que no requiere un activador-soporte. Dicha composición catalítica puede comprender un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador, en donde el activador comprende compuesto aluminóxano, un compuesto organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o una de sus combinaciones.

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

El metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, puede ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero olefínico que debe polimerizarse, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con un activador-soporte. El primer periodo para el contacto, el tiempo de contacto previo, entre el complejo de metaloceno, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio varía normalmente desde un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el proceso de precontacto se lleva a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en las que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un diferente conjunto de componentes catalíticos. Por ejemplo, al menos dos componentes catalíticos se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido por poner en contacto la primera mezcla con al menos otro componente del catalizador formando una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Las múltiples etapas de 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 (sucesivamente), en paralelo o en una combinación de las mismas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes del catalizador puede formarse en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente adicional del catalizador puede formarse 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 se alimenta a un primer recipiente de precontacto para poner en contacto previamente con al menos otro componente del catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente del catalizador es alimentado a un segundo recipiente de precontacto para poner en contacto previamente con al menos otro componente del catalizador, o se alimenta directamente al reactor, o una de sus combinaciones. 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.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, un complejo de metaloceno de fórmula (I), activador-soporte, cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente hidrocarburos insaturados) pueden entrar en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras está transcurriendo la reacción de polimerización. Alternativamente, dos o más de cualesquiera de estos componentes catalíticos pueden ser puestos en contacto previamente en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la que el producto puesto en contacto previamente se alimenta de forma continua al reactor, o puede ser un proceso en etapas o por lotes en el que un lote de producto puesto en contacto previamente se añade para elaborar una composición catalítica. Esta etapa de precontacto puede llevarse a cabo a lo largo de un periodo de tiempo que puede variar desde unos pocos segundos hasta tanto como varios días o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continua dura, en general, de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua dura de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente del compuesto de metaloceno de fórmula (I), el monómero olefínico y el cocatalizador de organoaluminio se ponen en contacto con el activador-soporte, esta composición (con la adición del activador-soporte) se denomina "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 aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de puesta en contacto posterior está en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 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 catalítica 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.

La mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente que permita la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla puesta en contacto previamente y el activador-soporte de manera que una parte de los componentes de la mezcla puesta en contacto previamente se inmoviliza, adsorbe o deposita en él. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla puesta en contacto puede calentarse a una temperatura de entre aproximadamente -15°C a aproximadamente 70°C, o de aproximadamente 0°C a aproximadamente 40°C.

Cuando se usa una etapa de contacto previo, la relación molar de moles totales de monómero olefínico de compuesto(s) de metalloceno en la mezcla puesta en contacto previamente puede estar comprendida, normalmente, en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para tener en cuenta aspectos de esta invención donde se emplea más de un monómero olefínico y/o más de un complejo de metalloceno en una etapa de contacto previo. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

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

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

Las composiciones catalíticas de la presente invención tienen, en general, una actividad catalítica mayor que aproximadamente 3.000 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por gramo de compuesto de metalloceno por hora (abreviado g/g/h). En un aspecto, la actividad catalítica de la composición catalítica puede estar en un intervalo de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 50.000 g/g/h, mientras en otro aspecto, la actividad catalítica puede estar comprendida en un intervalo de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 3.000.000 g/g/h. Todavía en otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad catalítica mayor que aproximadamente 5.000, mayor que aproximadamente 7.500, mayor que aproximadamente 10.000 o mayor que aproximadamente 15.000 g/g/h. Todavía, en otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 25.000, mayor que aproximadamente 50.000, mayor que aproximadamente 100.000, mayor que aproximadamente 150.000, o mayor que aproximadamente 250.000 g/g/h. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización de la suspensión utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C, o alternativamente, aproximadamente 100°C, y una presión en el reactor de aproximadamente 390 psig (2,7 MPa), o alternativamente, aproximadamente 450 psig (3,1 MPa). En algunos aspectos, el tanto por ciento en moles de etileno utilizado para determinar la actividad catalítica puede ser de aproximadamente 14 por ciento en moles. Además, en estos y otros aspectos, el activador puede ser alúmina sulfatada o alúmina recubierta de sílice fluorada, aunque no se limita a estos. Además, estas actividades catalíticas puede conseguirse a bajas cargas de metalloceno (mmoles de metalloceno por gramo de activador-soporte). Por ejemplo, las actividades catalíticas anteriormente mencionadas pueden conseguirse a menos que aproximadamente 0,03 mmoles/g; alternativamente, menos que aproximadamente 0,02 mmol/g; o alternativamente, menos que aproximadamente 0,01 mmol/g.

Como se expuso anteriormente, cualquier combinación de los compuestos de metalloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, el activador-soporte, el compuesto de organoaluminio, y el monómero olefínico, pueden ponerse en contacto previamente en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier puesta en contacto previa con un monómero olefínico no es necesario que el monómero olefínico 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 catalíticos 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 catalíticos durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno se pueden usar en un etapa de precontacto 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 pone en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno, el monómero olefínico, el activador-soporte y el compuesto de organoaluminio pueden ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla puesta en contacto posteriormente se deja, opcionalmente, permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de puesta en contacto posterior, antes de iniciar el proceso 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 es de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones catalíticas de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Un proceso de este tipo para la polimerización de olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición catalítica con un monómero olefínico y, opcionalmente, un comonómero olefínico (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición catalítica puede comprender un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, un activador y un compuesto de organoaluminio opcional.

Según un aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador, en donde el activador comprende un activador-soporte. Soportes para activadores útiles en los procesos de polimerización de la presente invención se describieron anteriormente. La composición catalítica puede comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (compuestos de organoaluminio adecuados también se comentaron anteriormente). Por lo tanto, un procedimiento para la polimerización de olefinas en presencia de una composición catalítica puede emplear una composición catalítica que comprende un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador-soporte, o una composición catalítica que comprende un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, 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-dióxido de titanio fluorada, alúmina fluorada revestida con sílice, alúmina sulfatada revestida con sílice, alúmina fosfatada revestida con sílice, y similares, o combinaciones de los mismos. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Según otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende un metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o una de sus combinaciones.

Las composiciones catalíticas de la presente invención se destinan a cualquier procedimiento de polimerización de olefinas utilizando varios tipos de reactores de polimerización. Como se emplea 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, terpolímeros, y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen los que pueden ser denominados reactor discontinuo, reactor en suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor en solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga intermitente o continua del producto. Los procesos pueden incluir también un reciclado directo parcial o total de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado, y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema de múltiples reactores del mismo tipo o diferentes. La producción de polímeros en múltiples reactores

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

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

Un 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. nº 3.248.179, nº 4.501.885, nº 5.565.175, nº 5.575.979, nº 6.239.235, nº 6.262.191 y nº 6.833.415.

Los diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones en masa donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en las patentes de EE.UU. nº 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 una o más monómeros en ciclos continuos a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede ser retirada del lecho fluidizado y reciclada de vuelta al reactor. De forma simultánea, el producto polimérico 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 proceso de polimerización de olefinas en fase gaseosa de múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa al menos en 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. nº 5.352.749, nº 4.588.790 y nº 5.436.304.

Según todavía otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares 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 y se introduce 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 entremezclarse para la polimerización. Calor y presión pueden emplearse apropiadamente para obtener condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

Según aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero/comonómero se ponen en contacto con la composición del catalizador mediante agitación u otros medios. Puede emplearse un portador que comprenda un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero puede ser transportado 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, refrigeración del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, equipamiento, análisis de laboratorio y control del proceso.

5 Las condiciones de polimerización que son controladas para su eficacia y para proporcionar las propiedades deseadas al polímero pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de varios reactantes. 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, ésta incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, o de aproximadamente 60°C a 10 aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización, en general, está dentro de un intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 90°C, o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C.

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

Los aspectos de esta invención también se refieren a procedimientos de polimerización de olefinas llevados a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. En esta descripción, "hidrógeno añadido" se indicará como la relación de 25 alimentación de hidrógeno frente a monómero olefínico que entra en el reactor (en unidades de ppm). Un procedimiento de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno, y un activador (y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio), en donde el 30 procedimiento de polimerización se realiza sin hidrógeno añadido. Como se expuso anteriormente, el compuesto de metaloceno puede tener la fórmula (I), o uno de sus derivados. Como reconocería cualquier experto en la técnica, el hidrógeno pueden generarse *in situ* mediante composiciones de catalizador a base de metaloceno en varios procesos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición específica de catalizador y el compuesto (o compuestos) de metaloceno empleados, el tipo de proceso de 35 polimerización empleado, las condiciones de la reacción de polimerización, y así sucesivamente.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una cierta cantidad de hidrógeno añadido. Por consiguiente, un procedimiento de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un 40 comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno, y un activador (y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio), en donde el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido. Por ejemplo, la relación de hidrógeno frente a monómero olefínico en el procedimiento de polimerización puede ser controlado, a menudo por la relación de alimentación de hidrógeno frente a monómero olefínico que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido frente a monómero olefínico en el proceso puede ser controlada a 45 una relación en peso que caiga dentro de un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1.500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 ppm, o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

50 En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o agente reactante de hidrógeno frente a monómero olefínico puede mantenerse sustancialmente constante durante la ejecución de la polimerización para una determinada calidad del polímero. Es decir, la relación de hidrógeno:monómero olefínico puede seleccionarse a una relación determinada dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1.000 ppm más o menos, y se mantuvo a la relación hasta dentro de aproximadamente +/- 25% durante la ejecución de la 55 polimerización. Por ejemplo, si la relación objetivo es 100 ppm, entonces mantener la relación de hidrógeno:monómero olefínico sustancialmente constante supondría mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser y, en general, es, sustancialmente constante a través de la ejecución de la polimerización para una determinada calidad del polímero.

60 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. nº 5.739.220 y la publicación de patente de EE.UU. nº 2004/0059070.

65 La concentración de los reactantes que entran en el reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que formará la resina

polimérica y el procedimiento de formar ese producto pueden determinar finalmente las propiedades y atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, fluencia, distensión de la tensión y 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 grietas, ramificación de la cadena larga y mediciones reológicas.

Esta invención se refiere 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 a partir de y/o pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

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

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

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

Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y así sucesivamente, pueden formarse en diversos artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, películas plásticas para el sector agrícola, una pieza de un automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tejido, una película o recipiente para envasar alimentos, un artículo de servicio de alimentación, un depósito de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un forro, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una hoja o cinta, un juguete, y similares. Para formar estos artículos pueden emplearse varios procedimientos. Ejemplos no restrictivos de estos procedimientos pueden incluir moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotativo, extrusión en película, extrusión en hojas, extrusión en perfil, termoformado y similares. Además, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar un tratamiento beneficioso del polímero o de los atributos del producto en su uso final. Dichos procedimientos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, publicación de mediados de noviembre de 1.995, vol. 72, n° 12 y *Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1.992.

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 catalítica con un monómero olefínico y, opcionalmente, un comonómero olefínico (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición catalítica puede comprender un complejo de metaloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados, un activador (p. ej., un activador-soporte) y un compuesto de organoaluminio opcional; y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero olefínico. La etapa de formación puede comprender la mezcla, tratamiento en fusión, extrusión, moldeo, o termoformado, y similares, incluidas las combinaciones de las mismas.

Ejemplos

La invención se ilustra además mediante los ejemplos siguientes, que no deben interpretarse en modo alguno como limitaciones que se imponen al alcance de esta invención.

A menos que se indique de otra manera, todas las manipulaciones que conllevan reactivos y materiales sensibles al aire se llevaron a cabo bajo nitrógeno utilizando la línea Schlenk estándar o técnicas de caja seca. A menos que se indique de otra manera, los reactivos se consiguieron por lo general en Aldrich Chemical Company y se utilizaron como se recibieron. Indeno en bruto (calidad técnica del 90% de Aldrich) se pasó a través de una columna de sílice Grade 62 de Davison y se recogieron bajo nitrógeno. El disolvente THF se calentó a reflujo sobre potasio y se destiló, mientras que el éter dietílico anhidro, cloruro de metileno, pentano y tolueno (Fisher Scientific Company) se almacenaron sobre tamices de alúmina activada. Todos los disolventes fueron desgasificados y almacenados bajo nitrógeno. El cloruro de circonio (IV) (99,5%) se consiguió en Alfa Aesar y el n-butil-litio se consiguió en Aldrich

Chemical Company, y ambos se utilizaron tal como se recibieron.

Los productos de metalloceno en determinados ejemplos que siguen se analizaron por espectroscopia ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 referidos ya sea frente al pico de protones residual a 7,24 ppm para CHCl_3 o a TMS a 0 ppm) o ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , referido frente a la línea central de CDCl_3 a 77,00 ppm).

El análisis por cromatografía de gases (GC) se llevó a cabo utilizando un analizador de GC modelo Varian 3800 equipado con una columna capilar polivalente Factor-Four (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), detector de ionización de llama (FID) y unidad de muestreador automático Varian 8400. Las inyecciones fueron de aprox. 1 μl en volumen y se realizaron en un inyector split/splitless modelo 1177 operado a 250°C. El caudal de gas portador helio se controló electrónicamente en 1 ml/min en todo el análisis. La temperatura de la estufa de GC se mantuvo inicialmente a 70°C durante 2 min, con gradiente a un ritmo de 20°C/min hasta que se alcanzó 250°C, a continuación se mantuvo a 250°C durante un periodo prescrito (por lo general de 9 a 109 min). La FID se operó a 300°C.

El análisis espectral de masas (MS) se llevó a cabo conjuntamente con un instrumento Varian 320 MS. Los componentes del analito procedente de la columna de GC se pasaron a través de una línea de transferencia mantenida a aprox. 280°C, en la fuente de MS. La temperatura de la fuente fue de aprox. 80°C, cuando la ionización se llevó a cabo a 70 eV. La presión del colector se mantuvo a menos de 3×10^{-6} Torr. El voltaje del detector se mantuvo a 1200 V. El intervalo de masas analizado fue de 50-900 m/z con un tiempo exploración de 0,5 s.

Los activadores-soportes de alúmina recubierta con sílice fluorada para los activadores se prepararon de la manera siguiente. Se consiguió una alúmina recubierta de sílice en Sasol Company bajo la denominación Siral 28M. Aproximadamente 65 g de de bifluoruro de amonio se disolvieron en 2,3 l de metanol, y esta solución de metanol se añadió a 650 g de Siral 28 M en un vaso de precipitados de 4 l en agitación. Esta mezcla húmeda se dejó secar a continuación al vacío a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla pulverizada resultante, una parte del material se fluidificó en una corriente de nitrógeno seco a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 3 horas. Acto seguido, la alúmina fluorada recubierta de sílice (en abreviatura "A-S2" en las tablas que siguen) se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Los activadores-soportes de alúmina sulfatada se prepararon de la forma siguiente. La bohemita se consiguió en W. R. Grace Company bajo la denominación de "Alúmina A" y con una superficie específica de aproximadamente 300 m^2/g y un volumen de poros de aproximadamente 1,3 ml/g. Este material se obtuvo en forma de 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 se colocó después en una bandeja de horno plana y se dejaba secar en vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla pulverizada resultante, el material se fluidificó en una corriente de aire seco a aproximadamente 550 °C durante aproximadamente 6 horas. Acto seguido, la alúmina sulfatada (en abreviatura "A-S1" en las tablas que siguen) se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Para los experimentos de polimerización, el etileno utilizado fue etileno de calidad polimerización, que se purificó a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F) en nitrógeno. El 1-hexeno utilizado fue 1-hexeno de calidad polimerización, que se purificó más por destilación, y posteriormente se pasó a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F) en nitrógeno. El isobutano fue isobutano de calidad polimerización, que se purificó más por destilación, y posteriormente se pasó a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F) en nitrógeno.

Se realizaron series de polimerización en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,785 litros). En todos los ejemplos se utilizaron dos litros de isobutano y un cocatalizador de alquil-aluminio. El hidrógeno, cuando se añadió, se añadió lentamente en toda la ejecución y se midió a medida que caía la presión en una probeta de acero de 340 ml. Las soluciones de metalloceno (1,71 $\mu\text{mol/l}$) se solían preparar disolviendo aproximadamente 20 a 35 mg del respectivo metalloceno en 20 ml de tolueno.

Se realizó un experimento de polimerización típico de la manera siguiente. Alquil-aluminio, activador-soporte y la solución de metalloceno se añadieron en este orden a través de una boca de carga a la vez que se venteara vapor de isobutano. La boca de carga se cerró y se añadieron 2 l de isobutano. Se agitó el contenido del reactor y se calentó a la temperatura de ejecución deseada. Cuando se añadió hexeno, se enjuagó dentro del reactor a medida que el etileno se añadía inicialmente. Se alimentó etileno a petición para mantener la presión especificada del reactor durante la duración especificada de la ejecución de la polimerización. El reactor se mantuvo a la temperatura de ejecución deseada en toda la ejecución mediante un sistema automático de calentamiento-refrigeración. Al final de la ejecución, isobutano, etileno, y otros volátiles se ventearon del reactor, el reactor se enfrió y se abrió, y el producto polimérico blanco suelto se recogió y se secó.

Ejemplo 1

Síntesis de 12H-1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzo[b,h] fluoreno

Este compuesto se sintetizó según el procedimiento descrito en *Organometallics* 2004, 23(8), 1777-1789.

5 Ejemplo 2

Síntesis de 6-clorohex-1-eno

Un matraz que contenía 100 ml de THF y 15 ml (152 mmoles) de 1,3-bromocloropropano se enfrió en nieve carbónica. Después se añadieron 80 ml de cloruro de alilmagnesio 2 M en THF al matraz, la mezcla se agitó y se dejó calentar a temperatura ambiente durante 64 h. Mientras se enfriaba en hielo, se añadieron 100 ml de agua, y la mezcla se extrajo a continuación con 100 ml de pentano. La solución en pentano se lavó 3 veces con 100 ml de agua y se secó sobre sulfato sódico anhidro. La mezcla se destiló a través de una columna Vigreux de 6 pulgadas con aproximadamente 100 ml recogidos por debajo de 45°C. Se recogió una segunda fracción por debajo de 70°C y contenía aproximadamente 19% de producto, pero la mayoría del producto permanecía con el residuo, que se analizó y contenía 80% de 6-clorohex-1-eno, 13% de THF y 3% de 1,8-nonadieno. El rendimiento del en bruto material fue de 18,55 gramos (82% de rendimiento del producto).

Ejemplos 3-6

Síntesis de indenos sustituidos

En el ejemplo se preparó 3, 3-(hex-5-enil)indeno disolviendo 5 ml (38,6 mmoles) de indeno (90%) a 50 ml de THF, y enfriando en nieve carbónica. Una solución de n-butil-litio en hexanos (17,5 ml de 2,5 M) se añadió gota a gota, seguido de agitación y calentamiento a temperatura ambiente durante 15 horas. A continuación, 6,38 gramos de 6-chlorohex-1-eno al 80% se añadieron con jeringuilla a la solución amarilla. Después de aproximadamente 30 min, la mezcla se volvió turbia. Después de 4 h de reacción, un análisis por GC/MS mostró tres picos en la proporción de 26,8:13,3:2 correspondientes a dos isómeros de hexenilindeno, indeno y un producto de disustitución. Después de 72 h más, la proporción fue 52,8: 26,7:3,8, y únicamente estaba presente un isómero de monosustitución. Esta mezcla se enfrió en agua con hielo, y se añadieron 100 ml de agua que contenía 10 ml de HCl concentrado. El producto se extrajo con 100 ml de pentano, a continuación la capa de pentano se lavó 3 veces con 100 ml de agua y se secó sobre sulfato sódico. La solución se concentró al vacío, produciendo un líquido ámbar con 88,4% de hexenilindeno. El rendimiento fue de 4,49 g (46%).

En el ejemplo 4, se preparó 3-(2-propenil)indeno disolviendo 15 ml (129 mmoles) de indeno (90%) en 50 ml de THF, y enfriando en nieve carbónica. Se añadió gota a gota una solución de n-butil-litio en hexanos (57 ml de 2,5 M). La mezcla se volvió muy espesa casi al final de la adición, y se retiró el baño de hielo. La mezcla se agitó durante 20 h, y a continuación se añadió mediante cánula durante 30 min a 11,7 ml de bromuro de alilo (135 mmoles) en 25 ml de THF, enfriando mientras en hielo. La solución se agitó durante 48 h y a continuación se enfrió mientras se añadieron 200 ml de HCl 1 M. La mezcla se extrajo con 100 ml de pentano, a continuación el extracto se lavó 3 veces con 100 ml de agua, y a continuación se redujo hasta un aceite en un evaporador rotativo. El aceite se disolvió en pentano y se secó sobre sulfato sódico y se filtró. El disolvente se eliminó al vacío a continuación, produciendo un líquido amarillo. El análisis del líquido amarillo por GC/MS mostró 85,7% de 3-propenilindeno y 4,37% de 1-propenilindeno, junto con contaminantes menores.

En el ejemplo 5, se preparó 3H-1-(but-3-enil)indeno. Se añadieron aproximadamente 100 ml de una solución 2 M de cloruro de alilmagnesio en THF a una solución de 13 ml de bromoclorometano (200 mmoles) en 50 ml de THF. Esta mezcla se calentó a reflujo por 3 h y a continuación se agitó durante 14 h. Se preparó una solución de indenil-litio a partir de 30 ml de indeno al 90% (232 mmoles) y 85 ml de n-butil-litio 2,5 M en 100 ml de THF. Esta solución se añadió a continuación mediante cánula a la mezcla durante 1 h, y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 6 h. A continuación, la mezcla se vertió en 200 ml de HCl 1 M, seguida de extracción con 100 ml de pentano. El extracto se lavó 3 veces con 100 ml de agua, se secó sobre sulfato sódico y se concentró con un evaporador rotativo calentando mientras a 30°C. El residuo se destiló a través de una columna de 6 pulgadas (15 cm) 14/20 Vigreux a 0,01 mm Hg, y el producto se recogió a 79-80°C. Luego, el producto se evacuó para eliminar más los materiales ligeros. El material de indeno resultante contenía más de 90% de butenilindeno.

En el ejemplo 6, se preparó 3H-1-(pent-4-enil)indeno. Se enfrió aproximadamente 19 ml (220 mmoles) de dibromoetano en 50 ml de THF anhidro en un baño de hielo añadiendo mientras 100 ml de cloruro de alilmagnesio 2 M en THF durante 35 min. Después de 90 min, se retiró el baño de hielo, y se continuó agitando durante 45 h. El matraz se equipó a continuación con un condensador, y la suspensión se calentó a reflujo durante 2 h, a continuación se dejó enfriar. Por separado se preparó indenil-litio haciendo reaccionar 32,5 ml de indeno al 90% (251 mmoles) en 70 ml de THF con 100 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexano durante 4 h. Esta solución de indenil-litio se añadió a la suspensión mediante cánula, y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 1 h. Después de enfriar, se añadieron 300 ml de HCl 1 M, seguido de extracción con 200 ml de pentano, lavado del extracto con 3 x 100 ml de agua, y secado sobre sulfato sódico. La solución se concentró hasta una mezcla viscosa sólido/líquido amarilla. La adición de 50 ml de pentano separó las dos fases. El sólido blanco, 12,16 g, tenía una ¹H-RMN acorde

con bis(indenil)etano. El líquido se concentró en un evaporador rotativo hasta 31 g de aceite, y destiló a través de una columna 14/20 Vigreux de 6 pulgadas (15 cm) a 0,05 mm Hg. El producto resultante (9,39 g; 25%) se recogió a 95-100 °C.

5 Ejemplo 7

Síntesis con ligando en un recipiente de (3-hex-5-enilindenil)(1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-octahidrodibenzofluorenil) difenilsilano

10 La parte A se preparó disolviendo 7,7 g (19,9 mmoles) de octametiloctahidrodibenzofluoreno en 100 ml de THF anhidro, y enfriando en nieve carbónica. El fluoreno precipitó y se hizo difícil agitar, por lo tanto se retiró el baño de hielo. Tan pronto como se pudo agitar la suspensión, se añadieron lentamente con jeringuilla 8,89 ml de n-butil-litio 2,26 M en hexanos (20 mmoles). Apareció inmediatamente un color rojo oscuro y se disolvió el sólido. Comenzó a formarse entonces un precipitado y otra vez la agitación se hizo difícil hasta que la suspensión se calentó más, dando lugar a la parte A.

15 La parte B se preparó disolviendo 4,19 ml de diclorodifenilsilano (19,9 mmoles) en 50 ml de THF, y enfriando en agua con hielo. La parte A se añadió a continuación durante 15 min mediante cánula, produciendo inicialmente una solución incolora que se vuelve amarilla al final de la adición, dando lugar a la parte B.

20 La parte C se preparó disolviendo 4,49 g de hexenilindeno en bruto (88%, 19,9 ml) en 60 ml de THF, y enfriando en nieve carbónica. La adición de 8,9 ml de n-butil-litio 2,26 M produjo una solución ámbar oscura que se agitó durante 17 h calentando mientras a temperatura ambiente, dando lugar a la parte C.

25 La Parte B se enfrió en un baño de agua con hielo y la solución de la parte C se añadió mediante una cánula sin cambio de color. Después de agitar por 4 días, la solución se enfrió en un baño de hielo, y se añadió una solución que contenía 10 ml de HCl concentrado y 100 ml de agua. La mezcla resultante se extrajo con 100 ml de n-pentano, a continuación la capa de pentano se lavó 3 veces con 100 ml de agua y se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró. La solución se concentró en un evaporador rotativo hasta un sólido naranja pegajoso que formó espuma cerca del final del proceso. Se añadieron aproximadamente 50 ml de metanol y la suspensión se deshizo y se agitó hasta que se obtuvo un polvo amarillo, que se secó bajo nitrógeno. El análisis por MS indicó un ion molecular a 764,7, confirmando la presencia del ligando correcto de masa exacta 764,48.

Ejemplo 8

35 *Síntesis de 12-(difenilclorosililo)-1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluoreno*

Una solución de 20,5 g (53 mmoles) de 12H-1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzo[b,h]fluoreno en 100 ml de THF se enfrió en nieve carbónica hasta el punto de precipitación incipiente, seguido de adición gota a gota de 22 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos. La suspensión naranja resultante se agitó durante 20 h, a continuación se diluyó con 50 ml de THF. Esta suspensión diluida se añadió mediante cánula a una mezcla de 11 ml de diclorodifenilsilano (52,3 mmoles) en 50 ml de THF enfriando mientras en un baño de hielo. El color naranja desapareció. Después de agitar durante 44 h, la solución se concentró al vacío hasta un sólido pegajoso. El sólido se agitó durante 2 h con 200 ml de n-heptano y se centrifugó. El líquido claro resultante se concentró hasta aproximadamente 70 ml, a continuación se colocó en un frigorífico. Después de 70 h, el líquido se separó por decantación y el sólido blanco desvaído se secó al vacío, produciendo 26,3 g (83,3%).

Se realizó una segunda preparación por el mismo procedimiento en 150 ml de éter anhidro, en el que el anión fluorenilo era amarillo. El rendimiento global para esta preparación fue de 24,5 g.

Ejemplo 9

Síntesis de MET-C: dicloruro de (η^5 -indenil)(η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluorenil)difenilsililocirconio

55 Se preparó en primer lugar indenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil) difenilsilano. Se disolvieron 3,24 ml (25 mmoles) de indeno (90%) en 50 ml de THF y se enfriaron en nieve carbónica, a continuación se añadieron mediante jeringuilla 10 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos. Después de agitar durante 1 h, se retiró el baño de hielo y la agitación continuó durante 3 h más. La solución resultante se añadió mediante cánula a un matraz que contenía 12,06 g (20 mmoles) de 12-(difenilclorosililo)-1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluoreno en 50 ml de THF, enfriando mientras en un baño de hielo. La mezcla resultante se agitó durante 96 h, a continuación se enfrió en un baño de hielo añadiendo mientras 200 ml de HCl 1 M. Se produjo una suspensión, que se extrajo con 300 ml de una mezcla pentano:diclorometano 2:1. El extracto se lavó 3 veces con 100 ml de agua, y a continuación se concentró hasta un sólido utilizando un evaporador rotativo. El sólido ligeramente pegajoso se puso en suspensión en 50 ml de metanol, seguido de agitación durante la noche. Opcionalmente, esta mezcla se volvió demasiado espesa para agitar. Después de añadir 50 ml de metanol, la suspensión se agitó durante 3 h y a

continuación se filtró. La porción sólida se secó bajo una corriente de nitrógeno y a continuación al vacío, produciendo 12,85 g de indenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil) difenilsilano.

Aproximadamente 5 g (7,47 mmoles) de indenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsilano se pusieron en suspensión en 150 ml de éter dietílico anhidro y se enfriaron en nieve carbónica. Se añadió mediante jeringuilla una solución de n-butil-litio en hexanos, 6,3 ml (15,8 mmoles), y una suspensión amarilla cambió gradualmente a una solución naranja durante un periodo de 1 h. Se retiró el baño de hielo y se continuó agitando durante 40 h. Esta solución se añadió mediante cánula durante un periodo de 30 min a una suspensión de 1,9 g de cloruro de circonio (IV) en 30 ml de pentano. La suspensión se volvió rápidamente de color rosa y se agitó durante 96 h. Después de secar al vacío, el sólido se lavó con 25 ml de pentano. El sólido rojo se extrajo a continuación con 125 ml de diclorometano y se centrifugó la suspensión de color rojo remolacha. La solución roja se secó al vacío, produciendo 5,66 g (90%) del sólido rojo oscuro de MET-C. La FIG. 3 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-C.

Ejemplo 10

Síntesis de MET-B: dicloruro de (η^5 -indenil)(η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluorenil)difenilsilohafnio

El MET-B (hafnio) se preparó por el mismo método descrito en el ejemplo 9 para MET-C (circonio). Se produjeron aproximadamente 5,73 g (82% de rendimiento) del sólido ámbar oscuro de MET-B. La FIG. 4 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-B.

Ejemplo 11

Síntesis de MET-D: dicloruro de (η^5 -3-alilindenil)(η^5 -1,1,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluorenil)difenilsilocirconio

Se preparó en primer lugar el 3-alilindenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzo fluorenil) difenilsilano. Se enfriaron 4,60 g (25 mmoles) de alilindeno al 85% en 50 ml de en nieve carbónica añadiendo mientras 10 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos mediante jeringuilla. Después de agitar durante 1 h, se retiró el baño de hielo y la agitación continuó durante 3 h más. La solución resultante se añadió a 12,06 g de 12-(difenilclorosililo)-1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzo fluoreno en 50 ml de THF, enfriando mientras en un baño de hielo. La mezcla resultante se agitó durante 96 h, a continuación se enfrió en un baño de hielo añadiendo mientras 200 ml de HCl 1 M. La mezcla se extrajo con 100 ml de pentano, a continuación la capa de pentano se lavó 3 veces con 100 ml de agua. El disolvente se eliminó en un evaporador rotativo y el residuo pegajoso con espuma perjudicialmente cerca del fin del proceso. Después de añadir 50 ml de metanol, la suspensión se agitó durante la noche y, posteriormente, las paredes del matraz se rasparon. Se continuó la agitación durante 2 días, a continuación se separó el sólido por filtración, se lavó con metanol, y se secó al vacío produciendo 12 g (83%) de 3-alilindenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil) difenilsilano.

Una solución de 5,57 g (7,70 mmoles) de 3-alilindenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsilano en 120 ml de éter se enfrió en nieve carbónica añadiendo mientras 6,5 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos. Después de agitar durante 1 h, se retiró el baño de hielo, pero durante las siguientes 30 h se formó un sólido amarillo. Esta suspensión amarilla resultante se añadió mediante cánula a 1,9 gramos de cloruro de circonio (IV) (8,15 mmoles) en 60 ml de pentano enfriando mientras en un baño de hielo. Después de 1 h, el baño se retiró y la suspensión se agitó durante 68 h, a continuación se retiró el disolvente. El sólido se lavó con 50 ml de pentano y se centrifugó, seguido de extracción con aproximadamente 100 ml de diclorometano, a continuación se centrifugó. La solución de color rojo-remolacha se secó al vacío, produciendo 4,97 g (73%) del sólido rojo oscuro de MET-D. La FIG. 5 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-D.

Ejemplo 12

Síntesis de MET-E: dicloruro de (η^5 -3-alilindenil)(η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluorenil)difenilsililhafnio

El MET-E (hafnio) se preparó por el mismo método descrito en el ejemplo 11 para MET-D (circonio). Se produjeron aproximadamente 5,87 g (78% de rendimiento) del sólido naranja de MET-E. La FIG. 6 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-E.

Ejemplo 13

Síntesis de MET-C: dicloruro de (η^5 -3-but-3-enilindenil)(η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluorenil) difenilsilicirconio

Se preparó en primer lugar el 3-but-3-enilindenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluorenil)difenilsilano. Se enfriaron 5,44 g de de butenilindeno al 90% (28.8 mmoles) en 50 ml de THF en nieve carbónica añadiendo mientras 11,5 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos. Después de agitar la solución amarilla durante 30 min, se retiró el baño de hielo. Después de 2.5 h más, la solución amarilla se añadió mediante cánula a 14,4 g (23,9 mmoles) de 12-

(difenilclorosilil)-1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluoreno en 50 ml de THF durante 30 min, enfriando mientras en un baño de hielo. La solución resultante se agitó durante 72 h, a continuación se añadieron 200 ml de HCl 1 M enfriando en el baño de hielo. La mezcla se extrajo con 100 ml de cloroformo, a continuación el extracto se lavó 3 veces con 100 ml de agua. Se eliminó el disolvente, y el sólido se mezcló con 50 ml de metanol durante 72 h antes de separar por decantación el líquido. Se secó el sólido al vacío, produciendo 16 gramos (91%) de 3-but-3-enilindenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsilano.

Una suspensión de 5,67 g (7,69 mmoles) de (3-but-3-enilindenil)(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsilano en 100 ml de éter se enfrió en nieve carbónica añadiendo mientras 6,5 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos mediante jeringuilla. Después de agitar durante 1 h, se retiró el baño de hielo, y la solución amarilla se agitó durante 20 h. Esta solución se añadió mediante cánula a 1,9 gramos (8,15 mmoles) de cloruro de circonio (IV) en 50 ml de pentano enfriando mientras en un baño de hielo. La suspensión roja resultante se agitó durante 64 h, a continuación se retiró el disolvente. El sólido rojo se mezcló con 40 ml de pentano durante 30 min, a continuación se centrifugó. El sólido restante se extrajo con 120 ml de diclorometano y se centrifugó la suspensión. La solución de color rojo-remolacha se secó al vacío, produciendo 5,55 g (80%) del sólido rojo de MET-F. La FIG. 7 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-F.

Ejemplo 14

Síntesis de MET-G: dicloruro de (η^5 -3-but-3-enilindenil)(η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsililhafnio

El MET-G (hafnio) se preparó por el mismo método descrito en el ejemplo 13 para MET-F (circonio). Se produjeron aproximadamente 5,23 g (69% de rendimiento) del sólido naranja de MET-G. La FIG. 8 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-G.

Ejemplo 15

Síntesis de MET-H: dicloruro de (η^5 -3-pent-4-enilindenil)(η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsilircirconio

Se preparó en primer lugar el 3-pent-4-enilindenil(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluorenil)difenilsilano. Se enfriaron en nieve carbónica 5,02 g (87%, 23.7 mmoles) de pentenilindeno en 50 ml de THF añadiendo mientras 9,5 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos. Después de agitar durante 1 h, se retiró el baño de hielo y la agitación continuó durante 3 h. La solución amarilla resultante se añadió mediante cánula a 12 g (19.9 mmoles) de 12-(difenilclorosilil)-1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidro dibenzofluoreno en 50 ml de THF, enfriando mientras en un baño de hielo. Una vez retirado el baño de hielo, se continuó la agitación durante 96 h, y a continuación se añadieron 200 ml de HCl 0,5 M enfriando mientras. El producto resultante se extrajo con una mezcla de pentano y cloroformo, y los extractos se lavaron 3 veces con 100ml de agua, y a continuación se secaron en un evaporador rotativo. El sólido blanco en bruto se mezcló con metanol durante 72 h, se filtró, se lavó con metanol, y se secó al vacío. El rendimiento de sólido blanco de (3-pent-4-enilindenil)(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsilano fue de 14,33 g (95,9%).

Una suspensión de 5,78 g (7,69 mmoles) de (3-but-4-enilindenil)(1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil) difenilsilano en 120 ml de éter se enfrió en nieve carbónica añadiendo mientras 6,5 ml de n-butil-litio 2,5 M en hexanos mediante jeringuilla. Después de agitar durante 90 min, se retiró el baño de hielo, y la solución amarilla se agitó durante 66 h. Esta solución se añadió mediante cánula a 1,9 gramos (8,15 mmoles) de cloruro de circonio (IV) en 50 ml de pentano enfriando mientras en un baño de hielo. La suspensión roja resultante se agitó durante 44 h, a continuación se retiró el disolvente con vacío hasta producir un sólido rojo. Este sólido se lavó con 40 ml de pentano, a continuación se centrifugó. El sólido se extrajo con 60 ml de diclorometano, a continuación se centrifugó. La solución de color rojo-remolacha se secó al vacío, produciendo 5,27 gramos (75% de rendimiento) del sólido rojo de MET-H. La FIG. 9 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-H.

Ejemplo 16

Síntesis de MET-I: dicloruro de (η^5 -3-pent-4-enilindenil)(η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octametiloctahidrodibenzofluorenil)difenilsililhafnio

El MET-I (hafnio) se preparó por el mismo método descrito en el ejemplo 15 para MET-H (circonio). Se produjeron aproximadamente 5,95 g (77% de rendimiento) del sólido naranja de MET-I. La FIG. 10 ilustra el análisis por ^1H -RMN de MET-I.

Ejemplos 17-118

Experimentos de polimerización utilizando complejos de metalloceno en puente de silicio

Las tablas I-II resumen determinadas condiciones de reacción de polimerización y actividades catalíticas para los ejemplos 17-118. En la tabla I, las presiones en el reactor fueron 2,67 MPa (387 psig) o 3,13 MPa (454 psig). La concentración de etileno (mol/l) y la concentración de 1-hexeno (mol/l) estaban referidas al total del volumen de líquido en el reactor. El porcentaje molar de etileno y de 1-hexeno estaban referidos a los moles totales de los componentes líquidos en el reactor.

En la tabla II, Met/A-S es la relación de los milimoles de metaloceno por gramo de activador-soporte (mmol/g). Las actividades catalíticas referidas al metaloceno están listadas en gramos de polímero por gramo de metaloceno por hora (g/g/h) y gramos de polímero por mmol of metaloceno por hora por concentración molar de etileno (g/mmol/h/(mol/l)). Las actividades catalíticas referidas al activador-soporte están listadas en gramos de polímero por gramo de activador-soporte por hora (g/g/h) y gramos de polímero por gramo de activador-soporte por hora por concentración molar de etileno (g/mmol/h/(mol/l)).

Generalmente, como se muestra en la Tabla II, los diversos sistemas catalíticos empleados en los ejemplos 17-118 tenían actividades de polimerización relativamente altas, referidas a la cantidad de metaloceno utilizada – gramos de polímero por gramo de metaloceno por hora (g/g/h). Inesperadamente, las composiciones catalíticas con MET-C produjeron actividades de polimerización sumamente elevadas a bajas cargas de metaloceno. Lo dicho está demostrado también en la FIG. 11, que ilustra la actividad catalítica referida a la cantidad de MET-C en la composición catalítica, en unidades de gramos de polímero por gramo de metaloceno por hora (g/g/h), en función del MET-C a la relación activador-soporte (mmol/g) para A-S1 y A-S2.

Tabla I. Condiciones de polimerización para los ejemplos 17-118.

Ejemplo	Metaloceno	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Presión (MPa)	1-hexeno (g)	Activador-SopORTE	Peso del soporte (mg)	19% peso TIBA (ml)	Peso de metaloceno (mg)	[C2=] (mol/l)	[C6=] (mol/l)	[C2=] (%mol)	[C6=] (%mol)
17	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	110	1,5	1,534	1,13	0,067	14	0,867
18	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	102	1,5	6,136	1,13	0,067	14	0,867
8,6	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	93	1,5	9,204	1,13	0,067	14	0,867
20	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	101	1,5	3,068	1,13	0,067	14	0,867
21	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	111	1,5	0,767	1,13	0,067	14	0,867
9,9	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	104	1,5	4,602	1,13	0,067	14	0,867
23	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	113	1,5	0,767	1,13	0,067	14	0,867
24	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	109	1,5	0,384	1,13	0,067	14	0,867
25	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	96	1,5	6,136	1,13	0,067	14	0,867
26	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	103	1,5	3,068	1,13	0,067	14	0,867
27	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	111	1,5	4,602	1,13	0,067	14	0,867
28	MET-F	70	90	2,67	15,9	A-S1	125	1,5	0,767	1,13	0,067	14	0,867
29	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	89	1,5	3,068	1,13	0,067	14	0,867
30	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	87	1,5	6,136	1,13	0,067	14	0,867
31	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	114	1,5	0,767	1,13	0,067	14	0,867
32	MET-F	60	90	2,67	15,9	A-S1	125	1,5	3,068	1,13	0,067	14	0,867
14,9	MET-F	60	100	3,13	0,0	A-S1	100	1,5	1,534	1,114	0,0000	14,5	0
34	MET-F	60	100	3,13	0,0	A-S2	98	1,5	1,534	1,114	0,0000	14,5	0
35	MET-F	60	100	3,13	0,0	A-S2	109	1,5	0,767	1,114	0,0000	14,5	0
16,3	MET-F	60	100	3,13	0,0	A-S2	112	1,5	0,384	1,114	0,0000	14,5	0
16,8	MET-F	60	100	3,13	0,0	A-S2	100	1,5	1,534	1,114	0,0000	14,5	0

17,2	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	118	1,5	6,232	1,13	0,067	14	0,867
39	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	87	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
40	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	112	1,5	1,558	1,13	0,067	14	0,867
18,6	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	124	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
42	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	103	1,5	6,232	1,13	0,067	14	0,867
43	MET-H	10	90	2,67	15,9	A-S1	100	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
44	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	100	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
45	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	100	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
46	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	100	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
47	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	104	1,5	0,779	1,13	0,067	14	0,867
48	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	122	1,5	4,674	1,13	0,067	14	0,867
49	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	99	1,5	6,232	1,13	0,067	14	0,867
50	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	122	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
51	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	400	1,5	3,116	1,13	0,067	14	0,867
52	MET-H	60	90	2,67	15,9	A-S1	400	1,5	1,558	1,13	0,067	14	0,867
53	MET-H	60	100	3,13	16,7	A-S1	100	1,5	3,116	1,114	0,0000	14,5	0
54	MET-H	60	100	3,13	16,7	A-S1	100	1,5	3,116	1,114	0,0000	14,5	0
55	MET-I	60	90	2,67	15,9	A-S1	100	1,5	3,416	1,13	0,0670	14	0,867
56	MET-I	60	90	2,67	15,9	A-S1	100	1,5	6,832	1,13	0,0670	14	0,867
57	MET-I	60	90	2,67	15,9	A-S1	420	1,5	3,416	1,13	0,0670	14	0,867
58	MET-I	60	90	2,67	15,9	A-S1	400	1,5	3,416	1,13	0,0670	14	0,867
59	MET-I	60	90	387	15,7	A-S1	102	1,5	1,708	1,13	0,0670	14	0,867

60	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S1	109	1,5	3,416	1,114	0,0000	14,5	0
61	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S1	123	1,5	6,832	1,114	0,0000	14,5	0
62	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S1	123	1,5	6,832	1,114	0,0000	14,5	0
63	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S1	107	1,5	5,124	1,114	0,0000	14,5	0
64	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S1	100	1,5	8,540	1,114	0,0000	14,5	0
65	MET-I	70	100	3,13	0,0	A-S1	100	1,5	15,372	1,114	0,0000	14,5	0
66	MET-I	65	100	3,13	0,0	A-S2	111	1,5	3,416	1,114	0,0000	14,5	0
67	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S2	86	1,5	6,832	1,114	0,0000	14,5	0
68	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S2	89	1,5	0,854	1,114	0,0000	14,5	0
69	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S2	101	1,5	1,708	1,114	0,0000	14,5	0
70	MET-I	60	100	3,13	0,0	A-S2	114	1,5	10,248	1,114	0,0000	14,5	0
71	MET-E	60	100	3,13	0,0	A-S1	99	1,5	3,320	1,114	0,0000	14,5	0
72	MET-E	60	100	3,13	0,0	A-S1	128	1,5	8,300	1,114	0,0000	14,5	0
73	MET-E	60	100	3,13	0,0	A-S1	94	1,5	1,660	1,114	0,0000	14,5	0
74	MET-E	60	100	3,13	0,0	A-S1	124	1,5	6,640	1,114	0,0000	14,5	0
75	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S1	126	1,5	6,364	1,114	0,0000	14,5	0
76	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S1	90	1,5	3,182	1,114	0,0000	14,5	0
77	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S1	128	1,5	4,773	1,114	0,0000	14,5	0
78	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S1	109	1,5	1,591	1,114	0,0000	14,5	0
79	MET-B	70	100	3,13	0,0	A-S1	108	1,5	9,546	1,114	0,0000	14,5	0
80	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S1	104	1,5	6,364	1,114	0,0000	14,5	0
81	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S1	118	1,5	4,773	1,114	0,0000	14,5	0

82	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S1	121	1,5	9,546	1,114	0,0000	14,5	0
83	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	111	1,5	4,773	1,114	0,0000	14,5	0
84	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	103	1,5	9,546	1,114	0,0000	14,5	0
85	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	105	1,5	1,591	1,114	0,0000	14,5	0
86	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	100	1,5	6,364	1,114	0,0000	14,5	0
87	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	106	1,5	1,591	1,114	0,0000	14,5	0
88	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	124	1,5	0,796	1,114	0,0000	14,5	0
89	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	102	1,5	0,796	1,114	0,0000	14,5	0
90	MET-B	60	100	3,13	0,0	A-S2	112	1,5	0,796	1,114	0,0000	14,5	0
91	MET-E	60	100	3,13	0,0	A-S2	105	1,5	1,660	1,114	0,0000	14,5	0
92	MET-E	60	100	3,13	0,0	A-S2	130	1,5	6,640	1,114	0,0000	14,5	0
93	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S2	103	1,5	4,326	1,114	0,0000	14,5	0
94	MET-C	45	100	3,13	0,0	A-S2	124	1,5	1,442	1,114	0,0000	14,5	0
95	MET-C	51	100	3,13	0,0	A-S2	108	1,5	0,721	1,114	0,0000	14,5	0
96	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S2	115	1,5	0,361	1,114	0,0000	14,5	0
97	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S2	107	1,5	0,144	1,114	0,0000	14,5	0
98	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S2	95	1,5	0,072	1,114	0,0000	14,5	0
99	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S2	93	1,5	0,072	1,114	0,0000	14,5	0
100	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S2	100	1,5	0,072	1,114	0,0000	14,5	0
101	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S2	107	1,5	0,721	1,114	0,0000	14,5	0
102	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	114	1,5	1,442	1,114	0,0000	14,5	0
103	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	113	1,5	0,361	1,114	0,0000	14,5	0

104	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	89	1,5	0,721	1,114	0,0000	14,5	0
105	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	94	1,5	4,326	1,114	0,0000	14,5	0
106	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	112	1,5	0,361	1,114	0,0000	14,5	0
107	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	87	1,5	0,721	1,114	0,0000	14,5	0
108	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	126	1,5	1,442	1,114	0,0000	14,5	0
109	MET-C	60	100	3,13	0,0	A-S1	117	1,5	0,144	1,114	0,0000	14,5	0
110	MET-D	60	100	3,13	0,0	A-S2	103	1,5	4,530	1,114	0,0000	14,5	0
111	MET-D	60	100	3,13	0,0	A-S2	106	1,5	1,510	1,114	0,0000	14,5	0
112	MET-D	60	100	3,13	0,0	A-S2	139	1,5	0,378	1,114	0,0000	14,5	0
113	MET-D	60	100	3,13	0,0	A-S2	103	1,5	0,755	1,114	0,0000	14,5	0
114	MET-D	60	100	3,13	0,0	A-S2	117	1,5	7,550	1,114	0,0000	14,5	0
115	MET-H	60	100	3,13	0,0	A-S2	105	1,5	3,116	1,114	0,0000	14,5	0
116	MET-H	60	100	3,13	0,0	A-S2	122	1,5	1,558	1,114	0,0000	14,5	0
117	MET-H	60	100	3,13	0,0	A-S2	95	1,5	7,790	1,114	0,0000	14,5	0
118	MET-H	60	100	3,13	0,0	A-S2	96	1,5	0,390	1,114	0,0000	14,5	0

Tabla II. Condiciones de polimerización y actividades catalíticas para los ejemplos 17-118.

Ejemplo	Metalloceno	Tiempo (min)	Temp (°C)	1-hexeno (g)	Activador-SopORTE	PE sólido (g)	Actividad de metalloceno (g/g/h)	SopORTE Actividad (g/g/h)	Metalloceno (mmol)	Met/A-S (mmol/g)	metalloceno Actividad (g/(mmol·mol/l)/h)	Actividad SopORTE (g/g/h)/(mol/l)
17	MET-F	60	90	15,9	A-S1	30,4	19817	276	1,71E-03	1,55E-02	15736	245
18	MET-F	60	90	15,9	A-S1	60,1	9795	589	6,84E-03	6,70E-02	7777	521
19	MET-F	60	90	15,9	A-S1	52,4	5693	563	1,03E-02	1,10E-01	4521	499
20	MET-F	60	90	15,9	A-S1	47,7	15548	472	3,42E-03	3,39E-02	12345	418
21	MET-F	60	90	15,9	A-S1	8,7	11343	78	8,55E-04	7,70E-03	9007	69
22	MET-F	60	90	15,9	A-S1	63,0	13690	606	5,13E-03	4,93E-02	10870	536
23	MET-F	60	90	15,9	A-S1	15,1	19687	134	8,55E-04	7,56E-03	15632	118
24	MET-F	60	90	15,9	A-S1	6,8	17731	62	4,27E-04	3,92E-03	14079	55
25	MET-F	60	90	15,9	A-S1	63,0	10267	656	6,84E-03	7,12E-02	8152	581
26	MET-F	60	90	15,9	A-S1	46,6	15189	452	3,42E-03	3,32E-02	12061	400
27	MET-F	60	90	15,9	A-S1	53,7	11669	484	5,13E-03	4,62E-02	9265	428
28	MET-F	70	90	15,9	A-S1	27,6	30844	189	8,55E-04	6,84E-03	24491	167
29	MET-F	60	90	15,9	A-S1	40,3	13136	453	3,42E-03	3,84E-02	10430	401
30	MET-F	60	90	15,9	A-S1	44,2	7203	508	6,84E-03	7,86E-02	5720	450
31	MET-F	60	90	15,9	A-S1	24,1	31421	211	8,55E-04	7,50E-03	24949	187
32	MET-F	60	90	15,9	A-S1	72,5	23631	580	3,42E-03	2,74E-02	18764	513
33	MET-F	60	100	0,0	A-S1	88,0	57366	880	1,71E-03	1,71E-02	46205	790
34	MET-F	60	100	0,0	A-S2	84,0	54759	857	1,71E-03	1,74E-02	44104	769
35	MET-F	60	100	0,0	A-S2	44,0	57366	404	8,55E-04	7,84E-03	46205	362
36	MET-F	60	100	0,0	A-S2	119,0	310300	1063	4,27E-04	3,82E-03	249925	954
37	MET-F	60	100	0,0	A-S2	111,0	72360	1110	1,71E-03	1,71E-02	58281	996

38	MET-H	60	90	15,9	A-S1	120,0	19255	1017	6,84E-03	5,80E-02	15528	900
39	MET-H	60	90	15,9	A-S1	25,0	8023	287	3,42E-03	3,93E-02	6470	254
40	MET-H	60	90	15,9	A-S1	42,9	27535	383	1,71E-03	1,53E-02	22206	339
41	MET-H	60	90	15,9	A-S1	115,6	37099	932	3,42E-03	2,76E-02	29918	825
42	MET-H	60	90	15,9	A-S1	119,2	19127	1157	6,84E-03	6,64E-02	15425	1024
43	MET-H	10	90	15,9	A-S1	22,9	44095	1374	3,42E-03	3,42E-02	35560	1216
44	MET-H	60	90	15,9	A-S1	74,4	23877	744	3,42E-03	3,42E-02	19255	658
45	MET-H	60	90	15,9	A-S1	79,5	25513	795	3,42E-03	3,42E-02	20575	704
46	MET-H	60	90	15,9	A-S1	80,0	25674	800	3,42E-03	3,42E-02	20705	708
47	MET-H	60	90	15,9	A-S1	25,0	32092	240	8,55E-04	8,22E-03	25881	213
48	MET-H	60	90	15,9	A-S1	75,0	16046	615	5,13E-03	4,20E-02	12940	544
49	MET-H	60	90	15,9	A-S1	95,0	15244	960	6,84E-03	6,91E-02	12293	849
50	MET-H	60	90	15,9	A-S1	72,0	23107	590	3,42E-03	2,80E-02	18634	522
51	MET-H	60	90	15,9	A-S1	203,0	65148	508	3,42E-03	8,55E-03	52538	449
52	MET-H	60	90	15,9	A-S1	77,1	49487	193	1,71E-03	4,27E-03	39908	171
53	MET-H	60	100	16,7	A-S1	104,2	33440	1042	3,42E-03	3,42E-02	27355	935
54	MET-H	60	100	16,7	A-S1	141,0	45250	1410	3,42E-03	3,42E-02	37016	1266
55	MET-I	60	90	15,9	A-S1	21,3	6235	213	3,42E-03	3,42E-02	5510	188
56	MET-I	60	90	15,9	A-S1	26,5	3879	265	6,84E-03	6,84E-02	3428	235
57	MET-I	60	90	15,9	A-S1	24,6	7201	59	3,42E-03	8,15E-03	6364	52
58	MET-I	60	90	15,9	A-S1	27,4	8021	69	3,42E-03	8,55E-03	7088	61
59	MET-I	60	90	15,7	A-S1	7,9	4625	77	1,71E-03	1,68E-02	4087	69

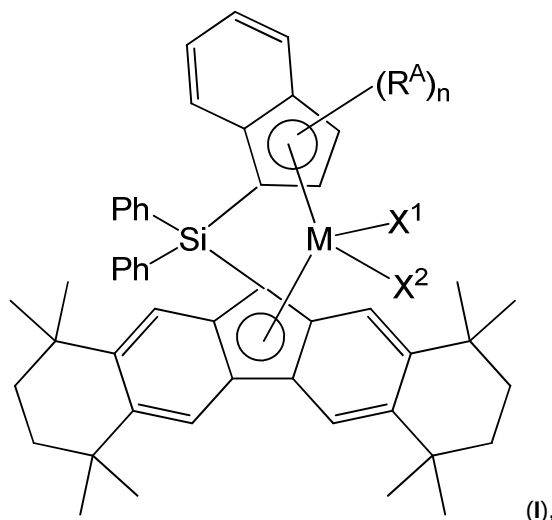
60	MET-I	60	100	0,0	A-S1	14,3	4186	131	3,42E-03	3,14E-02	3752	118
61	MET-I	60	100	0,0	A-S1	25,6	3747	208	6,84E-03	5,56E-02	3359	187
62	MET-I	60	100	0,0	A-S1	48,2	7055	392	6,84E-03	5,56E-02	6324	352
63	MET-I	60	100	0,0	A-S1	33,0	6440	308	5,13E-03	4,80E-02	5773	277
64	MET-I	60	100	0,0	A-S1	58,0	6792	580	8,55E-03	8,55E-02	6088	521
65	MET-I	70	100	0,0	A-S1	63,0	3513	540	1,54E-02	1,54E-01	3149	485
66	MET-I	65	100	0,0	A-S2	30,0	8107	249	3,42E-03	3,08E-02	7267	224
67	MET-I	60	100	0,0	A-S2	49,0	7172	570	6,84E-03	7,96E-02	6429	511
68	MET-I	60	100	0,0	A-S2	5,0	5855	56	8,55E-04	9,61E-03	5248	50
69	MET-I	60	100	0,0	A-S2	13,0	7611	129	1,71E-03	1,69E-02	6822	116
70	MET-I	60	100	0,0	A-S2	35,7	3484	313	1,03E-02	9,00E-02	3123	281
71	MET-E	60	100	0,0	A-S1	6,0	1807	61	3,42E-03	3,46E-02	1574	54
72	MET-E	60	100	0,0	A-S1	10,0	1205	78	8,55E-03	6,68E-02	1050	70
73	MET-E	60	100	0,0	A-S1	0,2	120	2	1,71E-03	1,82E-02	105	2
74	MET-E	60	100	0,0	A-S1	2,0	301	7,3	6,84E-03	5,52E-02	262	14
75	MET-B	60	100	0,0	A-S1	63,5	9978	504	6,84E-03	5,43E-02	8334	452
76	MET-B	60	100	0,0	A-S1	49,6	15588	551	3,42E-03	3,80E-02	13019	495
77	MET-B	60	100	0,0	A-S1	77,8	16300	608	5,13E-03	4,01E-02	13614	546
78	MET-B	60	100	0,0	A-S1	19,5	12256	179	1,71E-03	1,57E-02	10237	161
79	MET-B	70	100	0,0	A-S1	72,0	6465	571	1,03E-02	9,50E-02	5400	513
80	MET-B	60	100	0,0	A-S1	84,8	13325	815	6,84E-03	6,58E-02	11129	732
81	MET-B	60	100	0,0	A-S1	78,3	16405	664	5,13E-03	4,35E-02	13702	596

82	MET-B	60	100	0,0	A-S1	87,8	9198	726	1,03E-02	8,48E-02	7682	651
83	MET-B	60	100	0,0	A-S2	254,2	53258	2290	5,13E-03	4,62E-02	44482	2056
84	MET-B	60	100	0,0	A-S2	142,7	14949	1385	1,03E-02	9,96E-02	12485	1244
85	MET-B	60	100	0,0	A-S2	125,0	78567	1190	1,71E-03	1,63E-02	65620	1069
86	MET-B	60	100	0,0	A-S2	180,0	28284	1800	6,84E-03	6,84E-02	23623	1616
87	MET-B	60	100	0,0	A-S2	143,0	89881	1349	1,71E-03	1,61E-02	75070	1211
88	MET-B	60	100	0,0	A-S2	17,0	21370	137	8,55E-04	6,90E-03	17849	123
89	MET-B	60	100	0,0	A-S2	84,1	105720	825	8,55E-04	8,38E-03	88299	740
90	MET-B	60	100	0,0	A-S2	74,1	93149	662	8,55E-04	7,63E-03	77799	594
91	MET-E	60	100	0,0	A-S2	5,3	3193	50	1,78E-03	1,70E-02	2667	45
92	MET-E	60	100	0,0	A-S2	5,0	753	17,2	7,14E-03	5,49E-02	629	35
93	MET-C	60	100	0,0	A-S2	159,7	36916	1550	4,65E-03	4,51E-02	30833	1392
94	MET-C	45	100	0,0	A-S2	443,7	410264	4771	1,55E-03	1,25E-02	342658	4283
95	MET-C	51	100	0,0	A-S2	420,3	685812	4578	7,75E-04	7,18E-03	572801	4110
96	MET-C	60	100	0,0	A-S2	438,0	1214979	3809	3,87E-04	3,37E-03	1014769	3419
97	MET-C	60	100	0,0	A-S2	142,0	984743	1327	1,55E-04	1,45E-03	822473	1191
98	MET-C	60	100	0,0	A-S2	151,0	2094313	1589	7,75E-05	8,16E-04	1749203	1427
99	MET-C	60	100	0,0	A-S2	45,0	624133	484	7,75E-05	8,33E-04	521286	434
100	MET-C	60	100	0,0	A-S2	130,0	1803051	1300	7,75E-05	7,75E-04	1505936	1167
101	MET-C	60	100	0,0	A-S2	354,0	490985	3308	7,75E-04	7,24E-03	410078	2970
102	MET-C	60	100	0,0	A-S1	323,5	224341	2838	1,55E-03	1,36E-02	187373	2547
103	MET-C	60	100	0,0	A-S1	207,0	574202	1832	3,87E-04	3,43E-03	479583	1644

104	MET-C	60	100	0,0	A-S1	226,6	314286	2546	7,75E-04	8,71E-03	262496	2286
105	MET-C	60	100	0,0	A-S1	309,8	71613	3296	4,65E-03	4,95E-02	59813	2958
106	MET-C	60	100	0,0	A-S1	187,6	520388	1675	3,87E-04	3,46E-03	434636	1504
107	MET-C	60	100	0,0	A-S1	173,0	239945	1989	7,75E-04	8,91E-03	200405	1785
108	MET-C	60	100	0,0	A-S1	276,0	191401	2190	1,55E-03	1,23E-02	159861	1966
109	MET-C	60	100	0,0	A-S1	72,0	499307	615	1,55E-04	1,32E-03	417029	552
110	MET-D	60	100	0,0	A-S2	51,8	11435	503	4,87E-03	4,73E-02	9551	451
111	MET-D	60	100	0,0	A-S2	28,0	18543	264	1,62E-03	1,53E-02	15487	237
112	MET-D	60	100	0,0	A-S2	18,0	47682	129	4,06E-04	2,92E-03	39825	116
113	MET-D	60	100	0,0	A-S2	13,6	18013	132	8,11E-04	7,88E-03	15045	119
114	MET-D	60	100	0,0	A-S2	59,7	7907	510	8,11E-03	6,94E-02	6604	458
115	MET-H	60	100	0,0	A-S2	170,0	54557	1619	3,35E-03	3,19E-02	45567	1453
116	MET-H	60	100	0,0	A-S2	88,3	56675	724	1,67E-03	1,37E-02	47336	650
117	MET-H	60	100	0,0	A-S2	128,0	16431	1347	8,37E-03	8,81E-02	13724	1209
118	MET-H	60	100	0,0	A-S2	35,9	9216	374	4,19E-04	4,36E-03	76981	336

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la fórmula:



o uno de sus derivados;
en la que:

M es Ti, Z, o Hf;

X^1 y X^2 son independientemente un ligando monoaniónico;

R^A es un alqueno C_2 a C_{18} ;

n es 1, y en donde el derivado tiene un resto indenilo o fluorenilo parcial o totalmente saturado.

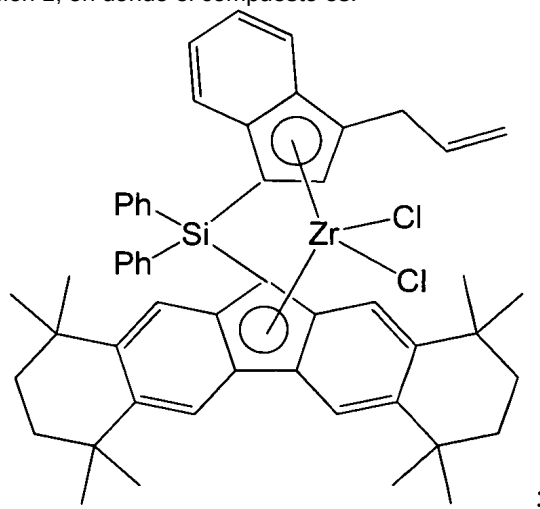
2. El compuesto de la reivindicación 1, en donde M es Zr o Hf.

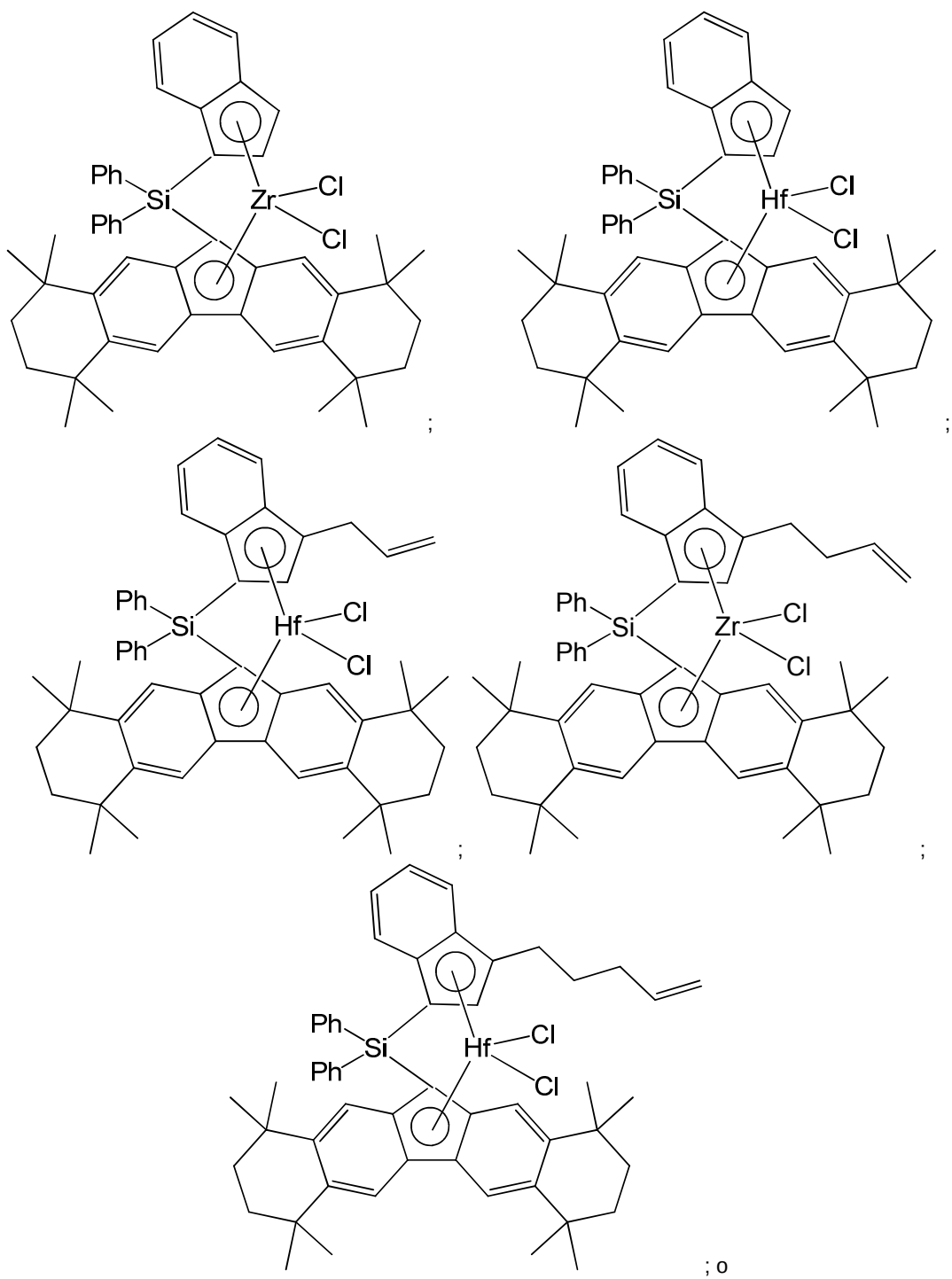
3. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R^A es un alqueno C_3 a C_8 terminal.

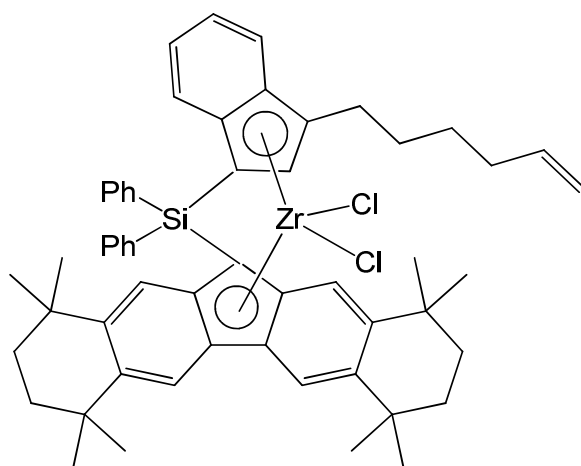
4. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R^A es etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo.

5. El compuesto de la reivindicación 1, en donde X^1 y X^2 independientemente son hidrógeno; un haluro; BH_4 ; un C_1 a C_{18} hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbiloamino, hidrocarbilosililo o hidrocarbiloaminosililo; o OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o en donde X^1 y X^2 independientemente son F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo, o en donde X^1 y X^2 independientemente son alcoxi, un ariloxi, un alquilamino, un dialquilamino, un trihidrocarbilosililo o un hidrocarbiloaminosililo.

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



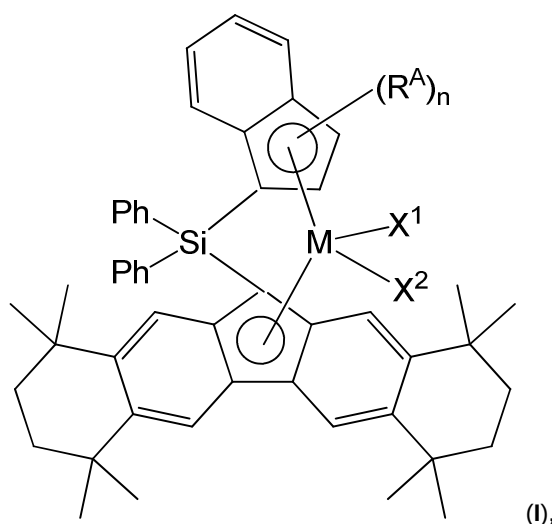




o uno de sus derivados, en donde el derivado tiene un resto indenilo o fluorenilo parcial o totalmente saturado.

5 7. Una composición catalítica que comprende:

(i) un compuesto de metalloceno en puente de silicio de fórmula (I):



10 o uno de sus derivados;
en donde:

M es Ti, Z, o Hf;

X^1 y X^2 son independientemente un ligando monoaniónico;

15 R^A es un alquenilo C_2 a C_{18} ;

n es 1; y en donde el derivado tiene un resto indenilo o fluorenilo parcial o totalmente saturado.

(ii) un activador; y

(iii) opcionalmente, un compuesto de organoaluminio.

20

8. La composición de la reivindicación 7, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o una cualquiera de sus combinaciones.

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

25

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

30

el anión que capta electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, o una cualquiera de sus combinaciones, en donde el activador comprende un activador-soporte que comprende

alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-dióxido de titanio fluorada, alúmina fluorada recubierta de sílice, alúmina sulfatada recubierta de sílice, alúmina fosfatada recubierta de sílice o una cualquiera de sus combinaciones.

10. La composición de la reivindicación 7, en donde la composición catalítica comprende:

- (i) un compuesto de metalloceno en puente de silicio de fórmula (I), o uno de sus derivados;
- (ii) un activador; y
- (iii) un compuesto de organoaluminio;

en donde el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o una cualquiera de sus combinaciones.

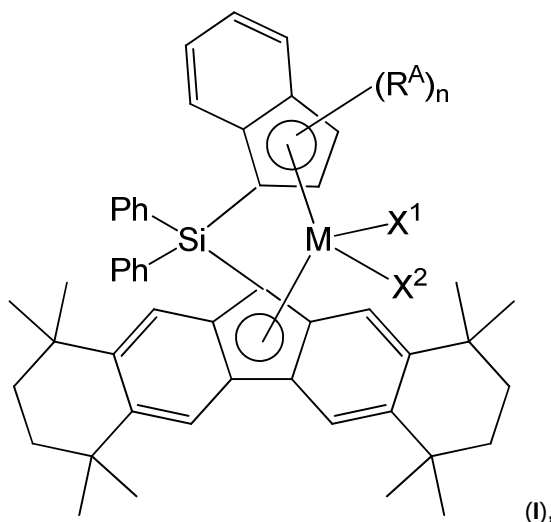
11. La composición de la reivindicación 10, en donde el activador comprende un activador-soporte que comprende alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina fluorada recubierta de sílice, alúmina sulfatada recubierta de sílice o una cualquiera de sus combinaciones.

12. La composición catalítica de la reivindicación 11, en donde una actividad catalítica de la composición catalítica es mayor que aproximadamente 3.000 grams de polietileno por gramo de compuesto metalloceno por hora en condiciones de polimerización en suspensión, utilizando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización de 90°C y una presión en el reactor de 2,7 MPa (390 psig).

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

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

- (i) un compuesto de metalloceno en puente de silicio de fórmula (I):



o uno de sus derivados;
en donde:

- M is Ti, Zr, o Hf;
- X¹ y X² independientemente son un ligando monoaniónico;
- R^A es un alqueno C₂ a C₁₈;
- n es 1; y en donde el derivado tiene un resto indenilo o fluorenilo parcial o totalmente saturado,

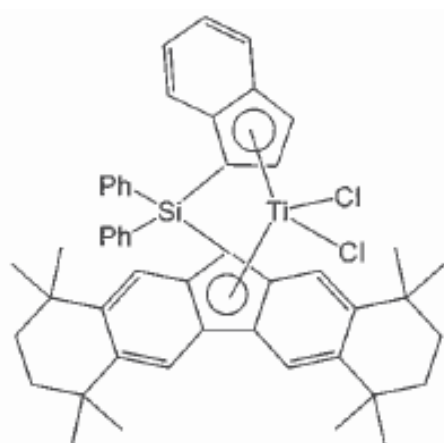
- (ii) un activador; y
- (iii) opcionalmente, un compuesto de organoaluminio.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde el procedimiento se realiza en un reactor discontinuo, un reactor de suspensión, un reactor en fase gaseosa, un reactor de disolución, un reactor de alta presión, un reactor

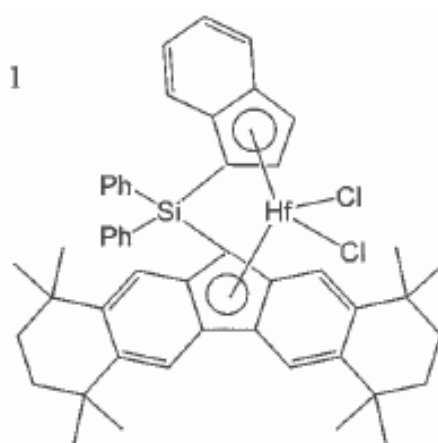
tubular, un reactor autoclave o una de sus combinaciones.

15. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde el monómero olefínico comprende una olefina C_2 a C_{16} , o en donde the monómero olefínico comprende etileno, y el comonómero olefínico 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 de sus mezclas.

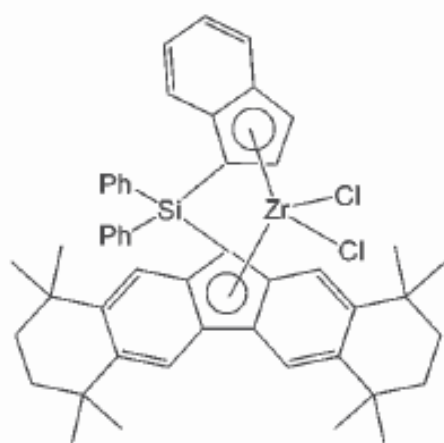
Fig. 1



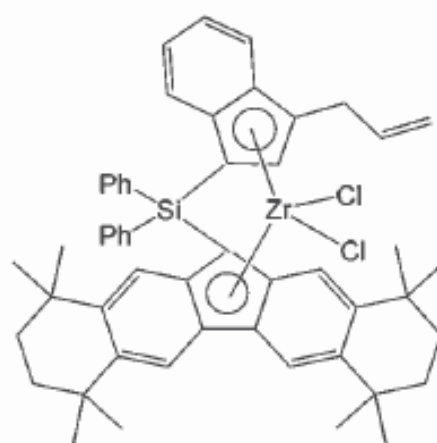
MET-A



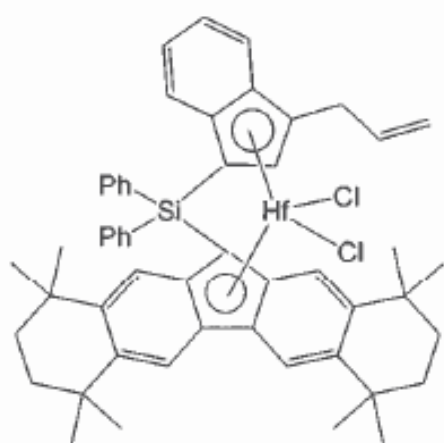
MET-B



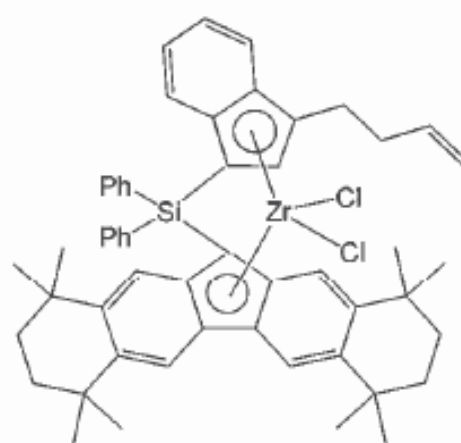
MET-C



MET-D

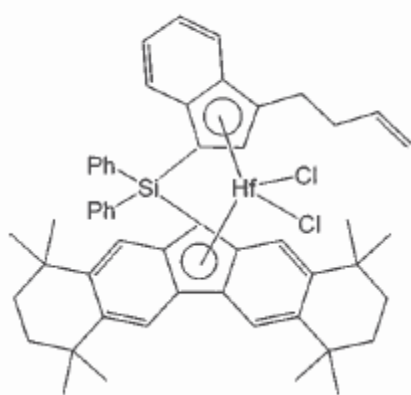


MET-E

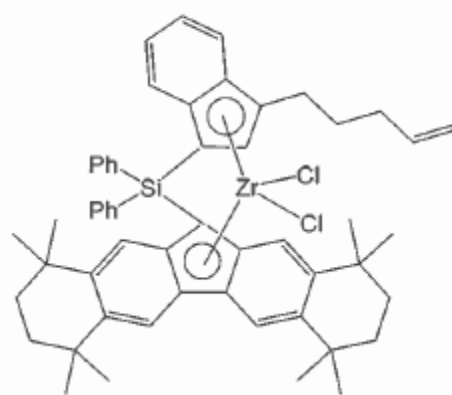


MET-F

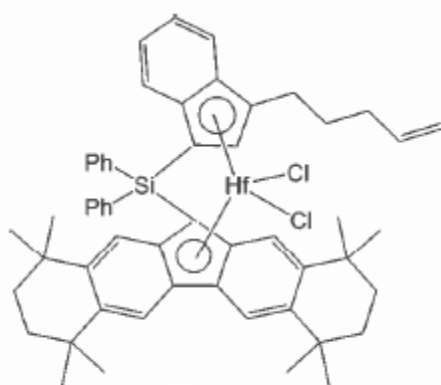
Fig. 2



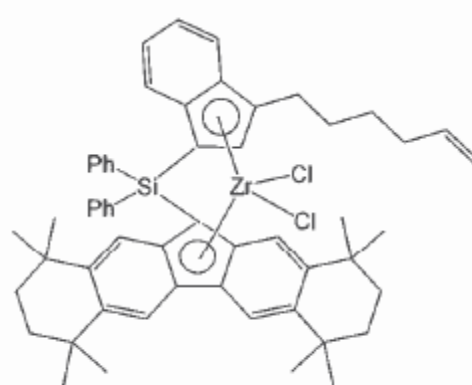
MET-G



MET-H



MET-I



MET-J

Fig. 3

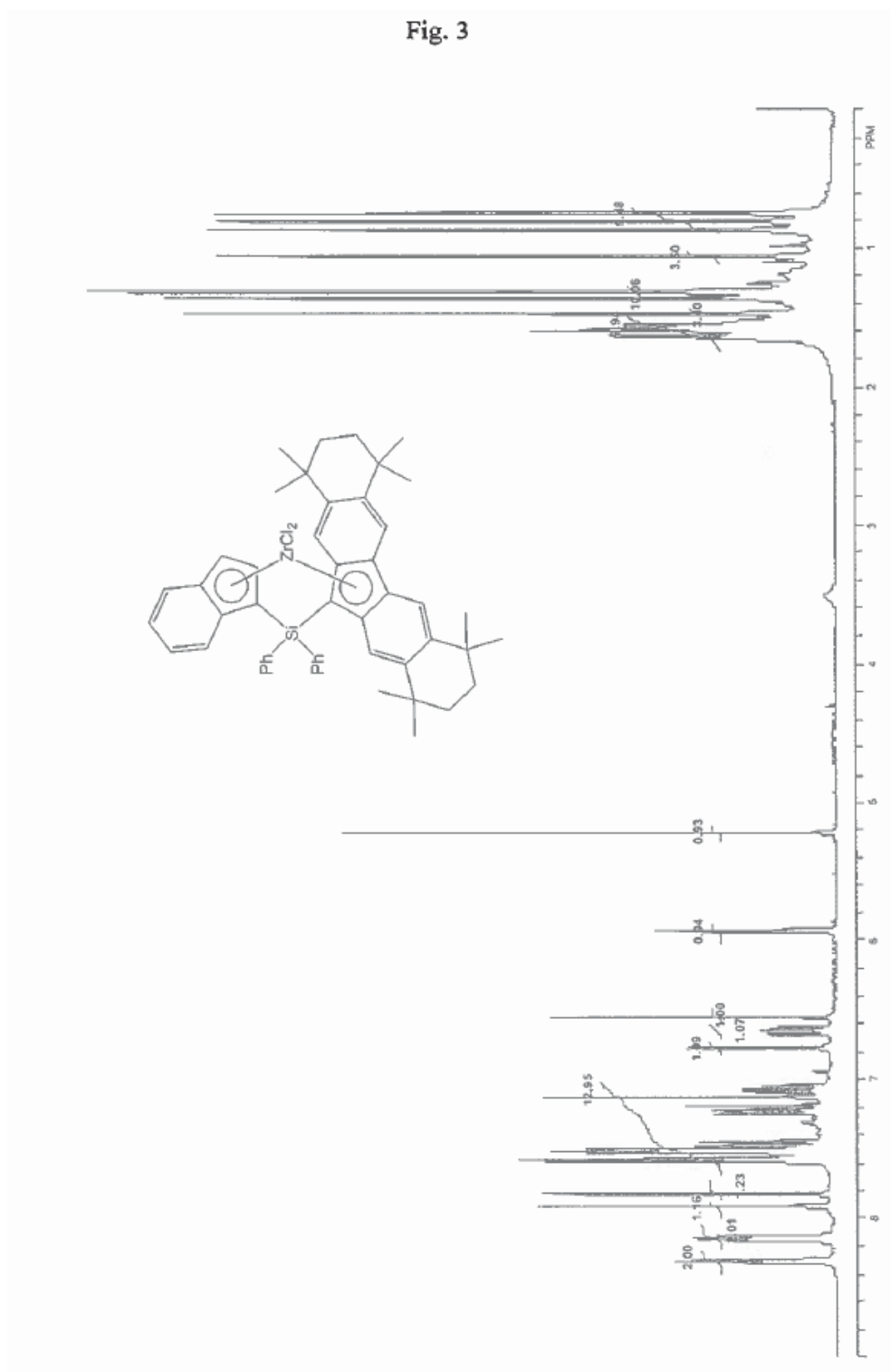


Fig. 4

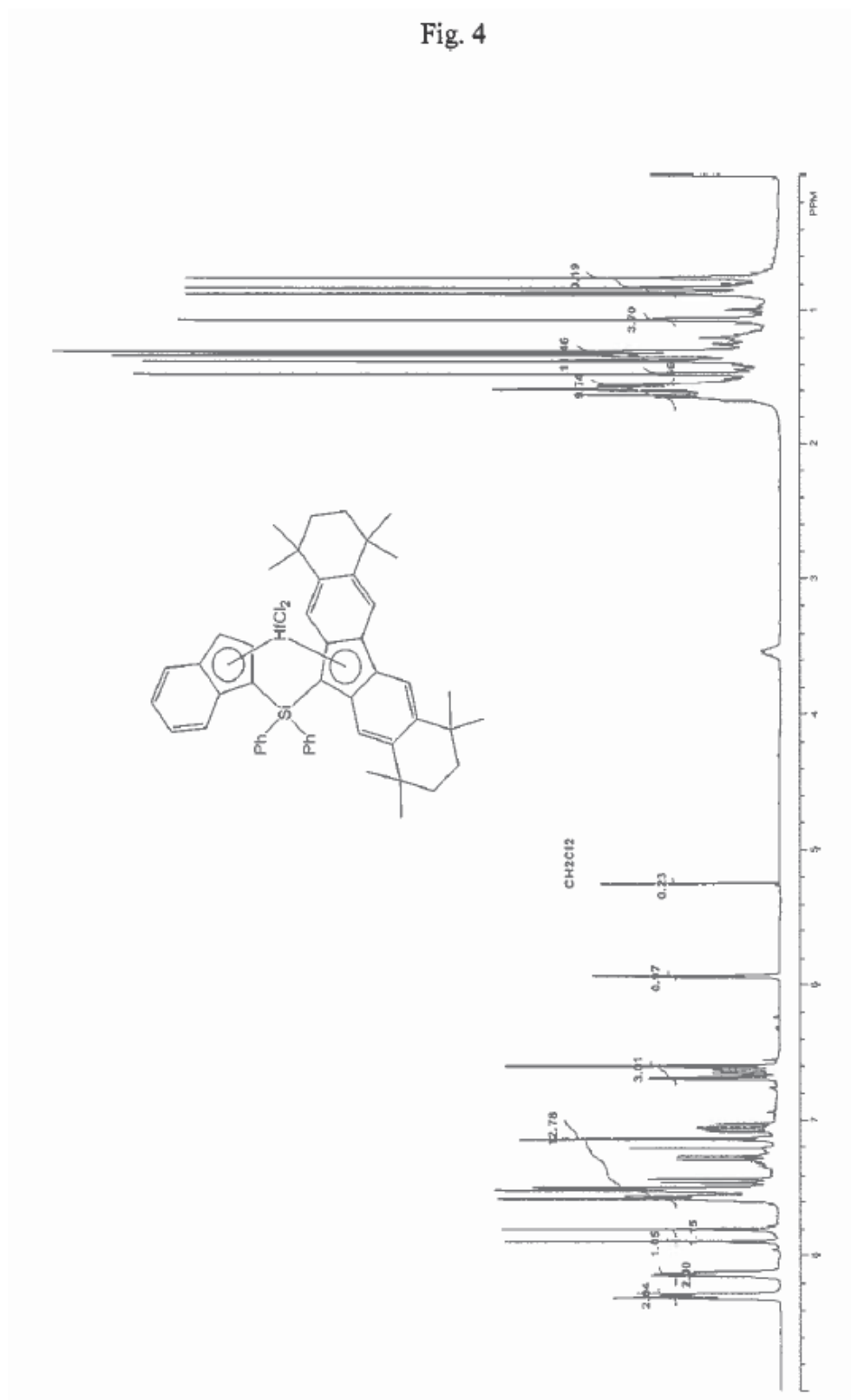
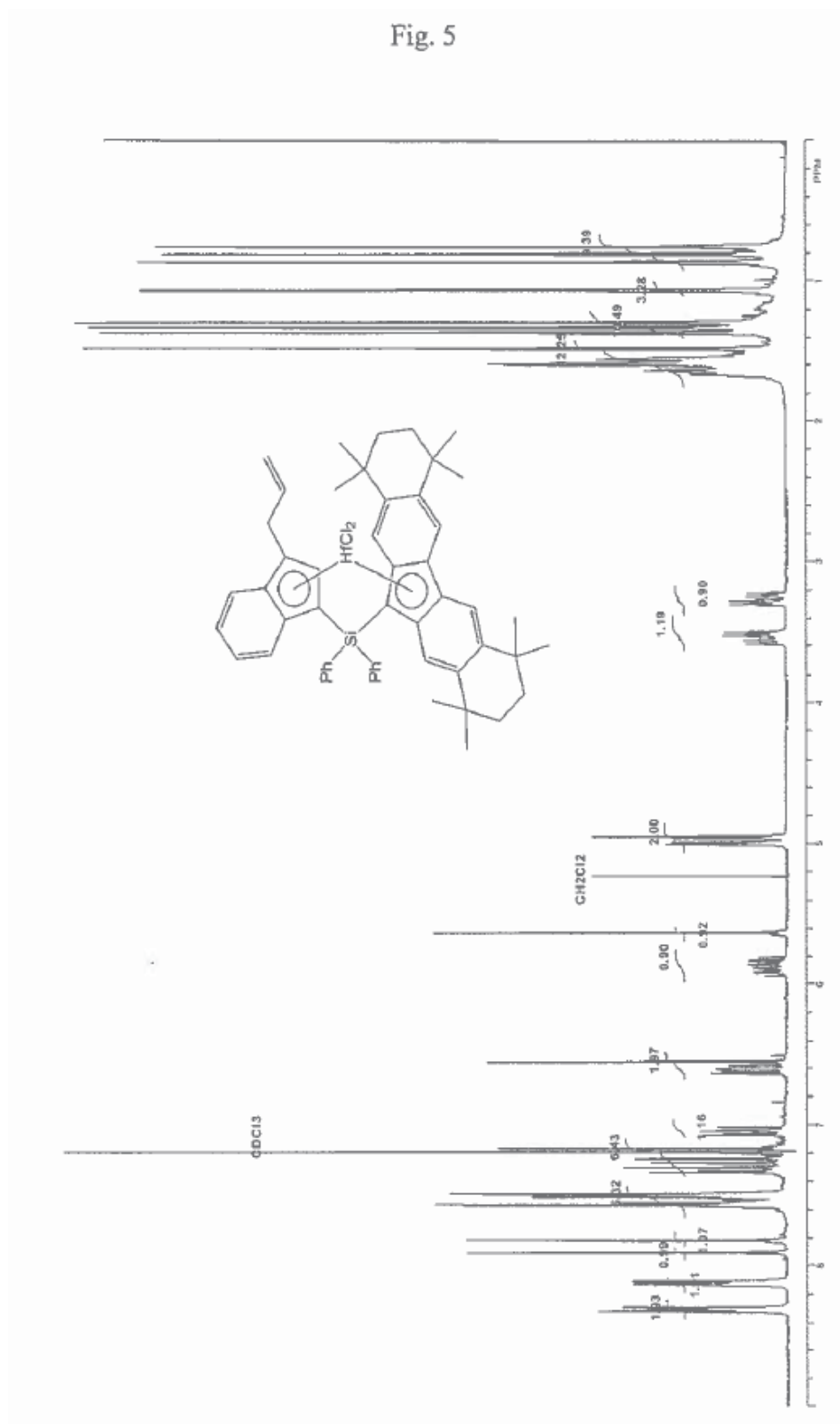


Fig. 5



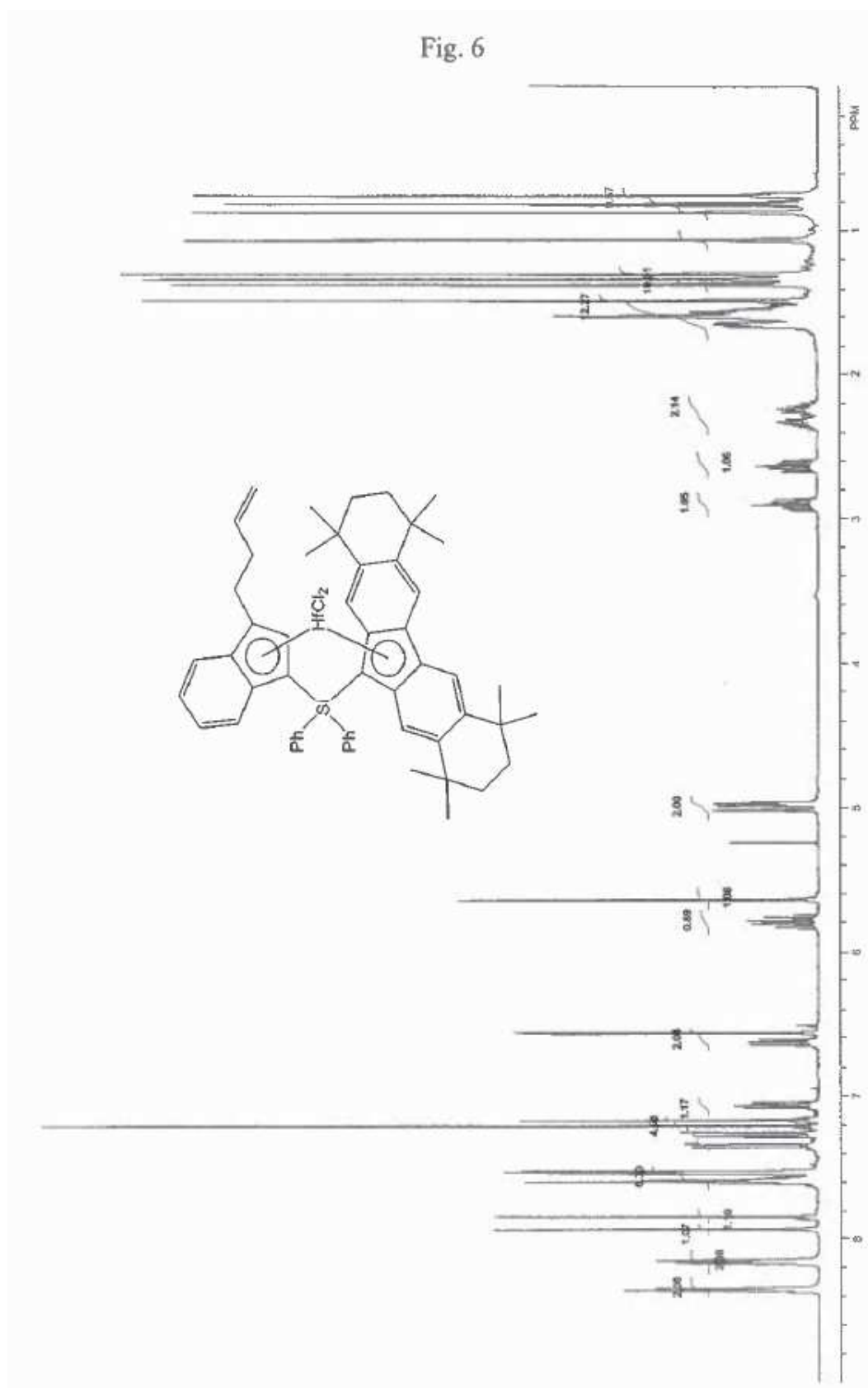


Fig. 7

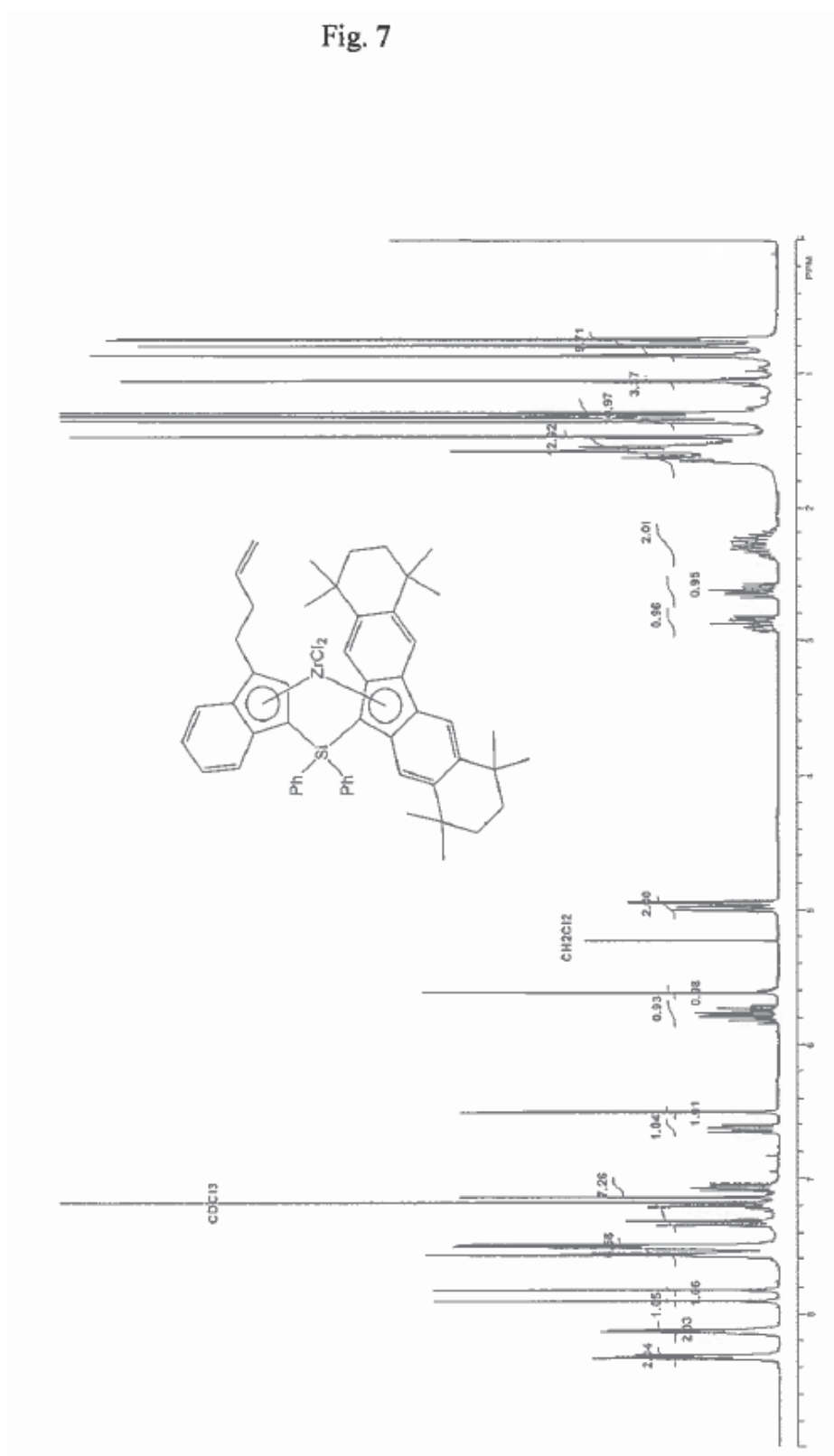


Fig. 8

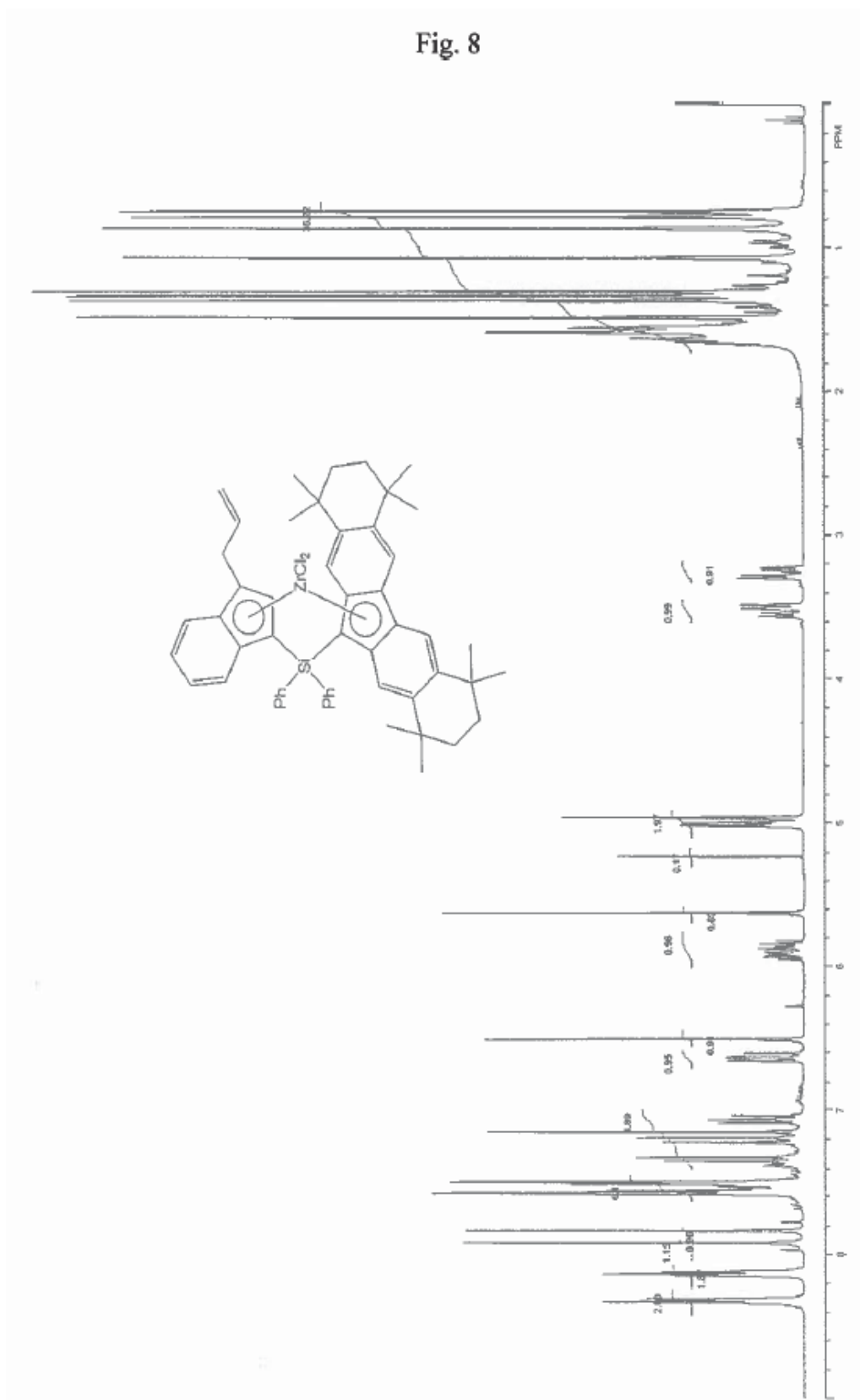


Fig. 9

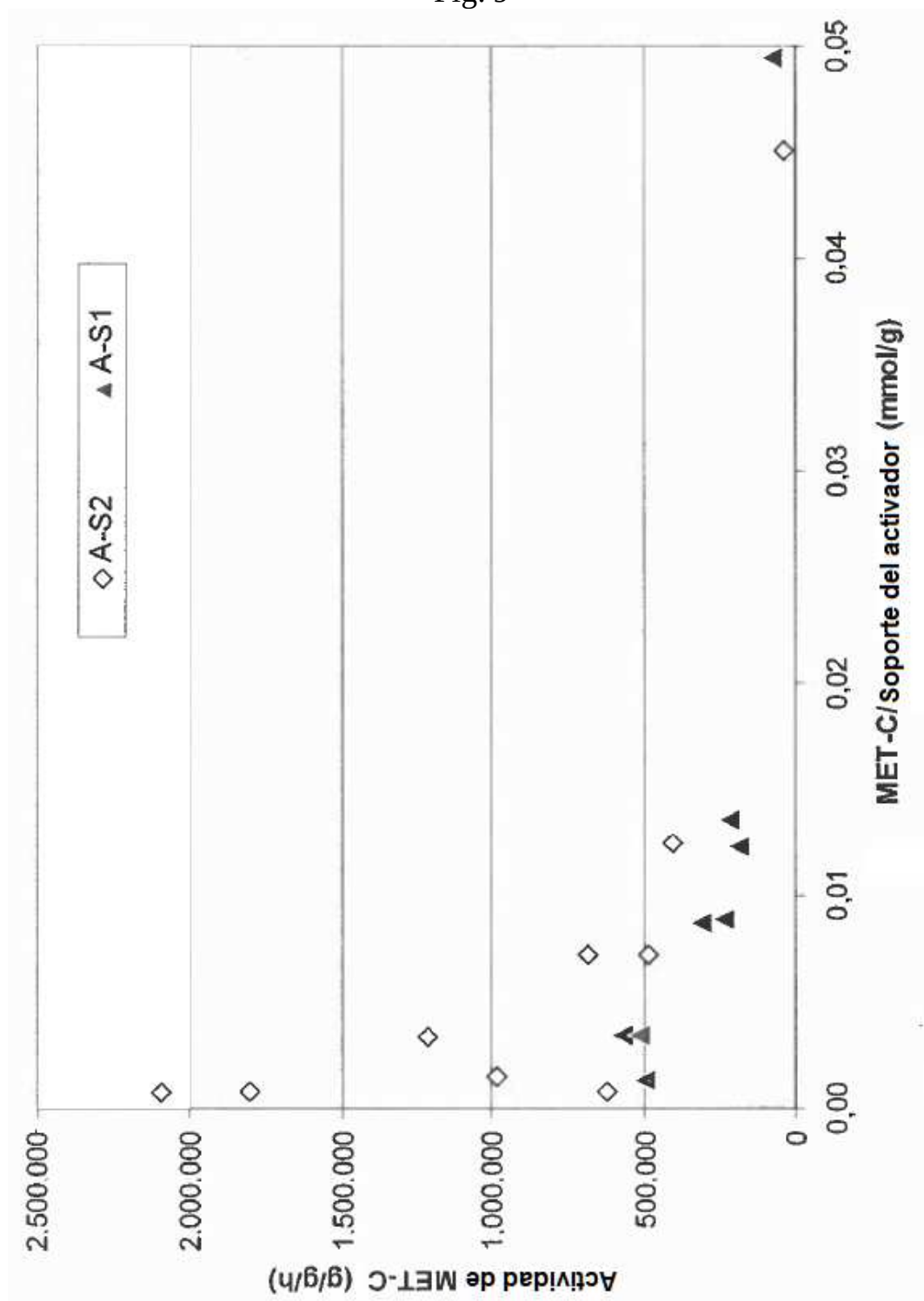


Fig. 10

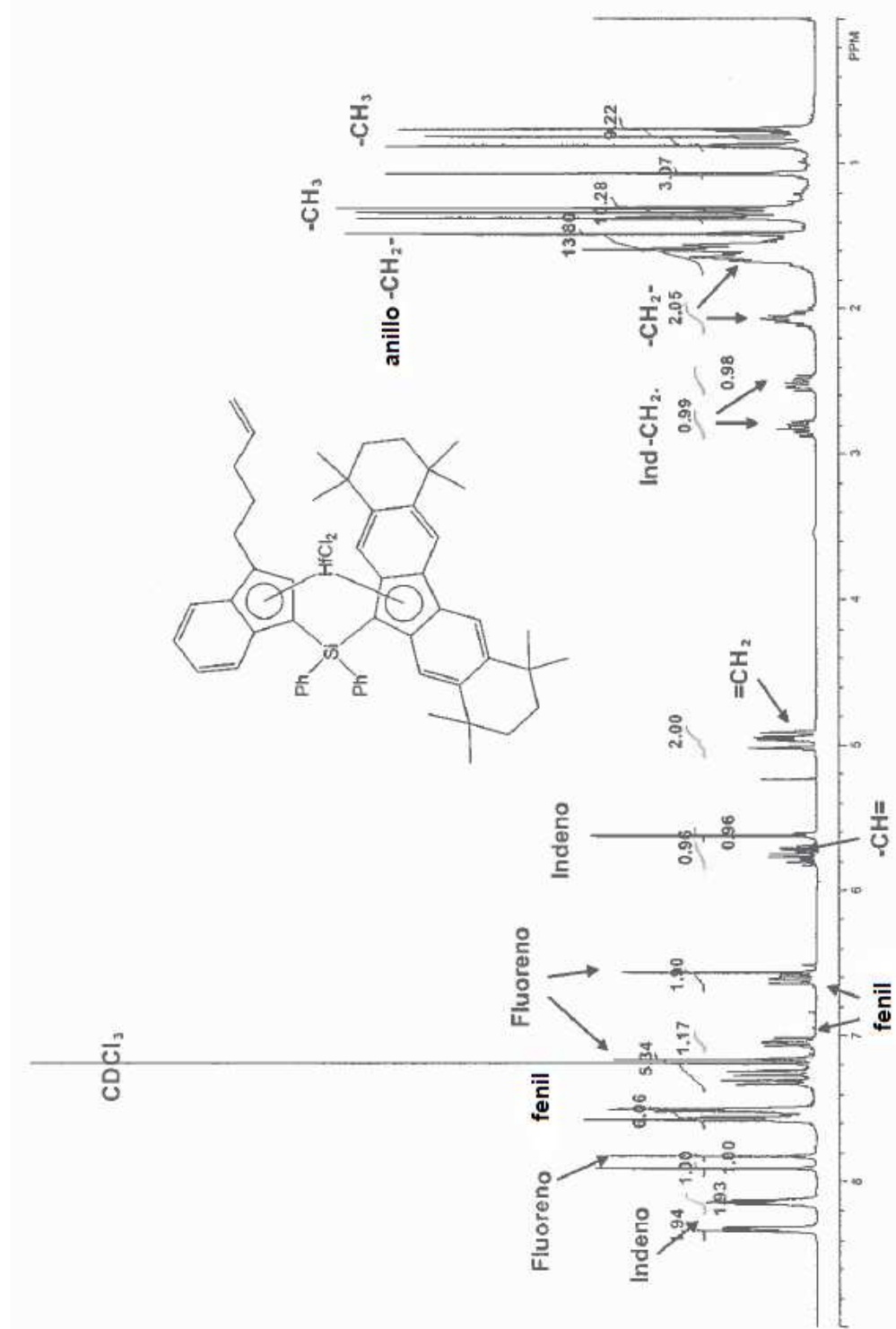


Fig. 11

