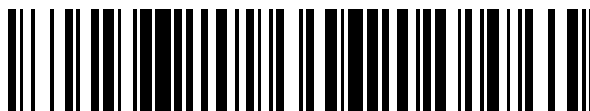


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 432**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2014** **PCT/US2014/064128**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015** **WO15077026**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014** **E 14802751 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 3071609**

54 Título: **Sistemas de catalizadores que contienen compuestos metallocenos de ciclopentadienilo-fluorenilo con puente de boro con un sustituyente alquénilo**

30 Prioridad:

19.11.2013 US 201361905894 P

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

25.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GRECO, JEFFREY F.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 665 432 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistemas de catalizadores que contienen compuestos metalocenos de ciclopentadienilo-fluorenilo con puente de boro con un sustituyente alquenilo

Esta solicitud se presenta el 5 de noviembre de 2014, como una solicitud internacional PCT y reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. de nº de serie 61/905.894, presentada el 19 de noviembre de 2013.

Antecedentes de la invención

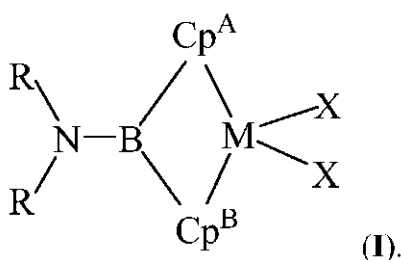
Las poliolefinas tales como el homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y el copolímero de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) se pueden producir usando diferentes combinaciones de sistemas de catalizadores y procedimientos de polimerización. En algunas aplicaciones de uso final, puede ser beneficioso para el polímero tener una combinación de una distribución del comonomero plana o convencional y niveles bajos de ramificaciones de cadenas largas. Además, puede ser beneficioso que el sistema de catalizador usado facilite la buena incorporación de un comonomero durante la polimerización, así como el control fácil de la distribución de pesos moleculares con la adición de hidrógeno durante la polimerización. Por consiguiente, la presente invención se dirige a estos fines.

Resumen de la invención

Este resumen se proporciona para introducir una selección de conceptos en una forma simplificada que se describen con más detalle a continuación en la descripción detallada. Este resumen no se pretende que identifique características necesarias o esenciales de la materia objeto reivindicada. Tampoco se pretende usar este resumen para limitar el alcance de la materia objeto reivindicada.

La presente invención se refiere en general a nuevas composiciones de catalizadores, métodos para preparar las composiciones de catalizadores, métodos para usar las composiciones de catalizadores para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones de catalizadores y artículos producidos usando dichas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos metalocenos con puente de boro que contienen un sustituyente alquenilo, y a composiciones de catalizadores que usan dichos compuestos metalocenos. Las composiciones de catalizadores de la presente invención que contienen estos compuestos metalocenos con puente de boro se pueden usar para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros basados en etileno.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se muestran y describen en la presente memoria compuestos metalocenos con puente de boro que tienen la fórmula:



En la fórmula (I), M puede ser Ti, Zr o Hf; cada X independientemente puede ser un ligando monoaniónico; Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo; Cp^B puede ser un grupo fluorenilo; y cada R independientemente puede ser H, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆.

También se proporcionan en la presente invención composiciones de catalizadores que contienen compuestos metalocenos con puente de boro de fórmula (I). En un aspecto, se describe una composición de catalizador que comprende un compuesto metaloceno con puente de boro de fórmula (I) y un activador. Opcionalmente, esta composición de catalizador puede comprender además un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el activador puede comprender un soporte-activador, 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 también contempla y abarca procedimientos de polimerización de olefinas. Dichos procedimientos pueden comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefina y opcionalmente un comonomero olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. En general, la composición de catalizador usada puede comprender cualquiera de los compuestos metalocenos con puente de boro descritos en la presente memoria y cualquiera de los activadores descritos en la presente memoria. Además, también se pueden usar compuestos de organoaluminio u otros cocatalizadores en las composiciones de catalizadores y/o procedimientos de polimerización.

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que dan como resultado homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden usar para producir diferentes artículos de fabricación.

- 5 Tanto el resumen anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son solo explicativos. Por consiguiente, el resumen anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además, se pueden proporcionar características o variaciones además de las expuestas en la presente memoria. Por ejemplo, algunos aspectos y realizaciones pueden estar dirigidas a diferentes combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La fig. 1 presenta una gráfica de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del ejemplo 6.
- La fig. 2 presenta una gráfica de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del ejemplo 7.
- La fig. 3 presenta una gráfica de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del ejemplo 8.
- 15 La fig. 4 presenta una gráfica de la distribución de pesos moleculares y distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del ejemplo 9.
- La fig. 5 presenta una gráfica de la cantidad de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales en función del peso molecular del polímero del ejemplo 10.
- 20 La fig. 6 presenta una gráfica de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los ejemplos 11-13 con diferentes cantidades de hidrógeno presentes durante la polimerización.

Definiciones

- 25 Para definir de forma más clara los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. Salvo que se indique otra cosa, las siguientes definiciones se pueden aplicar a esta descripción. Si se usa un término en esta descripción, pero no está específicamente definido en la presente memoria, se puede aplicar la definición del "IUPAC Compendium of Chemical Terminology," 2ª edición (1997), con la condición de que la definición no esté en conflicto con ninguna otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o convierta en indefinida o que no sea posible cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente memoria por referencia esté en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, controla la definición o
- 30 uso proporcionado en la presente memoria.

- Aunque las composiciones y métodos se describen en la presente memoria en términos de "que comprenden" diferentes componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diferentes componentes o etapas, salvo que se exponga otra cosa. Por ejemplo, una composición de catalizador de acuerdo con aspectos de la presente invención puede comprender, alternativamente, puede
- 35 consistir esencialmente en, o alternativamente, puede consistir en, (i) un compuesto metalloceno con puente de boro, (ii) un activador, y (iii) opcionalmente, un cocatalizador.

- Los términos "un", "una", "el", "la" etc., se pretende que incluyan alternativas plurales, p. ej., al menos uno, salvo que se especifique de otra forma. Por ejemplo, la descripción de "un soporte-activador" o "un compuesto metalloceno" se pretende que abarque uno, o mezclas o combinaciones de más de un soporte-activador o compuesto metalloceno,
- 40 respectivamente, salvo que se especifique otra cosa.

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

- Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, la estructura general o nombre presentado se pretende que también abarque todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes, salvo que se indique otra cosa. Por lo tanto, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales salvo que se indique explícitamente lo contrario; p. ej., una referencia general al pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una
- 50 referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Además, la referencia a una estructura general o nombre abarca todos los enantiómeros, diastereoisómeros y otros isómeros ópticos sea en formas enantiómeras o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier nombre o

fórmula general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

El término “sustituido” cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo particular, se pretende que describa cualquier resto no hidrógeno que sustituye formalmente un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que no sea limitante. Un grupo o grupos también se pueden denominar en la presente memoria “sin sustitución” o con términos equivalentes tales como “no sustituido”, que se refiere al grupo original en el que un resto no hidrógeno no sustituye un hidrógeno dentro de ese grupo. Salvo que se especifique de otra forma, “sustituido” se pretende que no sea limitante e incluye sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos como entiende el experto en la técnica.

El término “hidrocarburo” cuando se usa en esta memoria descriptiva y reivindicaciones, se refiere a un compuesto que contiene solo carbono e hidrógeno. Se pueden usar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (p. ej., hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión “grupo hidrocarbilo” se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado eliminando un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término “polímero” se usa en la presente memoria para incluir de forma genérica homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefinas, etc. Un copolímero deriva de un monómero olefina y un comonómero olefina, mientras que un terpolímero deriva de un monómero olefina y dos comonómeros olefinas. Por consiguiente, “polímero” abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y comonómero(s) olefina 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 un ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se puede clasificar como un copolímero de etileno/1-hexeno.

De forma similar, el alcance del término “polimerización” incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un procedimiento de copolimerización puede implicar poner en contacto un monómero olefina (p. ej., etileno) y un comonómero olefina (p. ej., 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término “cocatalizador” como se usa en general en la presente memoria se refiere a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, que pueden constituir un componente de una composición de catalizador, cuando se usan, por ejemplo, además de un soporte-activador. El término “cocatalizador” se usa independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual pueda operar el compuesto.

Las expresiones “óxido sólido químicamente tratado”, “compuesto de óxido sólido tratado”, y similares, se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede presentar comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted, y que se ha tratado con un componente atractor de electrones, típicamente un anión, y que está calcinado. El componente atractor de electrones típicamente es un compuesto fuente de aniones atractores de electrones. Por lo tanto, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones atractores de electrones. Típicamente, el óxido sólido químicamente tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El “soporte-activador” de la presente invención puede ser un óxido sólido químicamente tratado. Los términos “soporte” y “soporte-activador” no se usan para implicar que estos componentes son inertes, y dichos componentes no deben considerarse como un componente inerte de la composición de catalizador. El término “activador”, como se usa en la presente memoria, se refiere en general a una sustancia que es capaz de convertir un componente metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (p. ej., un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes-activadores, compuestos de aluminóxano, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los compuestos de aluminóxano, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, en general se denominan activadores si se usan en una composición de catalizador en la que no está presente un soporte-activador. Si la composición de catalizador contiene un soporte-activador, entonces el aluminóxano, organoboro u organoborato, y materiales iónicos ionizantes se denominan típicamente cocatalizadores.

El término “metaloceno” como se usa en la presente memoria describe compuestos que comprenden al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos de η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo

tanto, esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido, y similares. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente el “catalizador”, en el mismo sentido que el término “cocatalizador” se usa en la presente memoria para referirse, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Las expresiones “composición de catalizador”, “mezcla de catalizador”, “sistema de catalizador”, y similares, no dependen del producto o composición real que resultan del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema de catalizador descrito o reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador, el compuesto de metaloceno o el activador (p. ej., soporte-activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones “composición de catalizador”, “mezcla de catalizador”, “sistema de catalizador” y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier o cualesquiera productos procedentes del contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto incluye sistemas o composiciones de catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos. Las expresiones “composición de catalizador”, “mezcla de catalizador”, “sistema de catalizador”, y similares, se pueden usar de forma intercambiable a lo largo de esta descripción.

La expresión “producto de contacto” se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde las componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier forma, y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede hacer 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 el “producto de contacto” puede incluir productos de reacción, no es necesario que los respectivos componentes reaccionen unos con otros. De forma similar, la expresión “poner en contacto” se usa en la presente memoria para referirse a materiales que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, hacer reaccionar, tratar o bien poner en contacto de alguna otra forma.

Aunque se pueden usar cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la invención, se describen en la presente memoria los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria por referencia con el fin de describir y mostrar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que se pueden usar en relación con la presente invención descrita. Las publicaciones descritas a lo largo del texto se proporcionan solamente por su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe considerarse como una admisión de que los autores de la invención no tienen derecho a anteceder dicha descripción en virtud de la invención previa.

Los autores de la invención describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los autores de la invención describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los autores de la invención es describir o reivindicar individualmente cada posible número que puede abarcar razonablemente dicho intervalo, incluyendo puntos finales del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinaciones de subintervalos abarcados en el mismo. Por ejemplo, cuando los autores de la invención describen o reivindican un resto químico que tiene un determinado número de átomos de carbono, la intención de los autores de la invención es describir o reivindicar individualmente cada posible número que puede abarcar dicho intervalo, consistente con la descripción de la presente memoria. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , o en lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, como se usa en la presente memoria, se refiere a un resto que puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre esos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}), y también incluye cualquier combinación de los intervalos entre esos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo de C_2 a C_4 y uno de C_{12} a C_{16}).

De forma similar, se da otro ejemplo representativo para el índice de polidispersidad, M_w/M_n , de un polímero de olefina producido en un aspecto de la invención. Por la descripción de que la relación de M_w/M_n puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 12, los autores de la invención pretenden citar que la relación M_w/M_n puede ser cualquier relación en el intervalo, y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 2, aproximadamente 3, aproximadamente 4, aproximadamente 5, aproximadamente 6, aproximadamente 7, aproximadamente 8, aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, o aproximadamente 12. Además, la relación M_w/M_n puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 (por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 5), y esto incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 2 y aproximadamente 12 (por ejemplo, la relación M_w/M_n puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 10). Igualmente, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria deben interpretarse de una forma similar a estos dos ejemplos.

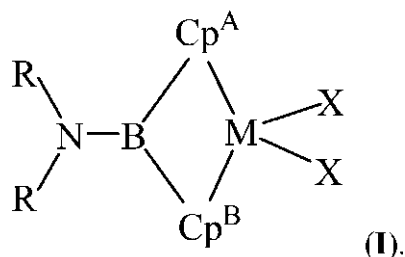
Los autores de la invención se reservan el derecho de poner condiciones o excluir cualquier miembro individual de cualquiera de dichos grupos, incluyendo cualesquiera subintervalos o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que se pueden reivindicar de acuerdo con un intervalo o de cualquier forma similar, si por cualquier razón los autores de la invención eligen reivindicar menos que la medición completa de la descripción, por ejemplo, para tener en cuenta cualquier referencia de la que los autores de la invención pudieran no ser conscientes en el momento de presentación de la solicitud. Además, los autores de la invención se reservan el derecho de poner condiciones o excluir cualquier sustituyente, análogo, compuesto, ligando, estructura individual o grupo de los mismos, o cualquier miembro de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los autores de la invención eligen reivindicar menos que la medición completa de la descripción, por ejemplo, para tener en cuenta cualquier referencia de la que los autores de la invención pudieran no ser conscientes en el momento de presentación de la solicitud.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige en general a nuevas composiciones de catalizadores, métodos para preparar las composiciones de catalizadores, métodos para usar las composiciones de catalizadores para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones de catalizadores, y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a complejos de metalloceno con puente de boro que contienen un sustituyente alqueno, a procedimientos de polimerización usando dichas composiciones de catalizadores, y a los polímeros de olefinas resultantes producidos por los procedimientos de polimerización.

Metalocenos con puente de boro

La presente invención describe nuevos complejos o compuestos metallocenos con puente de boro que contienen un sustituyente alqueno, y métodos para hacer estos complejos o compuestos. En un aspecto de esta invención, el compuesto metalloceno con puente de boro puede tener la fórmula:



Dentro de la fórmula (I), M, Cp^A, Cp^B, cada X, y cada R son independientemente elementos del compuesto metalloceno. Por consiguiente, el compuesto metalloceno que tiene la fórmula (I) se puede describir usando cualquier combinación de M, Cp^A, Cp^B, X, y R descritos en la presente memoria.

Salvo que se especifique de otra forma, la fórmula (I) anterior, cualesquiera otras fórmulas estructurales descritas en la presente memoria y cualquier complejo, compuesto o especie de metalloceno o especie descrita en la presente memoria, no están dibujadas para mostrar la estereoquímica o posición isomérica de los diferentes restos (p. ej., no se pretende que estas fórmulas presenten isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos están contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

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

Cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a H (hidruro), BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbamilinilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbamilinilsililo de C₁ a C₃₆, -OBR¹₂ o -OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆. Está contemplado que cada X puede ser un ligando monoaniónico igual o diferente.

En un aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH₄, un haluro (p. ej., F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbamilinilo de C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₈, o un grupo hidrocarbamilinilsililo de C₁ a C₁₈. Alternativamente, cada X puede ser H, BH₄, un haluro, OBR¹₂ o OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈. En otro aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbamilinilo de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbamilinilsililo de C₁ a C₁₂, OBR¹₂ o OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbamilinilo de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbamilinilsililo de C₁ a C₁₀, OBR¹₂ o OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀. En otro aspecto más, cada X independientemente puede ser H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₈, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbamilinilo de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbamilinilsililo de C₁ a C₈, OBR¹₂ o OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₈.

C₈, un grupo hidrocarbamilamínico de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbamilnilsililo de C₁ a C₈, OBR¹₂ o OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₈. En otro aspecto más, cada X independientemente puede ser un haluro, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₈. Por ejemplo, ambos X pueden ser Cl.

El grupo hidrocarbilo que puede ser un X (uno o ambos) en la fórmula (I) puede ser un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, que incluye, pero no se limita a un grupo alquilo de C₁ a C₃₆, un grupo alquénico de C₂ a C₃₆, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₃₆, un grupo arilo de C₆ a C₃₆, o un grupo aralquilo de C₇ a C₃₆. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₁₈, un grupo alquénico de C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₈, un grupo arilo de C₆ a C₁₈, o un grupo aralquilo de C₇ a C₁₈; alternatively, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₁₂, un grupo alquénico de C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, un grupo arilo de C₆ a C₁₂, o un grupo aralquilo de C₇ a C₁₂; alternatively, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₁₀, un grupo alquénico de C₂ a C₁₀, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₀, un grupo arilo de C₆ a C₁₀, o un grupo aralquilo de C₇ a C₁₀; o alternatively, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₅, un grupo alquénico de C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₅, un grupo arilo de C₆ a C₅, o un grupo aralquilo de C₇ a C₅.

Por consiguiente en algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser un X 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 grupo, o un grupo octadecilo; o alternatively, 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 grupo, o un grupo decilo. En algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo, o un grupo neopentilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopentilo, un grupo terc-butilo, o un grupo neopentilo; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo n-propilo; alternatively, un grupo iso-propilo; alternatively, un grupo terc-butilo; o alternatively, un grupo neopentilo.

Los grupos alquénico adecuados que pueden ser un X 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. Dichos grupos alquénico pueden ser lineales o ramificados, y el doble enlace puede estar situado en cualquier sitio en la cadena. En un aspecto, cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo o un grupo decenilo, mientras que en otro aspecto, cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo. Por ejemplo, un X 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 más, un X puede ser un grupo alquénico terminal, tal como un grupo alquénico terminal de C₃ a C₁₈, un grupo alquénico terminal de C₃ a C₁₂, o un grupo alquénico terminal de C₃ a C₈. Los grupos alquénico terminales ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo bute-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo grupo, un grupo octe-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un grupo dece-9-en-1-ilo, etc.

Cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo cicloalquilo, que incluye, pero no se limita a un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo, o un grupo ciclooctilo sustituido. Por ejemplo, un X en la fórmula (I) puede ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. Además, cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternatively, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternatively, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternatively, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; alternatively, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; alternatively, un grupo ciclopentilo; alternatively, un grupo ciclopentilo sustituido; alternatively, un grupo ciclohexilo; o alternatively, un grupo ciclohexilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden usar para el grupo cicloalquilo sustituido se describen independientemente en la presente memoria y se pueden usar sin limitación para describir más el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser un X en la fórmula (I).

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser un X 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; alternatively, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternatively, un grupo fenilo o grupo un grupo naftilo; alternatively, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternatively, un grupo fenilo; o alternatively, un grupo naftilo. Los sustituyentes que se pueden usar para los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos se describen independientemente en la presente memoria y se pueden usar sin limitación para describir además los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos que pueden ser un X en la fórmula (I).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 3-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, un grupo fenilo 2,6-disustituido, un grupo fenilo 3,5-disustituido, o un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. El otros aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternatively, un grupo fenilo 3-sustituido o un grupo fenilo 3,5-disustituido; alternatively, un grupo fenilo 2-sustituido o un grupo fenilo 4-sustituido; alternatively, un grupo fenilo 2,4-disustituido o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternatively, un grupo fenilo 2-sustituido; alternatively, un grupo fenilo 3-sustituido; alternatively, un grupo fenilo 4-sustituido; alternatively, un grupo fenilo 2,4-disustituido; alternatively, un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternatively, un grupo fenilo 3,5-disustituido; o alternatively, un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. Los sustituyentes que se pueden usar para los grupos fenilo sustituidos específicos se describen independientemente en la presente memoria y se pueden usar sin limitación para describir más estos grupos fenilo sustituidos que pueden ser un X en la fórmula (I).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser un X 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 usar para el grupo aralquilo sustituido se describen independientemente en la presente memoria y se pueden usar sin limitación para describir más el grupo aralquilo sustituido que puede ser un X en la fórmula (I).

En un aspecto, cada sustituyente(s) no hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido, o grupo aralquilo sustituido que puede ser un X en la fórmula (I), puede(n) ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 ; o alternatively, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 . Los grupos hidrocarbilo específicos se describen independientemente en la presente memoria y se pueden usar sin limitación para describir más los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos arilo sustituidos, o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser un X en la fórmula (I). Por ejemplo, el sustituyente del 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 neo-pentilo, y similares. Además, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo toloilo, o un grupo xililo, y similares.

Un grupo hidrocarboxi se usa de forma genérica en la presente memoria para incluir, por ejemplo, grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, -(alquil, aril, o aralquil)-O-(alquilo, arilo o aralquilo), y -O(CO)-(hidrogeno o hidrocarbilo), y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (p. ej., grupos hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} , o C_1 a C_8). Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarboxi que puede ser un X en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi, un grupo neo-pentoxi, un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi, un grupo benzoxi, un grupo acetilacetato (acac), un grupo formiato, un grupo acetato, un grupo estearato, un grupo oleato, un grupo benzoato, y similares. En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser un grupo metoxi; alternatively, un grupo etoxi; alternatively, un grupo n-propoxi; alternatively, un grupo isopropoxi; alternatively, un grupo n-butoxi; alternatively, un grupo sec-butoxi; alternatively, un grupo isobutoxi; alternatively, un grupo terc-butoxi; alternatively, un grupo n-pentoxi; alternatively, un grupo 2-pentoxi; alternatively, un grupo 3-pentoxi; alternatively, un grupo 2-metil-1-butoxi; alternatively, un grupo terc-pentoxi; alternatively, un grupo 3-metil-1-butoxi, alternatively, un grupo 3-metil-2-butoxi; alternatively, un grupo neo-pentoxi; alternatively, un grupo fenoxi; alternatively, un grupo toloxi; alternatively, un grupo xiloxi; alternatively, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternatively, un grupo benzoxi; alternatively, un grupo acetilacetato; alternatively, un grupo formiato; alternatively, un grupo acetato; alternatively, un grupo estearato; alternatively, un grupo oleato; o alternatively, un grupo benzoato.

El término grupo hidrocarbilaminilo se usa de forma genérica en la presente memoria para referirse de forma colectiva, por ejemplo, a grupos alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo, y -(alquil, aril, o aralquil)-N-(alquilo, arilo, o aralquilo), y salvo que se especifique otra cosa, los grupos hidrocarbilaminilo que puede ser un X en la fórmula (I) pueden comprender hasta 36 átomos de carbono (p. ej., grupos hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} , o C_1 a C_8). Por consiguiente, se pretende que hidrocarbilaminilo cubra tanto grupos (mono)hidrocarbilaminilo como dihidrocarbilaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo ($-NHCH_3$), un grupo etilaminilo ($-NHCH_2CH_3$), un grupo n-propilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_3$), un grupo iso-propilaminilo ($-NHCH(CH_3)CH_3$), un grupo n-butilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo t-butilaminilo ($-NHC(CH_3)_3$), un grupo n-pentilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo neo-pentilaminilo ($-NHCH_2C(CH_3)_3$), un grupo fenilaminilo ($-NHC_6H_5$), un grupo toliaminilo ($-NHC_6H_4CH_3$), o un grupo xililaminilo ($-NHC_6H_3(CH_3)_2$); alternatively, un grupo metilaminilo; alternatively, un grupo etilaminilo; alternatively, un grupo propilaminilo; o alternatively, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo ($-N(CH_3)_2$), un grupo dietilaminilo ($-N(CH_2CH_3)_2$), un grupo di-n-propilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-iso-propilaminilo ($-N(CH(CH_3)_2)_2$), un grupo di-n-butilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$),

un grupo di-t-butilaminilo ($-N(C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-n-pentilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-neo-pentilaminilo ($-N(CH_2C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-fenilaminilo ($-N(C_6H_5)_2$), un grupo di-tolilaminilo ($-N(C_6H_4CH_3)_2$), o un grupo di-xililaminilo ($-N(C_6H_3(CH_3)_2)_2$); alternativamente, un grupo dimetilaminilo; alternativamente, un grupo di-etilaminilo; alternativamente, un grupo di-n-propilaminilo; o alternativamente, un grupo di-fenilaminilo.

- 5 De acuerdo con algunos aspectos descritos en la presente memoria, cada X puede ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{24} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_8 . En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (p. ej., un grupo alquilo de C_1 a C_5 , un grupo alquenilo de C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo de C_5 a C_8 , un grupo arilo de C_6 a C_8 , un grupo aralquilo de C_7 a C_8 , etc.). Como se usa en la presente memoria, se pretende que hidrocarbilsililo cubra grupos (mono)hidrocarbilsililo ($-SiH_2R$), dihidrocarbilsililo ($-SiHR_2$), y trihidrocarbilsililo ($-SiR_3$), siendo R un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo de C_3 a C_{36} o de C_3 a C_{18} , tal como, por ejemplo, un grupo trialquilsililo o un grupo trifenilsililo. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser un X en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (p. ej., triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo, y similares.

- Un grupo hidrocarbilsililo se usa en la presente memoria para referirse a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser un X incluyen, pero no se limitan a, $-N(SiMe_3)_2$, $-N(SiEt_3)_2$, y similares. Salvo que se especifique de otra forma, los grupos hidrocarbilsililo que pueden ser un X pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (p. ej., grupos hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} , o C_1 a C_8). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) de los grupos hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (p. ej., un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alquenilo C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , un grupo aralquilo C_7 a C_8 , etc.). Además, se pretende que hidrocarbilsililo cubra grupos $-NH(SiH_2R)$, $-NH(SiHR_2)$, $-NH(SiR_3)$, $-N(SiH_2R)_2$, $-N(SiHR_2)_2$ y $-N(SiR_3)_2$, entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.

- En un aspecto, cada X puede ser independientemente $-OBR_2$ o $-OSO_2R$, en donde R es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , o alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} . El grupo hidrocarbilo en OBR_2 y/o OSO_2R puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo de C_1 a C_{18} , un grupo alquenilo de C_2 a C_{18} , un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{18} , un grupo arilo de C_6 a C_{18} , o un grupo aralquilo de C_7 a C_{18} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{12} , un grupo alquenilo de C_2 a C_{12} , un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , un grupo arilo de C_6 a C_{12} , o un grupo aralquilo de C_7 a C_{12} ; o alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_8 , un grupo alquenilo de C_2 a C_8 , un grupo cicloalquilo de C_5 a C_8 , un grupo arilo de C_6 a C_8 , o un grupo aralquilo de C_7 a C_8 .

- En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro, o un grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarboxi, grupo hidrocarbilsililo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} , mientras que en otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , o un grupo hidrocarboxi, grupo hidrocarbilsililo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} . En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente un haluro; alternativamente, un hidrocarbilo grupo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} . En otro aspecto más, ambos X pueden ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente, BH_4 ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} .

- Cada X independientemente puede ser, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, formiato, acetato, estearato, oleato, benzoato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo, o un hidrocarbilsililo; alternativamente, H, un haluro, metilo, fenilo, o bencilo; alternativamente, un alcoxi, un ariloxi, o acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo, o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbilsililo. En estos y otros aspectos, el alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, y hidrocarbilsililo pueden ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, y hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} , de C_1 a C_{18} , de C_1 a C_{12} , o de C_1 a C_8 .

- Además, cada X puede ser independientemente, en algunos aspectos, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 ; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo, o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo,

dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarbilsililo de C_1 a C_8 ; 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.

- 5 En la fórmula (I), Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B puede ser un grupo fluorenilo. El sustituyente alquenilo puede estar en cualquier posición o posiciones adecuadas en Cp^A que esté de acuerdo con las reglas de valencias químicas. En algunos aspectos, el Cp^A tiene solo un sustituyente, y este sustituyente es el sustituyente alquenilo.

- 10 En un aspecto, el sustituyente alquenilo puede ser un grupo alquenilo de C_2 a C_{18} , es decir, cualquier grupo alquenilo de C_2 a C_{18} descrito en la presente memoria. En otro aspecto, el sustituyente alquenilo 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. En otro aspecto más, el sustituyente alquenilo puede ser un grupo alquenilo lineal o ramificado de C_2 a C_{12} ; alternatively, un grupo alquenilo lineal o ramificado de C_2 a C_8 ; alternatively, un grupo alquenilo lineal de C_3 a C_{12} ; alternatively, un grupo alquenilo lineal de C_2 a C_8 ; alternatively, un grupo alquenilo terminal de C_2 a C_8 ; o alternatively, un grupo alquenilo terminal C_3 a C_6 .

- 15 De acuerdo con aspectos no limitantes de esta invención, Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con solo un sustituyente alquenilo, y Cp^B puede ser un grupo fluorenilo que no contiene ningún sustituyente; o Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo y uno o más de otros sustituyentes, y Cp^B puede ser un grupo fluorenilo que no contiene un sustituyente alquenilo, pero contiene uno o más de otros sustituyentes; o Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo y uno o más de otros sustituyentes, y Cp^B puede ser un grupo fluorenilo que no contiene ningún sustituyente; o Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con solo un sustituyente alquenilo, y Cp^B puede ser un grupo fluorenilo que contiene uno o más sustituyentes.

- 20 En algunos aspectos, Cp^A puede contener un sustituyente (uno o más) además del sustituyente alquenilo, p. ej., H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} . De forma similar, Cp^B puede contener un sustituyente (uno o más), p. ej., H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} . Por lo tanto, cada sustituyente independientemente puede ser H; alternatively, un haluro; alternatively, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarbilo halogenado de C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{12} ; o alternatively, un grupo alquilo de C_1 a C_8 o un grupo alquenilo de C_3 a C_8 . El haluro, grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , y grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o Cp^B en la fórmula (I) pueden ser un haluro, grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , y grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} descritos en la presente memoria (p. ej., como relativos a X en la fórmula (I)). Un sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente, en algunos aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado de C_1 a C_{36} , donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado a menudo puede ser un grupo alquilo halogenado, un grupo alquenilo halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenados representativos y no limitantes incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF_3), y similares.

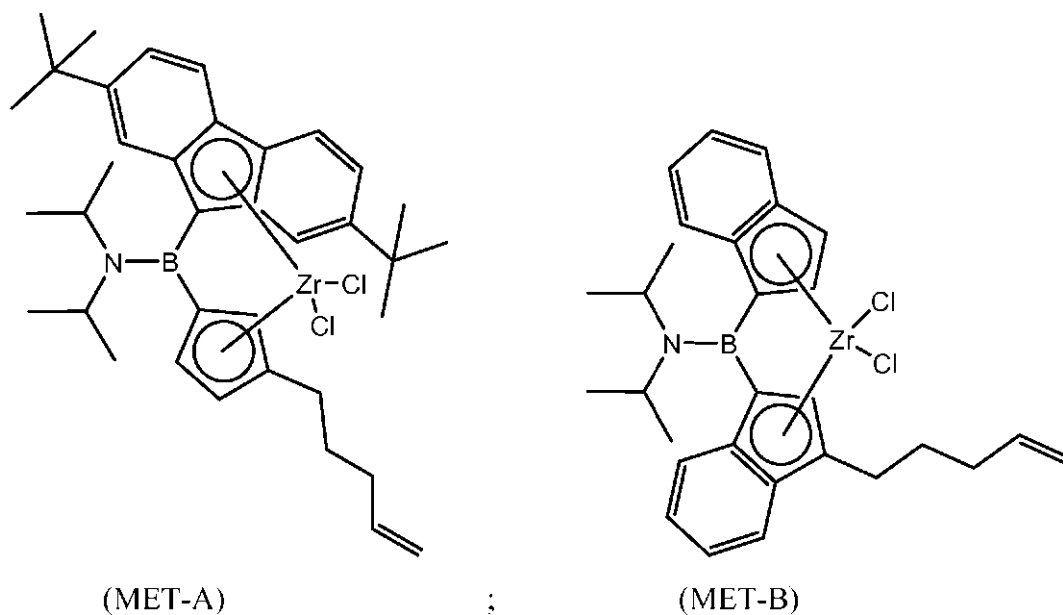
- 40 Como un ejemplo no limitante, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (p. ej., t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo alildimetilsililo o un grupo 1-metilciclohexilo; alternatively, H; alternatively, Cl; alternatively, CF_3 ; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo propilo; alternatively, un grupo butilo; alternatively, un grupo pentilo; alternatively, un grupo hexilo; alternatively, un grupo heptilo; alternatively, un grupo octilo, un grupo nonilo; alternatively, un grupo decilo; alternatively, un grupo etenilo; alternatively, un grupo propenilo; alternatively, un grupo butenilo; alternatively, un grupo pentenilo; alternatively, un grupo hexenilo; alternatively, un grupo heptenilo; alternatively, un grupo octenilo; alternatively, un grupo nonenilo; alternatively, un grupo decenilo; alternatively, un grupo fenilo; alternatively, un grupo tolilo; alternatively, un grupo bencilo; alternatively, un grupo naftilo; alternatively, un grupo trimetilsililo; alternatively, un grupo triisopropilsililo; alternatively, un grupo trifenilsililo; alternatively, un grupo alildimetilsililo grupo; o alternatively, un grupo 1-metilciclohexilo.

- 50 En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ; alternatively, un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_6 (p. ej., un grupo terc-butilo); alternatively, H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (p. ej., t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un

grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo alildimetilsililo, o un grupo 1-metilciclohexilo, y similares; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, o un grupo bencilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo propilo; alternatively, un grupo butilo; o alternatively, un grupo terc-butilo.

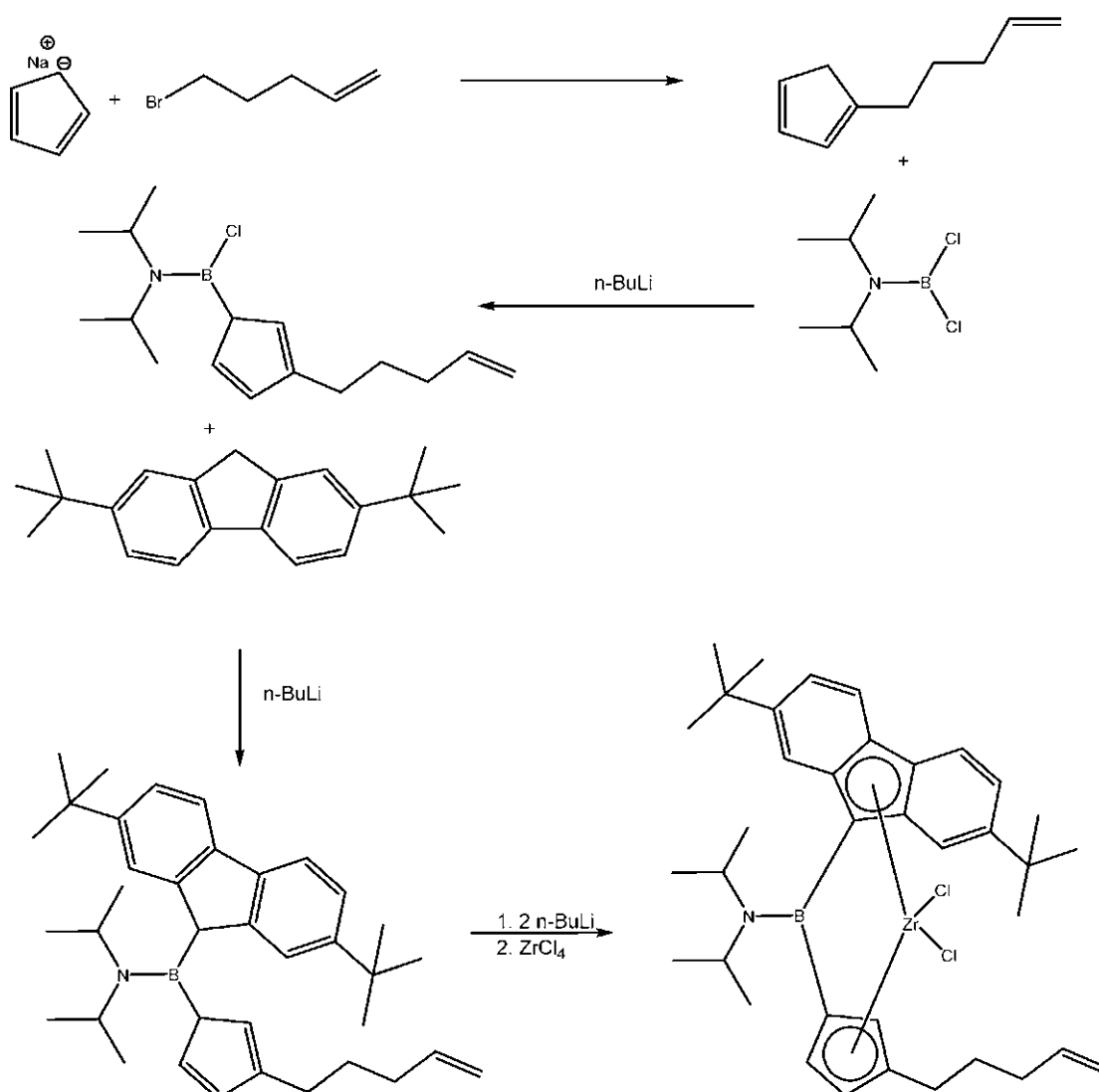
En la fórmula (I), cada R puede ser independientemente H, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} . El grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} y el grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} que pueden ser un R en la fórmula (I) pueden ser cualquier grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} o grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} descritos en la presente memoria (p. ej., como relativo a X en la fórmula (I)). Está contemplado que cada R pueda ser un grupo sustituyente igual o diferente. Por ejemplo, cada R puede ser independientemente H, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} . En algunos aspectos, cada R puede ser independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_6 (p. ej., un grupo isopropilo). En otros aspectos, cada R puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo alildimetilsililo o un grupo 1-metilciclohexilo, y similares.

Los ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos metalocenos con puente de boro con un sustituyente alqueno pueden incluir los siguientes compuestos:

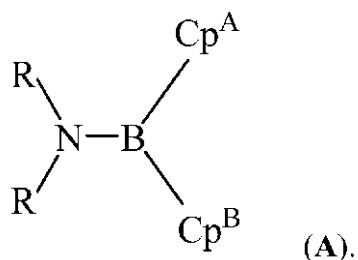


y similares.

Los métodos para hacer complejos metalocenos con puente de boro de la presente invención también están englobados en la presente memoria. Estos complejos metalocenos se pueden sintetizar mediante diferentes procedimientos adecuados, tales como los descritos en el documento WO 00/20462, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad, y los procedimientos proporcionados en la presente memoria. Se proporciona a continuación un esquema de síntesis representativo, en donde el compuesto metaloceno con puente de boro se sintetiza en un procedimiento de múltiples etapas a partir del dicloro(diisopropilamino)borano.

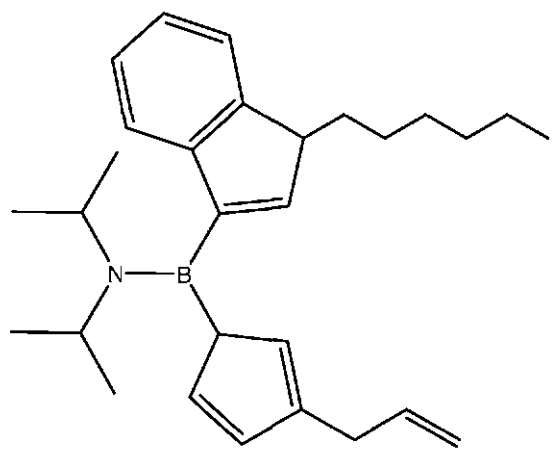
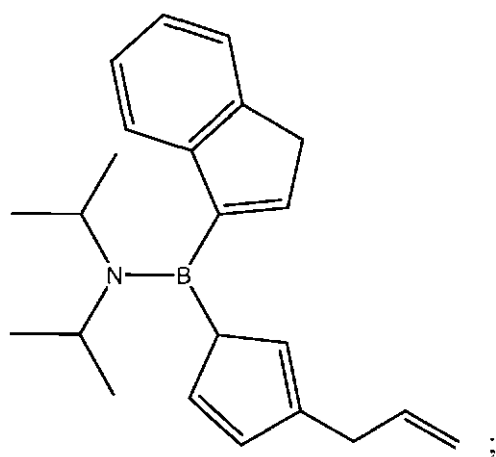
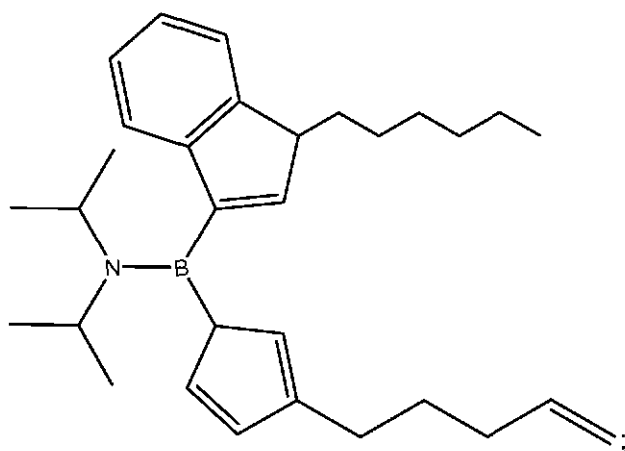
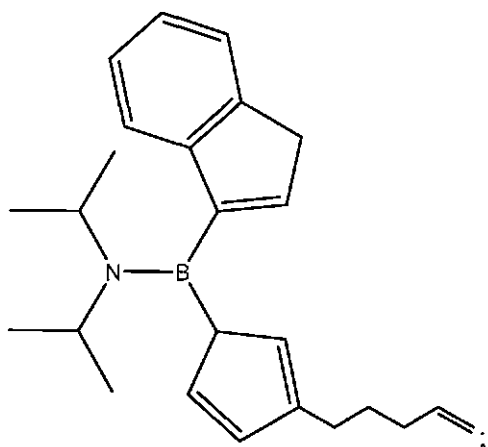


También están englobados en la presente memoria compuestos ligandos, que se pueden usar para formar compuestos metallocenos que tienen la fórmula (I). Dichos compuestos ligandos pueden tener la fórmula:



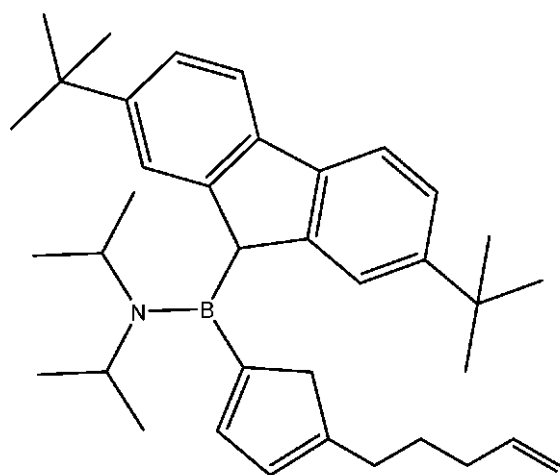
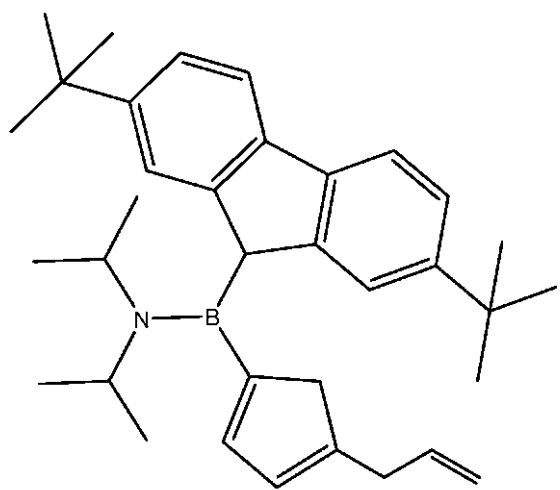
- 5 Las selecciones para Cp^{A} y Cp^{B} , y cada R en la fórmula (A) son las mismas que las descritas en la presente memoria antes para la fórmula (I). Por lo tanto, en la fórmula (A), Cp^{A} puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, Cp^{B} puede ser un grupo fluorenilo, y cada R independientemente puede ser H o cualquier grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} o grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria.

- 10 Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos ligandos con puente de boro de ciclopentadienilo-indenilo (con un sustituyente alquenilo en el grupo ciclopentadienilo) pueden incluir los siguientes compuestos:



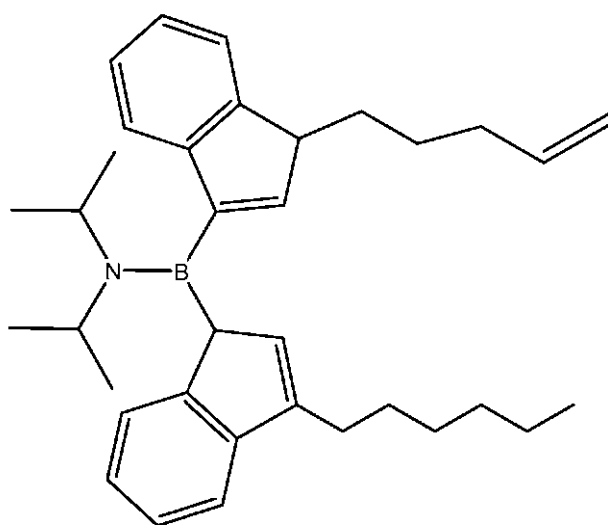
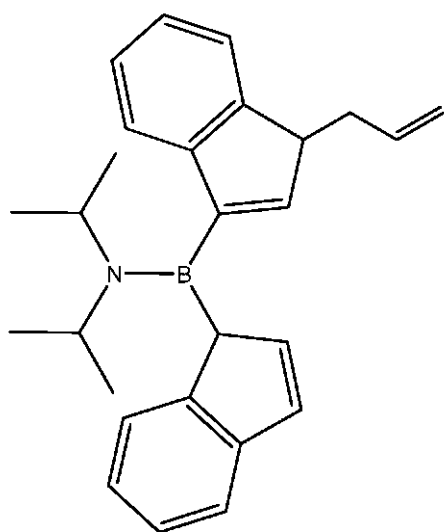
y similares.

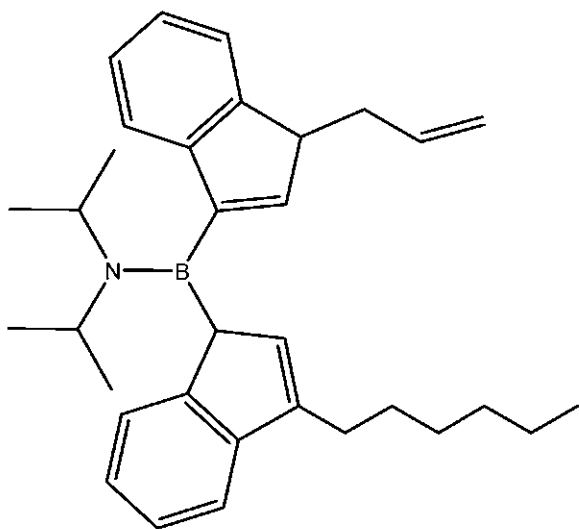
Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos ligandos con puente de boro de ciclopentadienilo-fluorenilo (con un sustituyente alqueno en el grupo ciclopentadienilo) pueden incluir los siguientes compuestos:



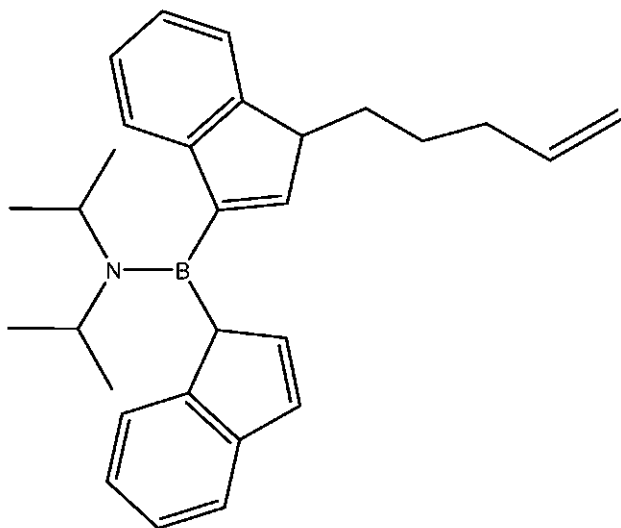
y similares.

Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos ligados con puente de boro de indenilo-indenilo (con un sustituyente alquenilo en el grupo indenilo) pueden incluir los siguientes compuestos:



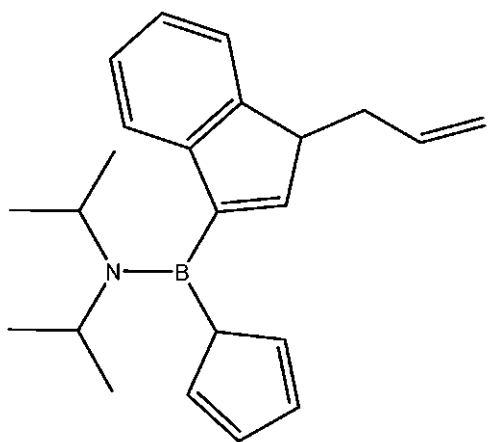


;

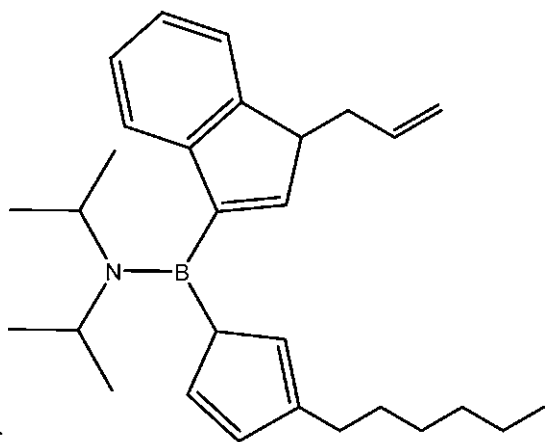


; y similares.

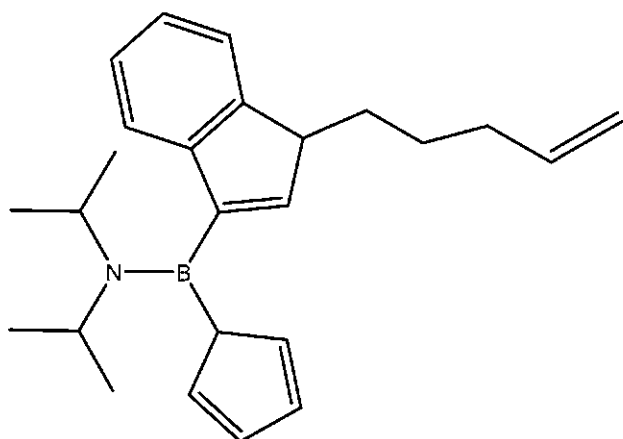
Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos ligandos con puente de boro de ciclopentadienilo-indenilo (con un sustituyente alquenilo en el grupo indenilo) pueden incluir los siguientes compuestos:



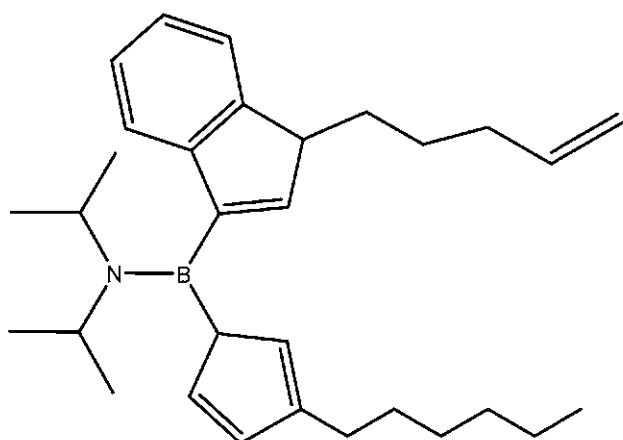
;



;



;



; y similares.

Usando esquemas de síntesis análogos a los proporcionados en la presente memoria, se pueden obtener complejos de ligando y metalloceno con sustituyentes en el nitrógeno distintos de isopropilo, y complejos con grupos ciclopentadienilo y fluorenilo con diferentes sustituyentes alquenilo (y opcionalmente, otros sustituyentes). Además, usando esquemas de síntesis análogos a los proporcionados en la presente memoria, se pueden obtener complejos metallocenos con ligandos monoaniónicos distintos de Cl (p. ej., hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, etc.), y se pueden obtener complejos con diferentes metales de transición.

Soportes-activadores

La presente invención abarca diferentes composiciones de catalizadores que contienen un soporte-activador. En un aspecto, el soporte-activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones. Alternativamente, en otro aspecto, el activador soporte puede comprender un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones, conteniendo el óxido sólido un ion metálico ácido de Lewis. Los ejemplos no limitantes de soportes-activadores se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. nº 7.294.599, 7.601.665, 7.884.163, y 8.309.485, 8.623.973 y 8.703.886.

El óxido sólido puede abarcar materiales óxidos tales como alúmina, "óxidos mixtos" de los mismos tales como sílice-alúmina, recubrimientos de un óxido sobre otro, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser de una o múltiples fases químicas con más de un metal combinado con oxígeno para formar el óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar para formar un soporte-activador, sea solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a sílice-alúmina, sílice-óxido de titanio, sílice-óxido de circonio, alúmina-óxido de titanio, alúmina-óxido de circonio, aluminato de cinc, alúmina-trióxido de diboro, sílice-trióxido de diboro, aluminofosfato-sílice, óxido de titanio-óxido de circonio, y similares. El óxido sólido usado en la presente memoria también puede abarcar materiales óxidos tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la patente de EE.UU. nº 7.884.163.

Por consiguiente, en un aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, óxido de titanio, sílice-óxido de titanio, óxido de circonio, sílice-óxido de circonio, óxido de magnesio, trióxido de diboro, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, óxido de titanio, sílice-óxido de titanio, óxido de circonio, sílice-óxido de circonio, óxido de magnesio, trióxido de diboro, u óxido de

cinc, así como cualquier óxido mixto de los mismos o cualquier mezcla de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, trióxido de diboro, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, sílice-óxido de titanio, sílice-óxido de circonio, alúmina-trióxido de diboro, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, o cualquier mezcla de los mismos; alternativamente, alúmina; alternativamente, sílice-alúmina; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice.

Los materiales de óxido sólido de sílice-alúmina o alúmina recubierta con sílice que se pueden usar pueden tener un contenido de sílice de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. En un aspecto, el contenido de sílice de estos óxidos sólidos puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 80%, o de aproximadamente 20% a aproximadamente 70%, de sílice en peso. En otro aspecto, dichos materiales pueden tener contenidos de sílice en el intervalo de aproximadamente 15% a aproximadamente 60%, o de aproximadamente 25% a aproximadamente 50%, de sílice en peso. Los óxidos sólidos contemplados en la presente memoria pueden tener cualquier superficie específica, volumen de poros y tamaño de partículas adecuados, como reconocerán los expertos en la técnica.

El componente atractor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido tras el tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión atractor de electrones). De acuerdo con un aspecto, el componente atractor de electrones puede ser un anión atractor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones atractores de electrones pueden incluir, pero no se limitan a sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfotungstato, tungstato, molibdato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden usar otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuente para estos aniones atractores de electrones. Está contemplado que el anión atractor de 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 proporcionados en la presente memoria. En otros aspectos, el anión atractor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, y similares, o combinaciones de los mismos. Todavía en otros aspectos, el anión atractor de electrones puede comprender fluoruro y/o sulfato.

El soporte-activador en general puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso del anión atractor de electrones, basado en el peso del soporte-activador. En aspectos particulares proporcionados en la presente memoria, el soporte-activador puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15% en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 15% en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 12% en peso, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso, del anión atractor de electrones, basado en el peso total del soporte-activador.

En un aspecto, el soporte-activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-óxido de circonio fluorada, sílice-óxido de circonio clorada, sílice-óxido de circonio bromada, sílice-óxido de circonio sulfatada, sílice-óxido de titanio fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, así como cualquier mezcla o combinación de los mismos. En otro aspecto, el soporte-activador usado en los sistemas de catalizadores descritos en la presente memoria pueden ser o puede comprender un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado, ejemplos no limitantes de los cuales pueden incluir alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-óxido de circonio fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, y similares, así como combinaciones de los mismos. En otro aspecto más, el soporte-activador puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-óxido de circonio fluorada; alternativamente, sílice-óxido de circonio clorada; alternativamente, alúmina recubierta con sílice sulfatada; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice fluorada.

Se pueden usar diferentes procedimientos para formar activadores-soportes útiles en la presente invención. Los métodos de poner en contacto el óxido sólido con el componente atractor de electrones, los componentes atractores de electrones adecuados y las cantidades que se añade, la impregnación con metales o iones metálicos (p. ej., cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de los mismos), y los diferentes procedimientos de calcinación y condiciones, se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. nº 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274, 6.750.302, 7.294.599, 7.601.665, 7.884.163, y 8.309.485. Otros procesos y procedimientos adecuados para preparar activadores-soportes (p. ej., óxidos sólidos fluorados, óxidos sólidos sulfatados, etc.) son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Cocatalizadores

En algunos aspectos dirigidos a composiciones de catalizadores que contienen un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, ejemplos de los cuales incluyen compuestos de hidrocarbilo-metal, ejemplos de los cuales incluyen compuestos de hidrocarbilo-metal no haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilo-metal, compuestos de alquil-metal no haluros, compuestos de haluro de alquil-metal, etc. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo-metal puede ser un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13, o 14; alternativamente, un metal del grupo 13 o 14; o alternativamente, un metal del grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo-metal (hidrocarbilo-metal no haluro o haluro de hidrocarbilo-metal) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, cinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio; o alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo-metal o alquil-metal, con o sin el haluro, puede comprender un hidrocarbilo o alquil-litio, un hidrocarbilo o alquil-magnesio, un hidrocarbilo o alquil-boro, un hidrocarbilo o alquil-cinc, o un hidrocarbilo o alquil-aluminio.

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

Los ejemplos no limitantes específicos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de disobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos representativos y no limitantes de aluminóxanos incluyen metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butil-aluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos representativos y no limitantes de compuestos de organoboro/organoborato incluyen N,N-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, 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, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos.

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

potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Los compuestos de organocinc de ejemplo que se pueden usar como cocatalizadores pueden incluir, pero no se limitan a dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsilil)cinc, di(trietilsilil)cinc, di(triisopropilsilil)cinc, di(trifenilsilil)cinc, di(alildimetilsilil)cinc, di(trimetilsililmetil)cinc, y similares, o combinaciones de los mismos.

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

De la misma forma, los compuestos de organolitio de ejemplo pueden incluir, pero no se limitan a metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio (p. ej., t-butil-litio), neopentil-litio, trimetilsililmetil-litio, fenil-litio, tolil-litio, xilil-litio, bencil-litio, (dimetilfenil)metil-litio, alil-litio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Los cocatalizadores que se pueden usar en las composiciones de catalizadores de esta invención, no se limitan a los cocatalizadores descritos antes. Otros cocatalizadores adecuados son bien conocidos para los expertos en la técnica, e incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes de EE.UU. nº 3.242.099, 4.794.096, 4.808.561, 5.576.259, 5.807.938, 5.919.983, 7.294.599, 7.601.665, 7.884.163, 8.114.946, y 8.309.485, que se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Monómeros olefinas

Los reaccionantes insaturados que se pueden usar con las composiciones de catalizadores y procedimientos de polimerización de esta invención incluyen típicamente compuestos de olefinas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización que usan una sola olefina tal como etileno o propileno, así como copolimerización, terpolimerización, etc., reacciones que usan un monómero olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes, en general pueden contener una cantidad mayoritaria 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 se pueden copolimerizar con etileno a menudo pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

Se pueden usar olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas, en esta invención. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con las composiciones de catalizadores 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 se pueden polimerizar como se describe en la presente memoria. También se puede usar estireno como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una alfa-olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una olefina C_2-C_{10} ; alternatively, una alfa-olefina C_2-C_{10} ; alternatively, el monómero olefina puede comprender etileno; o alternatively, el monómero olefina puede comprender propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternatively, un terpolímero), el monómero olefina y el comonómero olefina pueden comprender independientemente, por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20} . En algunos aspectos, el monómero olefina puede comprender etileno o propileno, que copolimeriza con al menos un comonómero (p. ej., una alfa-olefina C_2-C_{20} , una alfa-olefina C_3-C_{20} , etc.) De acuerdo con un aspecto de esta invención, el monómero olefina usado en el procedimiento de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, los 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. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el monómero olefina puede comprender etileno, y el comonómero puede comprender una alfa-olefina C_3-C_{10} ; alternatively, el comonómero puede comprender 1-

buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos; alternatively, el comonomero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; alternatively, el comonomero puede comprender 1-buteno; alternatively, el comonomero puede comprender 1-hexeno; o alternatively, el comonomero puede comprender 1-octeno.

- 5 En general, la cantidad de comonomero introducida en un sistema de reactor de polimerización para producir un copolímero puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonomero introducida en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso del comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero.
- 10 otro aspecto más, la cantidad de comonomero introducida en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso del comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero. En otro aspecto más, la cantidad de comonomero introducida en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 por ciento en peso del comonomero basado en el peso total del monómero y comonomero.
- 15 Sin querer estar limitados por esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reaccionantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de polimerización. Por lo tanto, no se espera que la o las partes de la olefina ramificadas y/o cíclicas algo alejadas del doble enlace carbono-carbono impedirían la reacción de la forma en la que lo harían los sustituyentes de la misma olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono.
- 20 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reaccionante puede ser etileno (o propileno), de modo que la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que implica solo etileno (o propileno), o una copolimerización con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida. Además, las composiciones de catalizadores de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos diolefinas que incluyen, pero no se limitan a 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.
- 25 Composiciones de catalizadores
- En algunos aspectos, la presente invención usa composiciones de catalizadores que contienen un compuesto metalloceno de ciclopentadienilo-fluorenilo con puente de boro y un activador (uno o más de uno). Estas composiciones de catalizadores se pueden usar para producir poliolefinas, homopolímeros, copolímero y similares, para una variedad de aplicaciones de uso final. Los compuestos metallocenos con puente de boro se describen en lo sucesivo. En aspectos de la presente invención, está contemplado que la composición de catalizadores puede
- 30 contener más de un compuesto metalloceno con puente de boro. Además, se pueden usar compuestos catalíticos adicionales, distintos de los especificados como compuestos metallocenos con puente de boro, en las composiciones de catalizadores y/o los procedimientos de polimerización, con la condición de que el compuesto catalítico no disminuya las ventajas descritas en la presente memoria. Además, también se puede usar más de un activador.
- 35 En general, las composiciones de catalizadores de la presente invención comprenden un compuesto metalloceno con puente de boro que tiene la fórmula (I) y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un soporte-activador (p. ej., un soporte-activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones). Los soportes-activadores útiles en la presente invención se han descrito antes. Opcionalmente, dichas composiciones de catalizadores pueden comprender además uno o más de un compuesto o
- 40 compuestos cocatalizadores (los cocatalizadores adecuados, tales como compuestos de organoaluminio, también se han descrito antes). Por lo tanto, una composición de catalizador de esta invención puede comprender un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte-activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada,
- 45 sílice-alúmina sulfatada, sílice-óxido de circonio fluorada, sílice-óxido de circonio clorada, sílice-óxido de circonio bromada, sílice-óxido de circonio sulfatada, sílice-óxido de titanio fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternatively, un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.
- 50 Por consiguiente, una composición de catalizadores de acuerdo con los aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto metalloceno con puente de boro; alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).
- 55 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoaluminio, en donde la composición de catalizador está sustancialmente exenta de compuestos de aluminóxano, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/o otros materiales similares; alternatively, sustancialmente exenta de aluminóxanos; alternatively, sustancialmente exenta de compuestos de organoboro u organoborato; o
- 60 alternatively, sustancialmente exenta de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición de

catalizador tiene actividad catalítica, como se describe más adelante, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede consistir esencialmente en un compuesto metaloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoaluminio, en donde no hay presentes otros materiales en la composición de catalizador que aumenten/disminuyan la actividad de la composición de catalizador en más de aproximadamente 10% de la actividad del catalizador de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, se pueden usar estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende un compuesto metaloceno con puente de boro y un soporte-activador, puede comprender además un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. Puede estar presente más de un cocatalizador en la composición de catalizador.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición de catalizador que no requiere un soporte-activador. Dicha composición de catalizador puede comprender un compuesto metaloceno con puente de boro y un activador, en donde el activador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos; alternativamente, un compuesto de aluminóxano; alternativamente, un compuesto de organoboro u organoborato; o alternativamente, un compuesto iónico ionizante.

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición de catalizador es una composición de catalizador que comprende un activador (uno o más de uno) y solo un compuesto metaloceno con puente de boro que tiene la fórmula (I). En estos y otros aspectos, la composición de catalizador puede comprender un activador (p. ej., un soporte-activador) que comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones), solo un compuesto metaloceno con puente de boro, y un cocatalizador (uno o más de uno), tal como un compuesto de organoaluminio.

Esta invención abarca además métodos para hacer estas composiciones de catalizadores, tales como, por ejemplo, poner en contacto los respectivos componentes del catalizador en cualquier orden o secuencia. En un aspecto, la composición de catalizador se puede producir por un procedimiento que comprende poner en contacto el compuesto de metaloceno y el activador, mientras que en otro aspecto, la composición de catalizador se puede producir por un procedimiento que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el compuesto metaloceno, el activador y el cocatalizador.

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

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso del compuesto metaloceno al soporte-activador puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se usa más de un compuesto metaloceno y/o más de un soporte-activador, esta relación se basa en los pesos totales de los respectivos componentes. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. En otro aspecto más, la relación en peso del compuesto metaloceno al soporte-activador puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Las composiciones de catalizadores de la presente invención en general tienen una actividad de catalizador mayor de 100.000 gramos de polímero de etileno (homopolímero o copolímero, según requiera el contexto) por gramo de compuesto metaloceno con puente de boro por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad del catalizador puede ser mayor de aproximadamente 200.000, mayor de aproximadamente 250.000, o mayor de aproximadamente 500.000 g/g/h. En otro aspecto más, las composiciones de catalizadores de esta invención se pueden caracterizar por tener una actividad de catalizador de homopolímero (o actividad de catalizador de copolímero) mayor de aproximadamente 1.000.000, mayor de aproximadamente 1.500.000, o mayor de aproximadamente 2.000.000 g/g/h, y a menudo puede estar en el intervalo de 3.000.000-4.000.000 g/g/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 80°C y una presión del reactor de aproximadamente 2,7 MPa (390 psig). Adicionalmente, en algunos aspectos, el activador puede comprender un soporte-activador, tal como alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada o alúmina recubierta con sílice fluorada, aunque no limitado a los mismos.

Procedimientos de polimerización

Las composiciones de catalizadores de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Uno de dichos procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador de la presente invención puede comprender poner en contacto la

- 5 composición de catalizador con un monómero olefina y opcionalmente un comonómero olefina (uno o más) en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador puede comprender un compuesto metalloceno con puente de boro, un activador y un cocatalizador opcional. Los compuestos metallocenos con puente de boro, activadores y cocatalizadores se describen en la presente memoria.
- 10 De acuerdo con un aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede usar una composición de catalizador que comprende un compuesto metalloceno con puente de boro que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el activador comprende un soporte-activador. La composición de catalizador, opcionalmente, puede comprender además uno o más compuestos de organoaluminio (u otros cocatalizadores adecuados). Por lo tanto,
- 15 un procedimiento para la polimerización de olefinas en presencia de una composición de catalizador puede usar una composición de catalizador que comprende un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el soporte-activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-
- 20 alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-óxido de circonio fluorada, sílice-óxido de circonio clorada, sílice-óxido de circonio bromada, sílice-óxido de circonio sulfatada, sílice-óxido de titanio fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternatively, un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. 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,
- 25 cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede usar una composición de catalizador que comprende un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un cocatalizador opcional, en donde el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc,

- 30 compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. Por lo tanto, aspectos de esta invención se dirigen a un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador, comprendiendo los procedimientos poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefina y opcionalmente un comonómero olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, y la composición de catalizador puede comprender un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de aluminóxano; alternatively, un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoboro u organoborato; alternatively, un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto iónico ionizante; alternatively, un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoaluminio; alternatively, un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoaluminio, y un compuesto de organocinc; alternatively, un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador, y un compuesto de organomagnesio; o alternatively, un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador, y un compuesto de organolitio. Además, se puede usar más de un cocatalizador, p. ej., un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoaluminio y un compuesto iónico ionizante, etc.
- 45 De acuerdo con otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede usar una composición de catalizador que comprende solo un compuesto metalloceno con puente de boro, un soporte-activador y un compuesto de organoaluminio.

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, el procedimiento de polimerización puede usar una composición de catalizador que comprende un compuesto metalloceno con puente de boro y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos; alternatively, un compuesto de aluminóxano; alternatively, un compuesto de organoboro u organoborato; o alternatively, un compuesto iónico ionizante.

- 50 Las composiciones de catalizadores de la presente invención están dirigidas a cualquier método de polimerización de olefinas usando diferentes tipos de reactores y sistemas de reactores de polimerización. El sistema de reactor de polimerización puede incluir cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros y comonómeros olefinas (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diferentes tipos de reactores incluyen los que se pueden denominar un reactor de carga discontinua, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos. Se usan condiciones de polimerización adecuadas para los diferentes tipos de reactores. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales de etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales y horizontales. Los reactores de alta
- 60

presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos pueden usar la descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo (p. ej., un solo reactor, doble reactor, más de dos reactores). La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectado por un dispositivo de transferencia que hace posible la transferencia de los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación del otro o los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a múltiples reactores de bucles, múltiples reactores de fase gaseosa, una combinación de reactores de bucles y de fase gaseosa, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con bucles y/o fase gaseosa. Los múltiples reactores pueden trabajar en serie, en paralelo o ambos. Por consiguiente, la presente invención abarca sistemas de reactores de polimerización que comprenden un solo reactor, que comprenden dos reactores, y que comprenden más de dos reactores. El sistema del reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, en algunos aspectos de esta invención, así como sus combinaciones de múltiples reactores.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema del reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucles que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y comonómero se pueden alimentar de forma continua a un reactor de bucles donde se produce la polimerización. En general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede evaporar instantáneamente para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar diferentes tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a la evaporación instantánea que incluye cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón, o separación por centrifugación.

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

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan al monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de polimerización. Los 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 bucles se pueden producir en condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero propileno descrita en la patente de EE.UU. n° 5.455.314.

De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, el sistema del reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden usar una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros en circulación continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado se puede extraer del lecho fluidizado y reciclar de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se puede extraer del reactor y se puede añadir monómero nuevo o de nueva aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de olefinas en fase gaseosa de múltiples etapas, en el que las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Se describe un tipo de este reactor de fase gaseosa en las patentes de EE.UU. n° 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

De acuerdo con otro aspecto más 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 monómero de nueva aportación, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se pueden entremezclar para la polimerización. Se pueden usar calor y presión de forma adecuada para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, el sistema del reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero (y comonómero, si se usa) se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada y otros medios. Se puede usar un vehículo que comprende

un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero/comonómero se puede llevar a la fase de vapor para poner en contacto con el producto de reacción catalítico, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en el medio de reacción. Se puede usar agitación para obtener mejor control de la temperatura y mantener las mezclas de polimerización uniformes por toda la zona de polimerización. Se usan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

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

Las condiciones de polimerización que se controlan para la eficacia y para proporcionar las propiedades del polímero deseadas pueden incluir la temperatura, presión y las concentraciones de diferentes reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, peso molecular del polímero y distribución de pesos moleculares. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C, dependiendo del tipo de reactor(es) de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización en general puede estar en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 95°C. Varias condiciones de polimerización se pueden mantener sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular de polímero de olefina.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el reactor y el tipo de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucles típicamente es menos de 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa normalmente es de aproximadamente 1,4 MPa a 3,4 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclaves en general se lleva a cabo de aproximadamente 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden trabajar en una región subcrítica que se produce en general a temperaturas y presiones mayores. El trabajo por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Aspectos de esta invención se dirigen a procedimientos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefina y, opcionalmente, un comonómero olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina (p. ej., homopolímero de etileno, copolímero de etileno, etc.) producido por el procedimiento puede tener cualquiera de las propiedades de polímeros descritas en la presente memoria, por ejemplo, una densidad de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96 g/cm³, y/o menos de aproximadamente 0,005 LCB por 1000 átomos de carbono totales, y/o una relación de Mw/Mn de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, y/o una relación de Mz/Mw de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5, y/o una distribución de comonómeros sustancialmente plana o convencional.

Aspectos de esta invención también se dirigen a procedimientos de polimerización de olefinas llevados a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Un procedimiento de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefina y opcionalmente un comonómero olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador puede comprender un metaloceno con puente de boro, un activador y un cocatalizador opcional, y en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido (no se añade hidrógeno al sistema del reactor de polimerización). Como reconocerá un experto en la técnica, el hidrógeno se puede generar in situ mediante composiciones de catalizadores metalocenos en diferentes procedimientos de polimerización de olefinas y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición de catalizador específica y el compuesto metaloceno usado, el tipo de procedimiento de polimerización usado, las condiciones de polimerización usadas, etc.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una determinada cantidad de hidrógeno añadido. Por consiguiente, un procedimiento de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefina y opcionalmente un comonómero olefina en un sistema de reactor de polimerización y en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un metaloceno con puente de boro, un activador y un cocatalizador opcional, y en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido (se añade hidrógeno al sistema del reactor de polimerización). Por ejemplo, la relación de hidrógeno al monómero olefina en el procedimiento de polimerización se puede controlar, a menudo por la relación de alimentación de hidrógeno al monómero de olefina que entra en el reactor. La relación de hidrógeno a monómero olefina añadida en el procedimiento se puede controlar a una relación

en peso que está en el intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm, o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

En un aspecto particular e inesperado, la relación Mw/Mn del polímero de olefina producido por el procedimiento, puede aumentar al aumentar la cantidad de hidrógeno añadida al sistema del reactor de polimerización. Por ejemplo, la relación Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento en ausencia de hidrógeno añadido (cero hidrógeno añadido, relación molar de H₂:monómero olefina igual a cero) puede ser menor que la relación Mw/Mn de un polímero producido por el procedimiento en presencia de hidrógeno con una relación molar de H₂:monómero olefina de 0,1:1, en las mismas condiciones de polimerización. En un aspecto, la relación Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento en presencia de hidrógeno con una relación molar de H₂:monómero olefina igual a 0,1:1 puede ser menor que la relación Mw/Mn de un polímero producido por el procedimiento en presencia de hidrógeno con una relación molar de H₂:monómero olefina de 0,25:1, en las mismas condiciones de polimerización. Las mismas condiciones de polimerización significa que todos los componentes usados para preparar los sistemas de catalizadores se mantienen constantes (p. ej., la misma cantidad/tipo de compuesto metaloceno, la misma cantidad/tipo de cocatalizador, la misma cantidad/tipo de activador, tal como alúmina recubierta de sílice fluorada, etc.) y todas las condiciones de polimerización se mantienen constantes (p. ej., la misma temperatura de polimerización, la misma presión, etc.). Por lo tanto, la única diferencia es la cantidad de hidrógeno presente durante la polimerización.

En algunos aspectos de esta invención, la alimentación o relación de reaccionantes de hidrógeno a monómero olefina se puede mantener sustancialmente constante durante la operación de polimerización para un grado de polimerización particular. Es decir, la relación de hidrógeno:monómero olefina se puede seleccionar a una relación particular dentro del intervalo de aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm o similar, y mantener en una relación dentro de aproximadamente +/- 25% durante la operación de polimerización. Por ejemplo, si la relación objetivo es 100 ppm, entonces mantener la relación de hidrógeno:monómero olefina sustancialmente constante implicaría 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 lo largo de la operación de polimerización para un grado de polimerización particular.

Sin embargo, en otros aspectos, está contemplado que el monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno se pueden añadir periódicamente al reactor, por ejemplo, de una forma similar a la usada en la patente de EE.UU. nº 5.739.220 y publicación de patente de EE.UU. nº 2004/0059070.

La concentración de los reaccionantes que entran en el sistema del reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina polimérica y el método de formación del producto determinarán en último lugar las propiedades y características del polímero deseado. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en estado fundido, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fisuras, ramificaciones de cadena larga y mediciones reológicas.

Esta invención también se dirige 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 de acuerdo con esta invención.

Polímeros y artículos

Los polímeros de olefinas englobados en la presente memoria pueden incluir cualquier polímero producido a partir de cualquier monómero olefina y comonómero(s) opcional(es) descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polímero de olefina puede comprender un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno (p. ej., etileno/ α -olefina etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno, un terpolímero de etileno, un terpolímero de propileno, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos. En un aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexano o un copolímero de etileno/1-octeno, mientras que en otro aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero de etileno, sus propiedades se pueden caracterizar por diferentes técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de poliolefinas. Se pueden formar artículos de fabricación a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros de olefinas (p. ej., polímeros de etileno) de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan más adelante.

Las densidades de los polímeros basados en etileno producidos usando los sistemas de catalizadores y procedimientos descritos en la presente memoria, a menudo son mayores o iguales a aproximadamente 0,89 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero de etileno puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,89 a aproximadamente 0,96 g/cm³. En otro aspecto más, la densidad puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,96 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,91 a

aproximadamente 0,96 g/cm³, de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 0,95 g/cm³, o de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,94 g/cm³.

Los polímeros de etileno, tales como homopolímeros, copolímeros, etc., de acuerdo con diferentes aspectos de la presente invención, en general tienen una relación Mw/Mn o índice de polidispersidad en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 12. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5,5. En otros aspectos, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 6, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 3,8. Adicional o alternativamente, la relación Mz/Mw del polímero puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3, de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 4,5, de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,8.

En general, los polímeros producidos en los aspectos de la presente invención tienen niveles bajos de ramificaciones de cadena larga, típicamente menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, y más a menudo, menos de aproximadamente 0,008 LCB por 1000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono totales puede ser menor de aproximadamente 0,005, o menor de aproximadamente 0,003 LCB por 1000 átomos de carbono totales. Además, el polímero de olefina puede tener menos de aproximadamente 0,002 LCB por 1000 átomos de carbono totales en aspectos particulares de la invención.

Los copolímeros de etileno, por ejemplo, producidos usando los procedimientos de polimerización y sistemas de catalizadores descritos en lo que antecede, en algunos aspectos, pueden tener una distribución de comonómeros convencional, en general, los componentes de menor peso molecular del polímero tienen mayor incorporación de comonómeros que los componentes de mayor peso molecular. Típicamente, disminuye la incorporación de comonómero con el aumento del peso molecular. En un aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB, por sus siglas en inglés *short chain branches*) por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mn que en Mw. En otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mn que en Mz.

En otros aspectos más, los copolímeros de etileno producidos usando los procedimientos de polimerización y sistemas de catalizadores descritos en lo que antecede, pueden tener una distribución de comonómeros sustancialmente plana. Por ejemplo, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en Mn puede estar dentro de +/- 10-15% del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en Mw. Adicional o alternativamente, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en Mw puede estar dentro de +/- 10-15% del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en Mz.

Los polímeros de etileno, sean homopolímeros, copolímeros, etc., se pueden conformar en diferentes artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a una película para agricultura, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente de envasado de alimentos, un artículo de servicio de alimentos, un depósito de combustible, una geomembrana, un contenedor para el hogar, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete, y similares. Se pueden usar diferentes procedimientos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformado, y similares. Adicionalmente, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros con el fin de proporcionar un procesamiento del polímero o características del producto de uso final beneficiosas. Dichos procedimientos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, Mid-November 1995 Issue, Vol. 72, No. 12; y *Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992.

Los autores de la invención también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefina y un comonómero olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema del reactor de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador puede comprender un metaloceno con puente de boro, un activador (p. ej., un soporte-activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones) y un cocatalizador opcional (p. ej., un compuesto de organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de formación puede comprender la mezcla, procesamiento del fundido, extrusión, moldeo o termoformado, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

Ejemplos

La invención se ilustra más mediante los siguientes ejemplos, que no debe considerarse de ninguna forma que imponen limitaciones al alcance de esta invención. La lectura de la descripción de la presente memoria puede

sugerir al experto en la técnica varios de otros aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos, sin salirse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

El índice de fluidez (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos. El índice de fluidez de carga alta (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con la norma ASTM D1505 y ASTM D4703.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas de GPC HMW-6E Styragel (Waters, MA) operando a 145°C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 2,6-di-t-butil-4-metilfenol 0,5 g/l (BHT) se ajustó a 1 ml/min, y las concentraciones de soluciones de polímero estaban en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de muestras se llevó a cabo a 150°C nominalmente durante 4 h con agitación ocasional y suave, antes de transferir las soluciones a los viales de muestra para inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 200 µl. Se usó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares usando resina de polietileno HDPE de la Chevron Phillips Chemicals Company, MARLEX® BHB5003, como el patrón ancho. La tabla integral del patrón ancho se predeterminó en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular medio numérico, Mw es el peso molecular medio ponderado, y Mz es el peso molecular promedio z.

Las caracterizaciones reológicas en estado fundido se llevaron a cabo como sigue. Se llevaron a cabo mediciones de cizalladura oscilatoria de alargamiento pequeño (10%) en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. usando geometría de placas paralelas. Todos los ensayos reológicos se hicieron a 190°C. Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*(\omega)|$ frente frecuencia (ω) se ajustaron a la curva usando el modelo empírico modificado de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizalladura cero - η_0 , tiempo de relajación viscoso característico - τ_η , y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como sigue:

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

en donde:

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizalladura compleja;

η_0 = viscosidad de cizalladura cero;

τ_η = tiempo de relajación viscosa (Tau(η));

a = parámetro de "amplitud" (parámetro CY-a);

n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada en 2/11; y

ω = frecuencia angular de la deformación de cizalladura oscilante.

Los detalles del significado y de la interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

Las ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales se calcularon usando el método de Janzen y Colby (*J. Mol. Struct.*, 485/486, 569-584 (1999)), a partir de los valores de viscosidad de cizalladura cero, η_0 (determinados a partir del modelo de Carreau-Yasuda), y los valores medidos de Mw obtenidos usando un detector de dispersión de luz multiangular Dawn EOS (Wyatt). Véase también, la patente de EE.UU. nº 8.114.946; J. Phys. Chem. 1980, 84, 649; y Y. Yu, D. C. Rohlfling, G. R Hawley, y P. J. DesLauriers, *Polymer Preprint*, 44, 50, (2003).

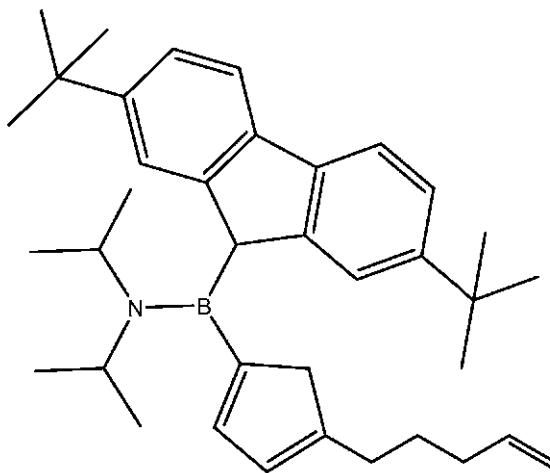
El contenido de ramificaciones de cadena corta (SCB) y la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) a lo largo de la distribución de pesos moleculares se determinaron por un sistema de GPC con detector IR5 (IR5-GPC), en donde el sistema de GPC era un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas Styragel HMW-6E (Waters, MA) para la separación de polímeros. Se conectó un detector IR5 MCT (IR5) (Polymer Char, España) a las columnas de GPC mediante un tubo de transferencia caliente. Los datos cromatográficos se obtuvieron de dos puertos de salida del detector IR5. Primero, la señal analógica va

desde el puerto de salida analógico a un digitalizador antes de conectar con el ordenador "A" para las determinaciones de pesos moleculares mediante el software Cirrus (Polymer Labs, ahora una empresa de Agilent) y el método de calibración integral usando una resina de HDPE Marlex™ BHB5003 de MWD amplia (Chevron Phillips Chemical) como el patrón de peso molecular amplio. Por otra parte, las señales digitales, van directamente por cable USB al ordenador "B" donde son recogidas en un software de recolección de datos de LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se ajustaron como sigue: temperatura del horno de la columna de 145°C; caudal de 1 ml/min; volumen de inyección de 0,4 ml; y concentración de polímero de aproximadamente 2 mg/ml, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas tanto para el tubo de transferencia caliente como para la celda de muestra del detector IR5 se ajustaron a 150°C, mientras que las temperaturas de la electrónica del detector IR5 se ajustó a 60°C. El contenido de ramificaciones de cadena corta se determinó mediante un método del propio laboratorio que usa la relación de intensidades de CH_3 (I_{CH_3}) a CH_2 (I_{CH_2}) acoplado con una curva de calibración. La curva de calibración era una gráfica del contenido de SCB (x_{SCB}) en función de la relación de intensidades de $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$. Para obtener una curva de calibración, se usó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) de un nivel de SCB en el intervalo desde cero a aproximadamente 32 SCB/1.000 carbonos totales (patrones de SCB). Todos estos patrones de SCB tienen niveles de SCB conocidos y perfiles de SCBD planos determinados por separado por RMN y los métodos de fraccionamiento con gradiente de disolvente acoplados con RMN (SGF-NMR). Usando las curvas de calibración de SCB así establecidas, se obtuvieron los perfiles de distribución de ramificaciones de cadena corta a través de la distribución de pesos moleculares para las resinas fraccionadas por el sistema de IR5-GPC exactamente en las mismas condiciones cromatográficas que para estos patrones de SCB. Una relación entre la razón de intensidades y el volumen de elución se convirtió en la distribución de SCB en función de la MWD usando una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación de intensidades de $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$ frente a contenido de SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, pesos moleculares frente a tiempo de elución) para convertir la relación de intensidades $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$ y el tiempo de elución en el contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

Las alúminas recubiertas de sílice fluoradas se prepararon como sigue. La alúmina A, de W.R. Grace Company, se impregnó hasta humedad incipiente, se calcinó primero en aire seco a aproximadamente 600°C durante 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente, y después se puso en contacto con ortosilicato de tetraetilo en isopropanol hasta igualar 25% en peso de SiO_2 . Después de secado, la alúmina recubierta con sílice se calcinó a 600°C durante 3 horas. La alúmina recubierta con sílice fluorada (7% en peso de F) se preparó impregnando la alúmina recubierta con sílice con una solución de bifluoruro amónico en metanol, secado, y después calcinación durante 3 horas a 600°C (salvo que se indique otra cosa) en aire seco. Después de esto, la alúmina recubierta con sílice fluorada se recogió y se almacenó en nitrógeno seco y se usó sin exposición a la atmósfera.

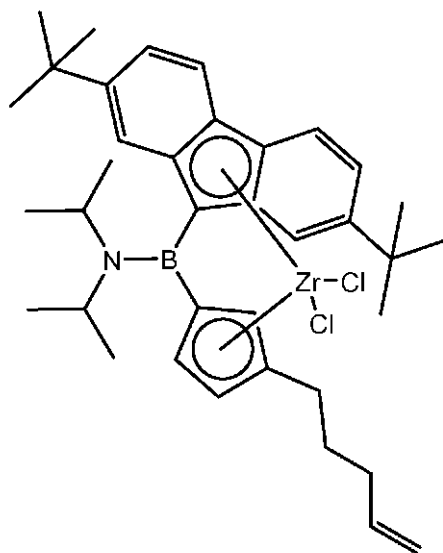
Ejemplo 1

En el ejemplo 1, se sintetizó el metaloceno MET-A, mostrado a continuación, haciendo reaccionar primero ciclopentadieno de sodio con 5-bromo-1-penteno, para formar un ciclopentadieno sustituido con pentenilo, que se aisló con buen rendimiento. Un mol de este compuesto se litió y se hizo reaccionar con un mol de dicloro(diisopropilamino)borano en éter dietílico a -78°C. La solución resultante se calentó a 20°C durante 12 h, después se enfrió de nuevo a -78°C y después se añadió una solución de éter dietílico de 2,7-di-terc-butilfluoreno litiado. La suspensión naranja resultante se agitó durante 12 h mientras se calentaba a 20°C. El disolvente se separó a presión reducida y el aceite rojo/naranja oscuro resultante se separó en 10 ml de pentano (esta solución después se puso en un frigorífico a -34°C durante 12 h). El ligando mostrado a continuación se aisló en forma de un sólido naranja:



Una parte del producto ligando se mezcló con éter dietílico y se enfrió a -34°C, y después se mezcló con una solución en éter dietílico de diisopropilamido de litio, dando como resultado una suspensión naranja brillante,

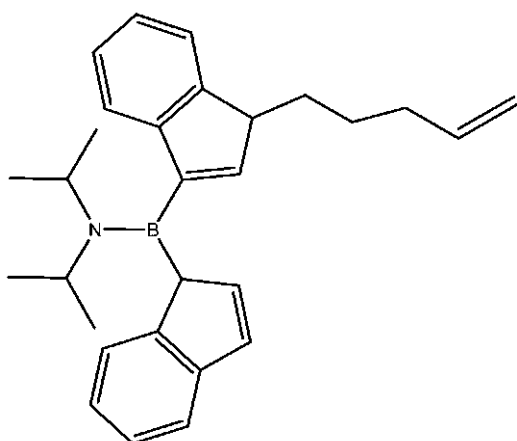
seguido de calentamiento a 20°C mientras se agitaba. Una suspensión de ZrCl_4 en éter dietílico se enfrió a -34°C, seguido de la adición de la mezcla de ligando. Después de volverse naranja oscura, la suspensión resultante después se volvió naranja brillante. Después de agitar durante 12 h y calentar a 20°C, el disolvente se separó a presión reducida, y el sólido naranja resultante se extrajo con cloruro de metileno. Después de filtrar para aislar el sólido, el disolvente que quedaba se separó a presión reducida, dando el MET-A en forma de un sólido naranja brillante {RMN ^1H (300 MHz C_6D_6): δ 7,567 - 8,00 (4H, m), 7,024 (2H, m), 6,24 (1H, t), 5,58-5,779 (1H, m), 5,304 (1H, t), 4,825 - 5,137 (3H, m), 2,533 (2H, s), 0,737- 1,782 (36H, m)}:



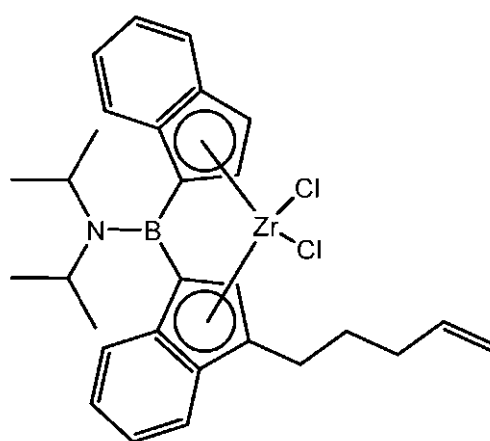
(MET-A)

10 Ejemplo 2

Usando un procedimiento de síntesis análogo al del ejemplo 1, se produjo el siguiente compuesto ligando y compuesto metalloceno (MET-B) {mezcla de isómeros rac/meso - RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 7,26 - 7,34 (2H, m), 7,12 - 7,20 (2H, m), 6,94 - 7,03 (2H, m), 6,69 - 6,77 (2H, m), 5,69 - 5,80 (2H, m), 5,405 (1H, d), 5,22 (1H, s), 5,01 (1H, d), 4,97 (1H, d), 3,758 - 3,935 (2,76H, m), 2,95 - 3,08 (2,35H, m), 2,80 - 2,94 (2,55H, m), 2,02 (3,40H, m), 1,55 - 1,71 (3,77H, m), 1,07 - 1,26 (13,54H, m)}:



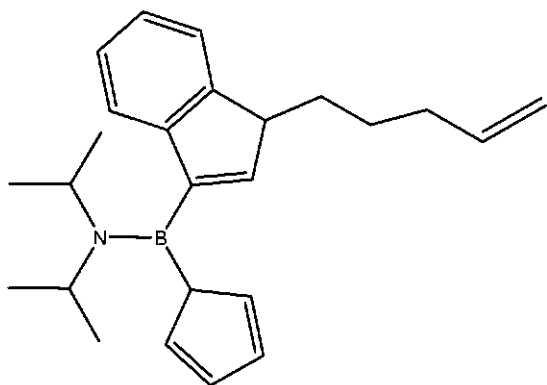
(Ligando-B)



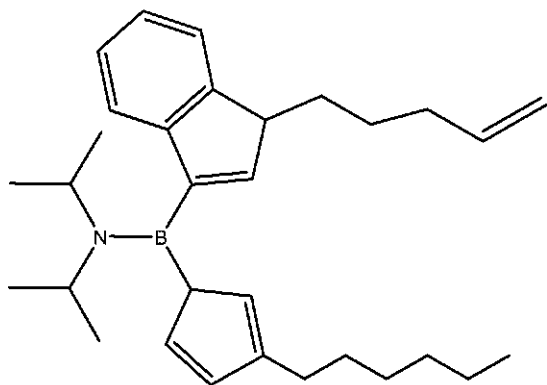
(MET-B)

Ejemplos 3-5

Usando un procedimiento de síntesis análogo al del ejemplo 1, se produjeron los siguientes compuestos ligandos:

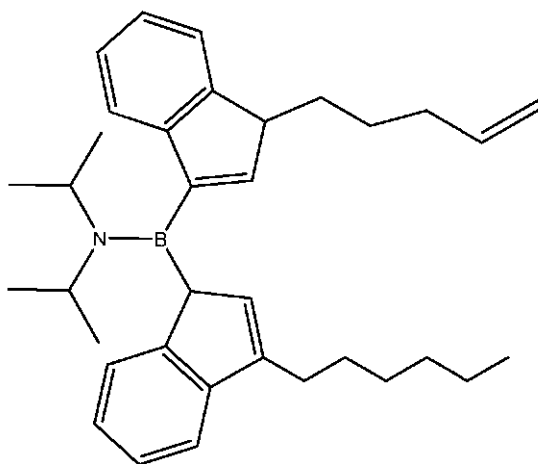


(Ejemplo 3)



;

(Ejemplo 4);



(Ejemplo 5).

5 Ejemplos 6-9

Los ejemplos 6-9 se produjeron usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todos los experimentos de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 3,78 litros (1 galón). Se usó isobutano (1,2 litros) en todos los experimentos. Se preparó una solución de metaloceno de MET-A a aproximadamente 1 mg/ml en tolueno. Se añadieron aproximadamente 100 mg de alúmina recubierta con sílice fluorada, 0,5 mmol de alquilaluminio (triisobutilaluminio), y la solución de metaloceno (que contenía 2 mg de MET-A) en este orden por un puerto de carga mientras se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadió isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a la temperatura del experimento deseada de aproximadamente 80°C, y después se introdujo etileno en el reactor con 10 g (Ejemplo 6), 20 g (Ejemplo 7), 30 g (Ejemplo 8), o 40 g (Ejemplo 9) de 1-hexeno. Se alimentó etileno según la necesidad para mantener la presión objetivo de 2,7 MPa (390 psig) para la duración de la polimerización, que se varió para producir sustancialmente la misma cantidad de polímero (aproximadamente 150 g). El reactor se mantuvo a la temperatura de ejecución deseada a lo largo de todo el experimento mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento automático. La

actividad del catalizador para los ejemplos 6-9 estaba en el intervalo de 200.000 a 600.000 gramos de polímero por gramo de MET-A por hora.

Las **figuras 1-4** ilustran las distribuciones de pesos moleculares y distribuciones de ramificaciones de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 6-9, respectivamente, mientras que la **tabla I** resume diferentes características de pesos moleculares y otras propiedades del polímero para los polímeros de los ejemplos 6-9. Además de los pesos moleculares relativamente altos y distribuciones de pesos moleculares estrechas, los polímeros de los ejemplos 6-7 y 9 tenían una distribución de comonomeros sustancialmente plana, mientras que el polímero del ejemplo 8 presentaba una distribución de comonomeros convencional (decreciente) (p. ej., hay relativamente más ramificaciones de cadena corta (SCB) a los pesos moleculares más bajos; supone 2 extremos de cadena metilo (CE)). En la **figura 3**, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales (TC) del polímero en Mz (o Mw) es menor que en Mn.

Tabla I. Propiedades de los polímeros de los ejemplos 6-9.

Ejemplo	6	7	8	9
MI (g/10 min)	0	0	0	0
HLMI (g/10 min)	0,06	0,14	0,27	0,34
Densidad (g/cm ³)	0,920	0,939	0,930	0,915
Mn (kg/mol)	142	101	125	127
Mw (kg/mol)	365	329	304	307
Mz (kg/mol)	690	617	552	542
Mw/Mn	2,57	3,26	2,43	2,41
Mz/Mw	1,89	1,88	1,81	1,77

Ejemplo 10

El ejemplo 10 se llevó a cabo sustancialmente de la misma forma que los ejemplos 6-9 usando MET-A, con la excepción de que no se usó comonomero (es decir, se produjo un homopolímero de etileno). La **tabla II** resume determinadas propiedades del homopolímero del ejemplo 10. La actividad del catalizador era aproximadamente 500.000 gramos de polímero por gramo de MET-A por hora. Como se muestra en la **tabla II**, el homopolímero del ejemplo 10 tenía un peso molecular alto, distribución de pesos moleculares estrecha, y una densidad relativamente baja para un homopolímero de etileno. El homopolímero del ejemplo 10 también tenía niveles muy bajos de ramificaciones de cadena larga (LCB), es decir, menor de 0,005 por 1000 átomos de carbono totales. La **figura 5** ilustra la cantidad muy baja de LCB del homopolímero del ejemplo 10 producido usando MET-A en función del peso molecular del polímero.

Tabla II. Propiedades del homopolímero del ejemplo 10.

Ejemplo	10
MI (g/10 min)	0
HLMI (g/10 min)	<0,1
Densidad (g/cm ³)	0,924
Mn (kg/mol)	204
Mw (kg/mol)	479
Mz (kg/mol)	950
Mw/Mn	2,35
Mz/Mw	1,98
LCB/1000 CT	< 0,005

Ejemplos 11-13

Los ejemplos 11-13 se llevaron a cabo sustancialmente de la misma forma que en el ejemplo 10, con la excepción de que se añadieron determinadas cantidades de hidrógeno durante la polimerización (el hidrógeno se añadió con la alimentación de etileno en el porcentaje especificado). La **figura 6** ilustra que la adición de hidrógeno redujo el peso molecular medio del polímero (p. ej., desplazando las curvas a la izquierda al aumentar la adición de hidrógeno). Sin embargo, inesperadamente, la adición de hidrógeno también ensanchó la distribución de pesos moleculares (p. ej., aumentó Mw/Mn), como se resume en la **tabla III** para las relaciones molares de hidrógeno:etileno usadas en los ejemplos 11-13.

Tabla III. Impacto del hidrógeno en la distribución de pesos moleculares.

Ejemplo	11	12	13
H ₂ :etileno	0	0,1:1	0,25:1
Mw/Mn	2,3	6,0	11,0

Ejemplos 14-16

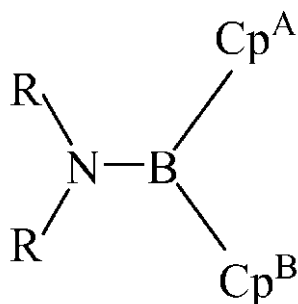
Los ejemplos 14-16 se llevaron a cabo sustancialmente de la misma forma que los ejemplos 6-9 usando MET-A, con la excepción de que se usaron determinadas relaciones molares de 1-hexeno:etileno durante la polimerización. Como se muestra en la **tabla IV**, y de forma inesperada, el sistema de catalizador que contiene MET-A proporcionó una buena incorporación de comonómero, como se ilustra por la disminución relativamente grande de la densidad basado en el aumento de la relación molar de comonómero:monómero.

Tabla IV. Impacto del comonómero 1-hexeno en la densidad

Ejemplo	14	15	16
1-hexeno:etileno	0,034	0,068	0,140
Densidad (g/cm ³)	0,9236	0,9176	0,9146

La invención se ha descrito antes con referencia a numerosos aspectos y realizaciones y ejemplos específicos. La descripción detallada anterior sugerirá muchas variaciones a los expertos en la técnica. Todas dichas variaciones obvias están dentro del alcance completo previsto de las reivindicaciones adjuntas. Otras realizaciones de la invención pueden incluir, pero no se limitan a las siguientes (las realizaciones se describen como "que comprenden" pero, alternativamente, pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en"):

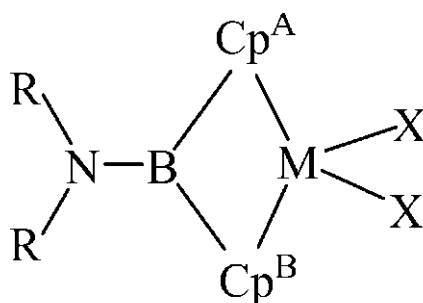
Realización 1. Un compuesto ligando que tiene la fórmula:



(A); en donde:

Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo; Cp^B es un grupo fluorenilo; y cada R independientemente es H, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆.

Realización 2. Un compuesto metalloceno que tiene la fórmula:



(I); en donde:

M es Ti, Zr, o Hf; cada X independientemente es un ligando monoaniónico; Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo; Cp^B es un grupo fluorenilo; y cada R independientemente es H, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} .

- 5 Realización 3. El compuesto definido en la realización 1 o 2, en donde Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B es un grupo fluorenilo que no tiene un sustituyente alquenilo.
- Realización 4. El compuesto definido en la realización 1 o 2, en donde Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B es un grupo fluorenilo con un sustituyente alquenilo.
- 10 Realización 5. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-4, en donde Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo.
- Realización 6. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-5, en donde el sustituyente alquenilo es cualquier grupo alquenilo descrito en la presente memoria, p. ej., un grupo alquenilo de C_2 a C_{18} .
- Realización 7. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-6, en donde el sustituyente alquenilo es 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.
- 15 Realización 8. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-6, en donde el sustituyente alquenilo es un grupo alquenilo lineal de C_3 a C_{12} .
- Realización 9. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-6, en donde el sustituyente alquenilo es un grupo alquenilo terminal de C_3 a C_8 (p. ej., un grupo alquenilo terminal de C_3 a C_6).
- 20 Realización 10. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-9, en donde Cp^A contiene un sustituyente (uno o más) además del sustituyente alquenilo, p. ej., H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} .
- Realización 11. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-10, en donde Cp^B contiene un sustituyente (uno o más), p. ej., H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} .
- 25 Realización 12. El compuesto definido en la realización 10 u 11, en donde el sustituyente (o cada sustituyente independientemente) es H o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} .
- Realización 13. El compuesto definido en la realización 10 u 11, en donde el sustituyente (o cada sustituyente independientemente) es H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toloilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo alildimetilsililo o un grupo 1-metilciclohexilo.
- 30 Realización 14. El compuesto definido en la realización 10 u 11, en donde el sustituyente (o cada sustituyente independientemente) es un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_6 (p. ej., un grupo terc-butilo).
- Realización 15. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-14, en donde cada R independientemente es H o cualquier grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} o grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria.
- 40 Realización 16. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-14, en donde cada R independientemente es 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 fenilo, un grupo toloilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo alildimetilsililo

o un grupo 1-metilciclohexilo.

Realización 17. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 1-14, en donde cada R independientemente es un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_6 (p. ej., un grupo isopropilo).

Realización 18. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 2-17, en donde M es Ti.

5 Realización 19. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 2-17, en donde M es Zr.

Realización 20. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 2-17, en donde M es Hf.

Realización 21. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 2-20, en donde cada X independientemente es cualquier ligando monoaniónico descrito en la presente memoria.

10 Realización 22. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 2-21, en donde cada X independientemente es H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilsililo de C_1 a C_{36} , OBR^1_2 , o OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo de C^1 a C_{36} .

Realización 23. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 2-22, en donde cada X independientemente es un haluro o grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria.

15 Realización 24. El compuesto definido en una cualquiera de las realizaciones 2-23, en donde cada X es Cl.

Realización 25. Una composición de catalizador que comprende el compuesto metalloceno definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2-24, un activador, y un cocatalizador opcional.

Realización 26. La composición definida en la realización 25, en donde el activador comprende cualquier activador descrito en la presente memoria.

20 Realización 27. La composición definida en la realización 25 o 26, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

Realización 28. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-27, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano.

25 Realización 29. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-27, en donde el activador comprende un compuesto de organoboro u organoborato.

Realización 30. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-27, en donde el activador comprende un compuesto iónico ionizante.

30 Realización 31. La composición definida en la realización 25 o 26, en donde el activador comprende un soporte-activador, comprendiendo el soporte-activador cualquier óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones descrito en la presente memoria.

35 Realización 32. La composición definida en la realización 31, en donde el óxido sólido comprende cualquier óxido sólido descrito en la presente memoria, p. ej., sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, trióxido de diboro, óxido de cinc, un óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y el anión atractor de electrones comprende cualquier anión atractor de electrones descrito en la presente memoria, p. ej., sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, o cualquier combinación de los mismos.

40 Realización 33. La composición definida en la realización 31, en donde el soporte-activador comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-óxido de circonio fluorada, sílice-óxido de circonio clorada, sílice-óxido de circonio bromada, sílice-óxido de circonio sulfatada, sílice-óxido de titanio fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, o cualquier combinación de los mismos.

45 Realización 34. La composición definida en la realización 31, en donde el soporte-activador comprende alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

Realización 35. La composición definida en la realización 31, en donde el soporte-activador comprende un óxido sólido fluorado, un óxido sólido sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

50 Realización 36. La composición definida en la realización 31, en donde el soporte-activador comprende además

cualquier metal o ion de metal descrito en la presente memoria, p. ej., cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, o cualquier combinación de los mismos.

- 5 Realización 37. La composición definida en la realización 25 o 26, en donde el activador comprende un soporte-activador, comprendiendo el soporte-activador un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de tipo silicato estratificado, un mineral de tipo silicato no estratificado, un mineral de tipo aluminosilicato estratificado, un mineral de tipo aluminosilicato no estratificado, o cualquier combinación de los mismos.

Realización 38. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-37, en donde la composición de catalizador comprende un cocatalizador, p. ej., cualquier cocatalizador descrito en la presente memoria.

- 10 Realización 39. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-38, en donde el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos.

Realización 40. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-39, en donde el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio.

- 15 Realización 41. La composición definida en la realización 40, en donde el compuesto de organoaluminio comprende cualquier compuesto de organoaluminio descrito en la presente memoria, p. ej., trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, etc., o combinaciones de los mismos.

- 20 Realización 42. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 31-41, en donde la composición de catalizador está sustancialmente exenta de compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o combinaciones de los mismos.

Realización 43. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 31-41, en donde el cocatalizador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos.

- 25 Realización 44. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-43, en donde la composición de catalizador comprende cualquier compuesto que tiene la fórmula (I) descrita en la presente memoria.

Realización 45. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-44, en donde la composición de catalizador comprende solo un compuesto que tiene la fórmula (I).

- 30 Realización 46. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-45, en donde la composición de catalizador se produce por un procedimiento que comprende poner en contacto el compuesto metaloceno y el activador.

Realización 47. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-46, en donde la composición de catalizador se produce por un procedimiento que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el compuesto metaloceno, el activador y el cocatalizador.

- 35 Realización 48. La composición definida en una cualquiera de las realizaciones 25-47, en donde una actividad del catalizador de la composición de catalizador está en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, p. ej., mayor de aproximadamente 100.000 gramos, mayor de aproximadamente 200.000 gramos, mayor de aproximadamente 500.000 gramos, etc., de polímero de etileno por gramo del compuesto metaloceno por hora, en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, usando isobutano como un diluyente, y con una temperatura de polimerización de 80°C y una presión del reactor de 2,7 MPa (390 psig).
- 40

Realización 49. Un procedimiento de polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento poner en contacto la composición de catalizador definida en una cualquiera de las reivindicaciones 25-48 con un monómero olefina y un comonómero olefina opcional en un sistema del reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina.

- 45 Realización 50. El procedimiento definido en la realización 49, en donde el monómero olefina comprende cualquier monómero olefina descrito en la presente memoria, p. ej., cualquier olefina C₂-C₂₀.

Realización 51. El procedimiento definido en la realización 49 o 50, en donde el monómero olefina y el comonómero olefina opcional comprenden independientemente una alfa-olefina C₂-C₂₀.

- 50 Realización 52. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-51, en donde el monómero olefina comprende etileno.

Realización 53. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-52, en donde la composición de catalizador se pone en contacto con etileno y un comonómero olefina que comprende una alfa-olefina C₃-C₁₀.

- Realización 54. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-53, en donde la composición de catalizador se pone en contacto con etileno y un comonómero olefina que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o una mezcla de los mismos.
- 5 Realización 55. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-51, en donde el monómero olefina comprende propileno.
- Realización 56. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-55, en donde el sistema del reactor de polimerización comprende un reactor discontinuo, un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, un reactor de alta presión, un reactor tubular, un reactor autoclave, o una combinación de los mismos.
- 10 Realización 57. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-56, en donde el sistema del reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, o una combinación de los mismos.
- Realización 58. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-57, en donde el sistema del reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión de bucles.
- 15 Realización 59. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-58, en donde el sistema del reactor de polimerización comprende un solo reactor.
- Realización 60. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-58, en donde el sistema del reactor de polimerización comprende 2 reactores.
- 20 Realización 61. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-58, en donde el sistema del reactor de polimerización comprende más de 2 reactores.
- Realización 62. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-61, en donde el polímero de olefina comprende cualquier polímero de olefina descrito en la presente memoria.
- 25 Realización 63. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-62, en donde el polímero de olefina es un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno.
- Realización 64. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-63, en donde el polímero de olefina es un copolímero de etileno/1-hexeno.
- Realización 65. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-62, en donde el polímero de olefina es un homopolímero de polipropileno o un copolímero basado en propileno.
- 30 Realización 66. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-65, en donde las condiciones de polimerización comprenden una temperatura de reacción de polimerización en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C y una presión de reacción en un intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 6,9 MPa (de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000 psig).
- 35 Realización 67. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-66, en donde las condiciones de polimerización son sustancialmente constantes, p. ej., para un grado de polimerización particular.
- Realización 68. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-67, en donde no se añade hidrógeno al sistema del reactor de polimerización.
- Realización 69. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-67, en donde se añade hidrógeno al sistema del reactor de polimerización.
- 40 Realización 70. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-67, en donde la relación Mw/Mn del polímero de olefina aumenta al aumentar la cantidad de hidrógeno añadido al sistema del reactor de polimerización, p. ej., la relación Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento con la presión de cero hidrógeno añadido es menor que la relación Mw/Mn de un polímero producido por el procedimiento en presencia de hidrógeno en una relación molar de H₂:monómero olefina de 0,1:1; la relación Mw/Mn del polímero producido por el
- 45 procedimiento en presencia de hidrógeno en una relación molar de H₂:monómero olefina igual a 0,1:1 es menor que la relación Mw/Mn de un polímero producido por el procedimiento en presencia de hidrógeno en una relación molar de H₂:monómero olefina de 0,25:1; etc., en las mismas condiciones de polimerización.
- Realización 71. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-70, en donde el polímero de olefina tiene una densidad en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, p. ej., de aproximadamente 0,89 a aproximadamente 0,96, de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96, de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 0,95 g/cm³, etc.
- 50

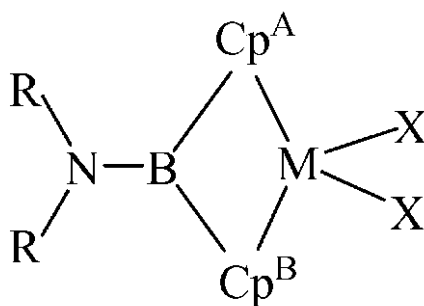
- Realización 72. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-71, en donde el polímero de olefina tiene menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, p. ej., menos de aproximadamente 0,008 LCB por 1000 átomos de carbono totales, menos de aproximadamente 0,005 LCB por 1000 átomos de carbono totales, menos de aproximadamente 0,003 LCB por 1000 átomos de carbono totales, etc.
- Realización 73. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-72, en donde el polímero de olefina tiene una relación Mw/Mn en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, p. ej., de aproximadamente 2 a aproximadamente 12, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, etc.
- Realización 74. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-73, en donde el polímero de olefina tiene una relación Mz/Mw en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, p. ej., de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3, de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,8, etc.
- Realización 75. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-74, en donde el polímero de olefina tiene una distribución de comonómeros convencional, p. ej., el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales en Mn es mayor que en Mw y el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en Mn es mayor que en Mz, etc.
- Realización 76. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-74, en donde el polímero de olefina tiene una distribución de comonómeros sustancialmente plana.
- Realización 77. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 49-76, en donde el polímero de olefina (p. ej., un copolímero de etileno/1-hexeno) tiene una disminución en la densidad en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, basado en un aumento en la relación molar de comonómero:monómero (p. ej., relación molar de 1-hexeno:etileno) de 0,034 a 0,068, p. ej., una disminución en la densidad de al menos aproximadamente 0,002 g/cm³ (hasta aproximadamente 0,009-0,010 g/cm³), al menos aproximadamente 0,003 g/cm³, al menos aproximadamente 0,004 g/cm³, al menos aproximadamente 0,005 g/cm³, etc.
- Realización 78. Un polímero de olefina producido por el procedimiento de polimerización de olefinas definido en una cualquiera de las realizaciones 49-77.
- Realización 79. Un artículo que comprende el polímero de olefina definido en la realización 78.
- Realización 80. Un método o formación o preparación de un artículo de fabricación que comprende un polímero de olefina, comprendiendo el método (i) llevar a cabo el procedimiento de polimerización de olefina definido en una cualquiera de las realizaciones 49-77 para producir un polímero de olefina, y (ii) formar el artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina, p. ej., mediante cualquier técnica descrita en la presente memoria.
- Realización 81. El artículo definido en una cualquiera de las realizaciones 79-80, en donde el artículo es una película para agricultura, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente de envasado de alimentos, un artículo de servicio de alimentos, un depósito de combustible, una geomembrana, un contenedor para el hogar, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, o un juguete.

REIVINDICACIONES

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

5 poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefina y un comonómero olefina opcional en un sistema del reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto metalloceno, un activador y un cocatalizador opcional,

en donde el compuesto metalloceno tiene la fórmula:



(I); en donde:

M es Ti, Zr, o Hf;

10 cada X independientemente es un ligando monoaniónico;

Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alqueno;

Cp^B es un grupo fluorenilo; y

cada R independientemente es H, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador comprende un cocatalizador de organoaluminio.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el activador comprende un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el activador comprende un soporte-activador, comprendiendo el soporte-activador un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde:

M es Zr o Hf;

cada X independientemente es un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈;

25 cada R independientemente es H o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈;

el sistema del reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, o una combinación de los mismos; y

el monómero olefina comprende etileno, y el comonómero olefina comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o una mezcla de los mismos.

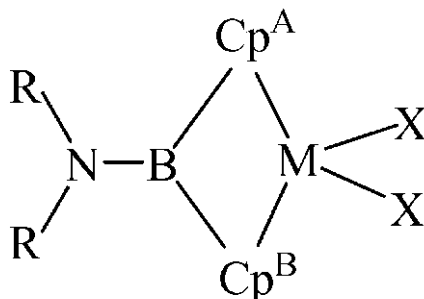
30 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento es capaz de disminuir una densidad de un copolímero de olefina en al menos aproximadamente 0,003 g/cm³, basado en un aumento en la relación molar de comonómero:monómero de 0,034:1 a 0,068:1.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina es un polímero de etileno caracterizado por menos de aproximadamente 0,005 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales.

35 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina es un copolímero de etileno/α-olefina caracterizado por una distribución de comonómeros convencional o una distribución de comonómeros sustancialmente plana.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la relación Mw/Mn del polímero de olefina aumenta al aumentar la cantidad de hidrógeno añadido al sistema del reactor de polimerización.

11. Una composición de catalizador que comprende un compuesto metalloceno, un activador y un cocatalizador opcional, en donde el compuesto metalloceno tiene la fórmula



M es Ti, Zr, o Hf;

cada X independientemente es un ligando monoaniónico;

Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alqueno;

Cp^B es un grupo fluorenilo; y

10 cada R independientemente es H, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆.

12. La composición de la reivindicación 11, en donde:

M es Zr o Hf;

cada X independientemente es un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈;

Cp^B es un grupo fluorenilo sustituido; y

15 cada R independientemente es H o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈.

13. El compuesto de la reivindicación 11, en donde:

M es Zr o Hf;

cada X independientemente es Cl, metilo, fenilo, o bencilo;

Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un solo sustituyente alqueno;

20 Cp^B es un grupo fluorenilo sustituido; y

cada R independientemente es un grupo alquilo de C₁ a C₆.

14. La composición de la reivindicación 11, en donde la composición de catalizador comprende un cocatalizador de organoaluminio, y en donde el activador comprende un soporte-activador, comprendiendo el soporte-activador alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

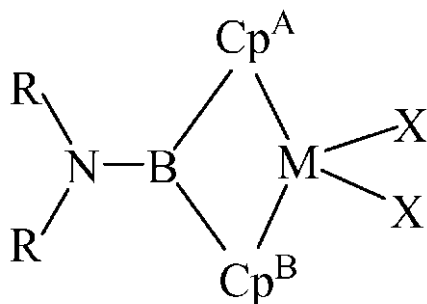
15. La composición de la reivindicación 11, en donde el activador comprende un soporte-activador, comprendiendo el soporte-activador un óxido sólido tratado con un anión atractor de electrones.

16. La composición de la reivindicación 15, en donde:

una actividad de catalizador de la composición de catalizador es mayor de aproximadamente 100.000 gramos de polímero de etileno por gramo del compuesto metalloceno por hora, en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, usando isobutano como un diluyente, y con una temperatura de polimerización de 80°C y una presión del reactor de 2,7 MPa (390 psig).

17. La composición de la reivindicación 11, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

18. Un compuesto metalloceno que tiene la fórmula:



(I); en donde:

M es Ti, Zr, o Hf;

cada X independientemente es un ligando monoaniónico;

5 Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alqueno;

Cp^B es un grupo fluorenilo; y

cada R independientemente es H, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆.

19. El compuesto de la reivindicación 18, en donde:

M es Zr o Hf;

10 cada X independientemente es un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈; y

cada R independientemente es H o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈.

20. El compuesto de la reivindicación 18, en donde:

M es Zr o Hf;

cada X independientemente es Cl, metilo, fenilo o bencilo; y

15 cada R independientemente es un grupo alquilo de C₁ a C₆.

FIG. 1

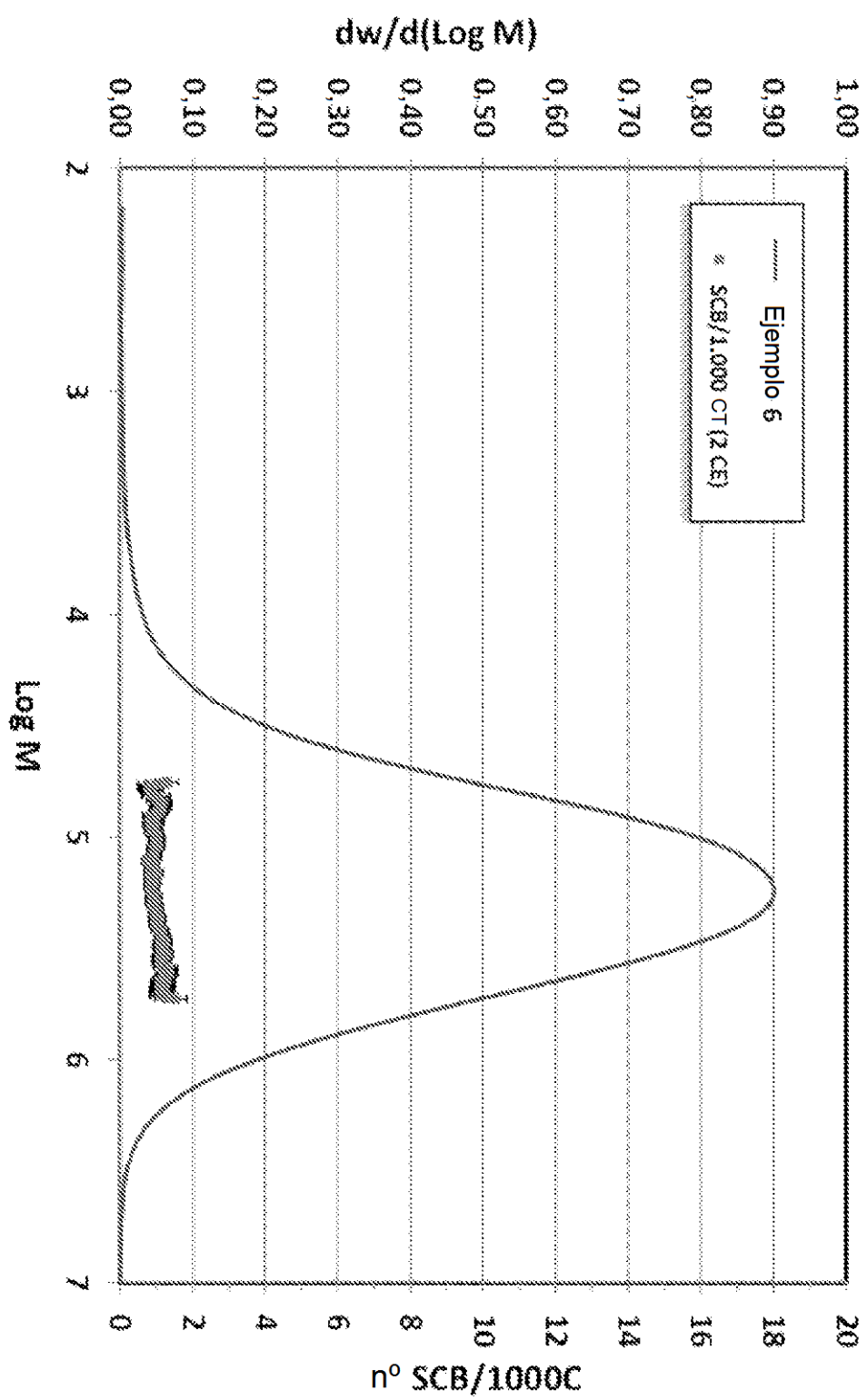


FIG. 2

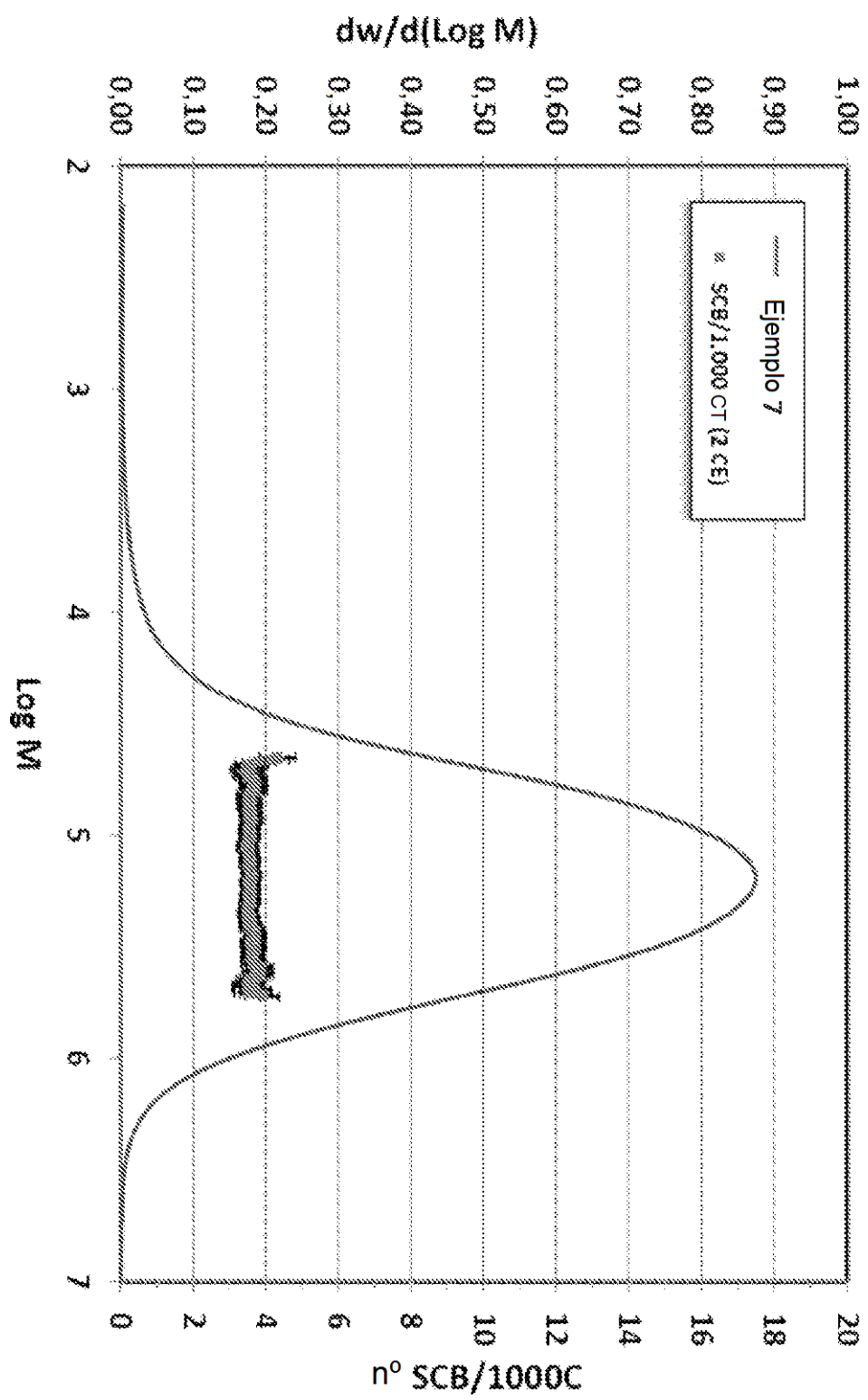


FIG. 3

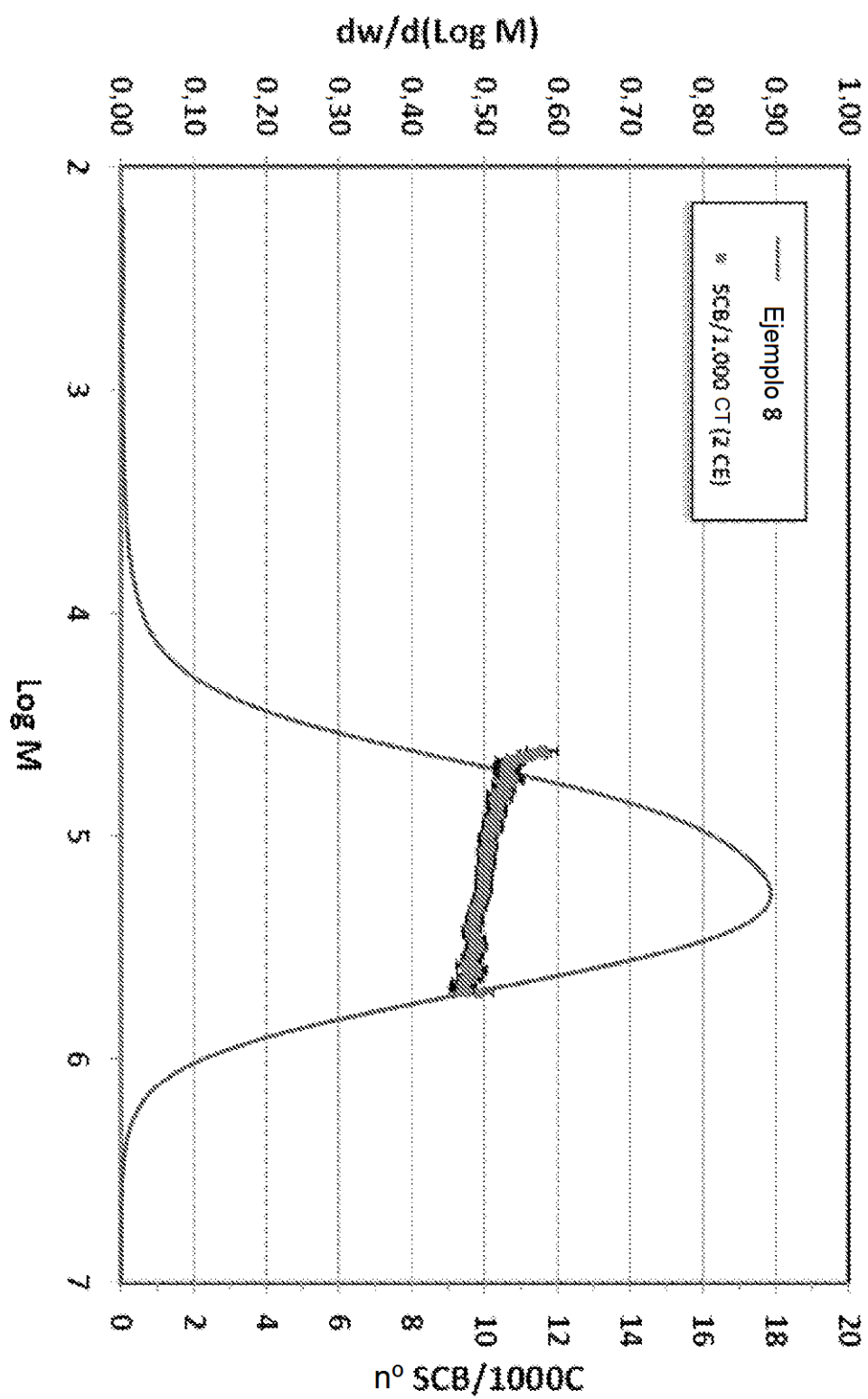


FIG. 4

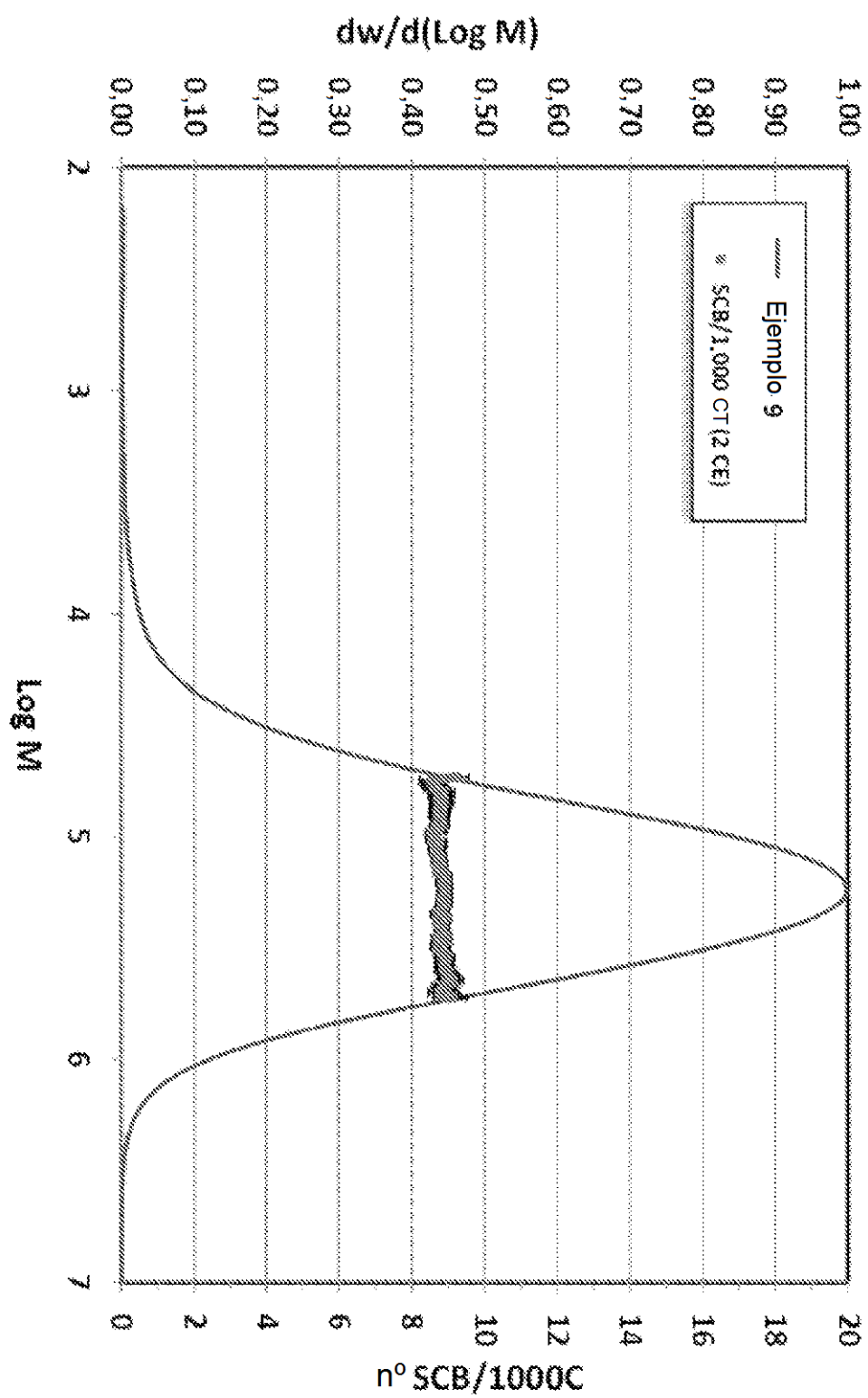


FIG. 5

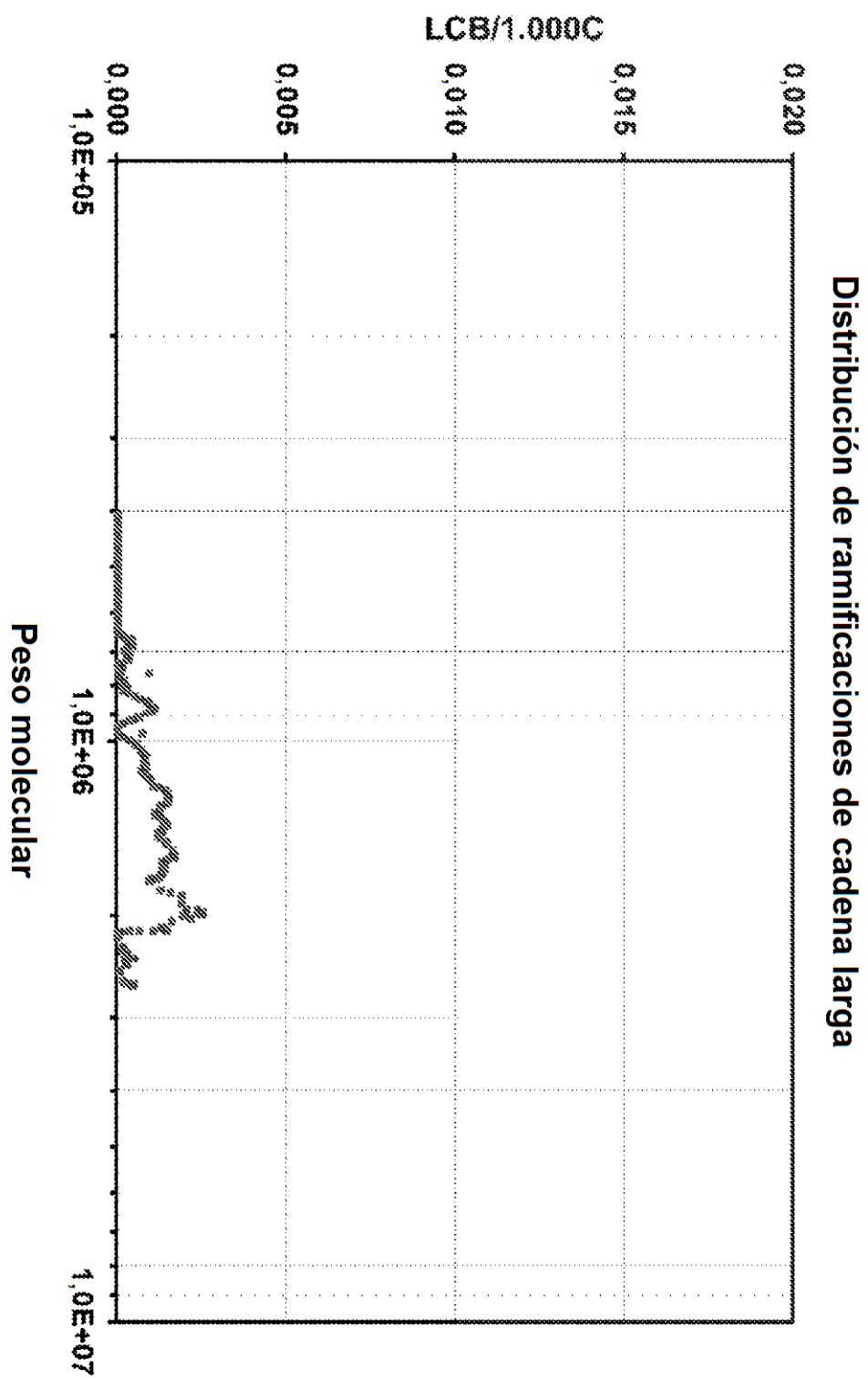


FIG. 6

