

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 857**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2011 PCT/US2011/032610**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11133409**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2011 E 11719104 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2560999**

54 Título: **Composiciones catalíticas para la producción de poliolefinas con alta relación Mz/Mw**

30 Prioridad:

19.04.2010 US 762414

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

14.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
MCDANIEL, MAX, P.;
BEAULIEU, WILLIAM, B;
MARTIN, JOEL, L. y
CRAIN, TONY, R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 667 857 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones catalíticas para la producción de poliolefinas con alta relación Mz/Mw

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere en general al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, composiciones de catalizadores de metaloceno, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas y poliolefinas. Más específicamente, esta invención se refiere a polímeros de olefina que tienen altas relaciones de Mz/Mw, y las composiciones de catalizador y los procesos de polimerización usados para producir dichos polímeros de olefina.

10 En las ciencias de los polímeros, se utilizan diversas medidas del peso molecular promedio de un polímero. Por ejemplo, Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso, y Mz es el peso molecular medio z. La relación de Mw/Mn se usa a menudo como una medida de la amplitud de la distribución del peso molecular del polímero, y esta relación también se denomina índice de polidispersidad. La relación de Mz/Mw es una medida de la amplitud de la fracción de alto peso molecular de la distribución del peso molecular del polímero.

15 Se pueden producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de poliolefinas usando diversas combinaciones de sistemas catalíticos y procesos de polimerización. Un método que puede usarse para producir tales poliolefinas emplea un sistema catalítico basado en metaloceno. Las poliolefinas que tienen una distribución de peso molecular unimodal, producidas usando un sistema catalizador basado en metaloceno, generalmente tienen relaciones de Mw/Mn y Mz/Mw relativamente bajas. Sería beneficioso producir poliolefinas usando un sistema catalítico basado en metaloceno que tenga mayores relaciones Mz/Mw que las poliolefinas basadas en metaloceno convencionales. En consecuencia, la presente invención se dirige a este fin.

20 El documento US 2009/0088537 se refiere a composiciones de catalizador, métodos y polímeros que abarcan un compuesto de metaloceno del Grupo 4 que comprende ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo con puente, típicamente en combinación con un cocatalizador y un activador. Los ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo con puente están conectados por un sustituyente cíclico. Todos los metalocenos descritos tienen el grupo puente E(Cyc), donde E es un átomo de carbono o un átomo de silicio y Cyc es un grupo cicloalquilo que incluye E en el anillo. No hay descripción de un metaloceno de acuerdo con el componente II en las reivindicaciones adjuntas que tienen un grupo arilo unido al átomo puente E.

25 El documento US 2007/0043176 describe composiciones catalíticas que comprenden un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio. También se proporcionan métodos para preparar y usar tales catalizadores para producir poliolefinas. Las composiciones y métodos proporcionan polímeros de etileno que tienen un HLMI de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, una densidad de polímero de aproximadamente 0,920 a aproximadamente 0,965, y una polidispersidad de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 30. No hay descripción de la combinación de dos *ansa*-metalocenos, uno que tiene un sustituyente arilo en el átomo puente y el otro que no tiene sustituyentes arilo en el átomo puente.

30 El documento US 2007/0179044 se refiere a composiciones catalíticas, métodos y polímeros que abarcan al menos un compuesto de metaloceno del Grupo 4 que comprende ligandos puente de tipo η^5 -ciclopentadienilo, típicamente en combinación con al menos un cocatalizador y al menos un activador. Las composiciones y métodos proporcionan polímeros de etileno con bajos niveles de ramificación de cadena larga. No hay descripción de *ansa*-metalocenos que no tengan un sustituyente arilo en el átomo puente.

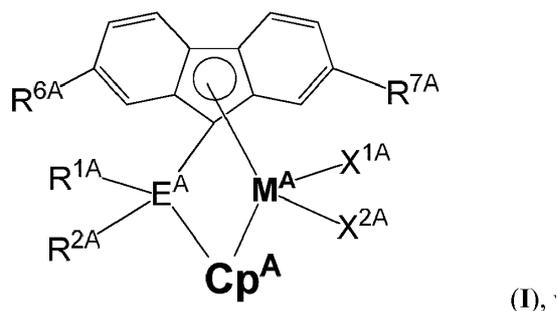
Compendio de la invención

La presente invención describe procesos de polimerización que emplean sistemas de doble catalizador para la producción de polímeros con altas relaciones de Mz/Mw.

45 Según la presente invención, se proporciona un proceso de polimerización de olefina como se define en la Reivindicación 1 adjunta y un polímero de etileno como se define en la Reivindicación 12 adjunta. También se proporciona un artículo como se define en la Reivindicación 14 adjunta y una composición catalítica como se define en la Reivindicación 15 adjunta.

50 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica, y esta composición catalítica comprende el componente de catalizador I, el componente de catalizador II y un activador. En otro aspecto, se proporciona un proceso de polimerización de olefina y, en este aspecto, el proceso comprende poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica comprende el componente de catalizador I componente catalizador II, y un activador.

55 En estas composiciones catalíticas y procesos de polimerización, el componente de catalizador I comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I):



en donde:

M^A es Ti, Zr, o Hf;

5 X^{1A} y X^{2A} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

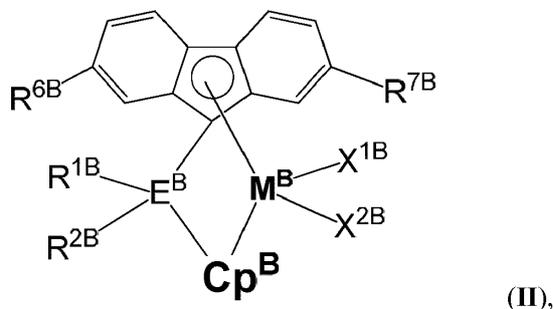
E^A es C o Si;

10 R^{1A} y R^{2A} son independientemente H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, o R^{1A} y R^{2A} están conectados a una forma de un grupo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde R^{1A} y R^{2A} no son grupos arilo;

R^{6A} y R^{7A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^A es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono.

15 En estas composiciones catalíticas y procesos de polimerización, el componente de catalizador II comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II):



en donde:

M^B es Ti, Zr, o Hf;

20 X^{1B} y X^{2B} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^B es C o Si;

25 R^{1B} y R^{2B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

R^{6B} y R^{7B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono.

30 Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas que usan estos sistemas catalíticos, que dan como resultado homopolímeros, copolímeros y similares, pueden usarse para producir diversos artículos de fabricación. Un polímero de etileno producido en la presente memoria se puede caracterizar por tener las siguientes

propiedades de polímero: una distribución de peso molecular no bimodal, una relación de M_w/M_n de 3 a 8, una relación de M_z/M_w de 3 a 6, y una distribución de comonomero inversa.

Breve descripción de las figuras

- La **FIG. 1** ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.
- 5 La **FIG. 2** ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.
- La **FIG. 3** ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.
- La **FIG. 4** ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.
- La **FIG. 5** ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.
- La **FIG. 6** ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.
- 10 La **FIG. 7** ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.
- La **FIG. 8** ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.
- La **FIG. 9** ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.
- La **FIG. 10** ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.
- La **FIG. 11** ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.
- 15 La **FIG. 12** ilustra las definiciones de D90 y D10 en una curva de distribución de peso molecular.
- La **FIG. 13** ilustra las definiciones de D85 y D15 en una curva de distribución de peso molecular.
- La **FIG. 14** ilustra una distribución de ramificación de cadena corta sustancialmente lineal.
- La **FIG. 15** ilustra una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) que no es sustancialmente lineal.
- La **FIG. 16** presenta una representación gráfica de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los Ejemplos 5-6.
- 20 La **FIG. 17** presenta un gráfico del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono como una función del logaritmo del peso molecular, y un análisis de regresión lineal, para los polímeros de los Ejemplos 5-6.
- 25 La **FIG. 18** presenta un gráfico del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono como una función del logaritmo del peso molecular, y un análisis de regresión lineal, para el polímero del Ejemplo 6.

Definiciones

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

El término "polímero" se usa en este documento genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina, y así sucesivamente. Un copolímero se obtiene de un monómero de olefina y de un comonomero de olefina, mientras que un terpolímero se obtiene de un monómero de olefina y de dos comonomeros de olefinas. Por consiguiente, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero de olefina y comonomero(s) descritos en este documento. De forma similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede obtenerse de etileno y de un comonomero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y comonomero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante sería categorizado como un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

45 El hidrógeno en esta descripción puede referirse a hidrógeno (H_2) que se usa en un proceso de polimerización, o un átomo de hidrógeno (H), que puede estar presente, por ejemplo, en un compuesto de metaloceno. Cuando se utiliza para indicar un átomo de hidrógeno, el hidrógeno se mostrará como "H," mientras que si la intención es divulgar el uso de hidrógeno en un proceso de polimerización, simplemente se hará referencia como "hidrógeno."

El término "co-catalizador" se usa generalmente en este documento para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición de catalizador. Adicionalmente, el "co-catalizador" puede referirse a otros componentes de una composición de catalizador que incluye, pero no se limita a, compuestos de aluminóxanos, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria, cuando se usa además de un soporte activador. El término "co-catalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico por el que pueda funcionar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "co-catalizador" se usa para distinguir el componente de la composición de catalizador del(de los) compuesto(s) de metaloceno.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente," "soporte de activador," "compuesto de óxido sólido tratado," y similares, se usan en este documento para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede exhibir comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que se ha tratado con un componente de extracción de electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente que retira electrones es generalmente un compuesto fuente de anión que retira electrones. De esta manera, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión que retira electrones. Generalmente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. Los términos "soporte" y "soporte de activador" no se usan para implicar que estos componentes sean inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición de catalizador. El activador-soporte de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. El término "activador," como se usa en este documento, se refiere generalmente a una sustancia que es capaz de convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (p. ej., un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno ya no comprende dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa sin considerar el mecanismo real de la activación. Activadores ilustrativos incluyen soportes para activadores, aluminóxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes se refieren, en general, activadores si se usan en una composición catalítica en la que no esté presente un activador-soporte. Si la composición del catalizador contiene un activador-soporte después el aluminóxano, organoboro u organoborato y materiales iónicos ionizantes son normalmente referidos como cocatalizadores.

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

El término "metaloceno," como se usa en el presente documento, describe un compuesto que comprende al menos un resto de tipo de η^3 a η^5 -cicloalcardienilo, en donde los restos de η^3 a η^5 -cicloalcardienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo y similares, que incluyen derivados o análogos parcialmente sustituidos o sustituidos con heteroátomos de cualquiera de estos. Posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado y similares. Las versiones sustituidas en heteroátomos de restos cicloalcardienilo también están abarcadas, es decir, versiones sustituidas con heteroátomos de un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, que comprende uno o más heteroátomos, tales como nitrógeno, silicio, boro, germanio o fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar el resto cíclico respectivo. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente el "catalizador," de manera muy similar a la expresión "co-catalizador" en la presente memoria para referirse, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Las expresiones "composición catalítica," "mezcla catalítica," "sistema catalítico," y similares, no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador, el(los) compuesto(s) de metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o el activador (por ejemplo, activador-soporte), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones "composición catalítica," "mezcla catalítica," "sistema catalítico," y similares abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto(s) que pueda resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto incluye sistemas o composiciones catalíticas tanto heterogéneas como homogéneas.

La expresión "producto de contacto" se usa en este documento para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por combinación o mezcla. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse por cualquier método adecuado. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de los mismos.

Aunque el "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no es necesario que los respectivos componentes reaccionen entre sí. De forma similar, el término "contacto" se usa en la presente memoria para referirse a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, hacerse reaccionar, tratarse o ponerse en contacto de otra manera.

5 La expresión "mezcla precontactada" se usa en este documento para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo antes de que se use la primera mezcla para formar una segunda mezcla de componentes catalíticos "postcontactados" que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuestos de metaloceno (uno o más de uno), monómero de olefina (o monómeros) y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla entre en contacto con uno o varios soportes de activador y opcionalmente un compuesto de organoaluminio adicional. De esta manera, la puesta en contacto previamente describe componentes que se usan para contactar entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla puesta en contacto posteriormente. En consecuencia, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente y ese componente después de que se ha preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible para el compuesto precontactado de organoaluminio, una vez se pone en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero de olefina, que haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico diferente, formulación, o estructura un partir del diferente compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio puesto en contacto previamente se describe comprendiendo un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla puesta en contacto previamente.

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

De forma similar, la expresión "mezcla postcontactada" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo, y un constituyente de la misma es la "mezcla precontactada" o primera mezcla de componentes de catalizador que se contactaron durante un primer período de tiempo. Típicamente, la expresión "mezcla postcontactada" se usa en el presente documento para describir la mezcla de compuesto(s) de metaloceno, monómero(s) de olefina, compuesto(s) de organoaluminio y soporte(s) de activador formados por el contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional agregado para componer la mezcla postcontactada. A menudo, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente puede ser un óxido sólido tratado químicamente (uno o más de uno) y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es igual o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente, como se describe en la presente memoria. En consecuencia, esta invención puede distinguir también ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

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

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

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

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no están limitados a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de relaciones de peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de áreas de superficie, un intervalo de volúmenes de poro, un intervalo de tamaños de partículas, un intervalo de actividades de catalizador, etc. Cuando los Solicitantes describen o reclaman un intervalo de cualquier tipo, la intención de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho

intervalo razonablemente pueda abarcar, incluidos los puntos finales del intervalo, así como cualesquiera subintervalos y combinaciones de subintervalos abarcados en éste. Por ejemplo, cuando los Solicitantes describen o reivindican un resto químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, la intención de los Solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo podría abarcar, de acuerdo con la descripción en este documento. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo alquilo C_1 a C_{12} , o en un lenguaje alternativo un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto que puede seleccionarse independientemente de un grupo alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ó 12 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_6), y también incluyendo cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo alquilo de C_2 a C_4 y C_6 a C_8).

De forma similar, se da otro ejemplo representativo de la relación de M_z/M_w para un polímero de etileno proporcionado en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que el M_z/M_w de un polímero de etileno puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, los solicitantes pretenden recitar que M_z/M_w puede ser de aproximadamente 3, aproximadamente 3,1, aproximadamente 3,2, aproximadamente 3,3, aproximadamente 3,4, aproximadamente 3,5, aproximadamente 3,6, aproximadamente 3,7, aproximadamente 3,8, aproximadamente 3,9, aproximadamente 4, aproximadamente 4,1, aproximadamente 4,2, aproximadamente 4,3, aproximadamente 4,4, aproximadamente 4,5, aproximadamente 4,6, aproximadamente 4,7, aproximadamente 4,8, aproximadamente 4,9, aproximadamente 5, aproximadamente 5,1, aproximadamente 5,2, aproximadamente 5,3, aproximadamente 5,4, aproximadamente 5,5, aproximadamente 5,6, aproximadamente 5,7, aproximadamente 5,8, aproximadamente 5,9 o aproximadamente 6. Además, M_z/M_w puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 (por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,2), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6 (por ejemplo, M_z/M_w es en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4 o de aproximadamente 5 a aproximadamente 6). Del mismo modo, todos los otros intervalos descritos en la presente memoria deberían ser interpretados de una manera similar a estos dos ejemplos.

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

Los términos "un," "un/o/a," "el/la," etc., pretenden incluir a las alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de "un soporte de activador" o "un compuesto de metaloceno" pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un soporte de activador o compuesto de metaloceno, respectivamente.

Aunque las composiciones y métodos se describen en términos de "comprender" varios componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden consistir esencialmente en o consisten en los diversos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en o alternativamente, puede consistir en: (i) componente de catalizador I, (ii) componente de catalizador II, y (iii) un activador.

45 Descripción detallada de la invención

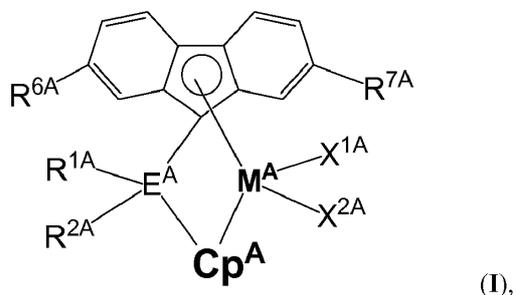
La presente invención se dirige en general a composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando tales composiciones catalíticas, y artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición catalítica, comprendiendo dicha composición catalítica el componente catalizador I, el componente catalizador II y un activador.

En otro aspecto, se proporciona un proceso de polimerización de olefina y, en este aspecto, el proceso comprende poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador, comprende el componente de catalizador I componente catalizador II, y un activador.

Los homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares de olefina pueden producirse usando las composiciones catalíticas y los métodos para la polimerización de olefinas descritos en este documento. Por ejemplo, un polímero de etileno de la presente invención se puede caracterizar por las siguientes propiedades del polímero: una distribución del peso molecular no bimodal, una proporción de M_w/M_n de aproximadamente 3 a aproximadamente 8, una relación de M_z/M_w de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, y una distribución de comonómero inversa.

Componente catalítico I

El componente de catalizador I puede comprender al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I):



5 en donde:

M^A es Ti, Zr, o Hf;

X^{1A} y X^{2A} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

10 E^A es C o Si;

R^{1A} y R^{2A} son independientemente H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, o R^{1A} y R^{2A} están conectados a una forma de un grupo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde R^{1A} y R^{2A} no son grupos arilo;

R^{6A} y R^{7A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

15 Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^A es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono.

La fórmula (I) anterior, cualquier otra fórmula estructural descrita en este documento, y cualquier especie de metaloceno descrita en este documento no están diseñadas para mostrar la estereoquímica o el posicionamiento isomérico de los diferentes restos (por ejemplo, estas fórmulas no están destinadas a mostrar isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque tales compuestos se contemplan y abarcan mediante estas fórmulas y/o estructuras.

El hidrocarbilo se usa en este documento para especificar un grupo radical hidrocarburo que incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadieno, alquino, aralquilo, aralqueno, aralquino y similares, e incluye todos los derivados lineales y/o ramificados, sustituidos, no sustituidos, de los mismos. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilo de esta invención típicamente comprenden hasta 36 átomos de carbono. En otros aspectos, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 24 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 18 átomos de carbono, hasta 12 átomos de carbono, hasta 10 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Por lo tanto, un grupo hidrocarbilo se usa genéricamente para incluir tanto grupos alcóxido como arilóxido, y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos alcóxido y arilóxido (es decir, grupos hidrocarbilo) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido y similares. La expresión grupo hidrocarbiloamino se usa genéricamente para referirse colectivamente a grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino y diarilamino. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbiloamino de esta invención comprenden hasta aproximadamente 36 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilsililo incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilsililo, grupos alquenoilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, y similares, que tienen hasta aproximadamente 36 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilsililo ilustrativos pueden incluir trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbilo, hidrocarbiloamino e hidrocarbilsililo pueden tener hasta 24 átomos de carbono; alternativamente, hasta 18 átomos de carbono; alternativamente, hasta 12 átomos de carbono; alternativamente, hasta 10 átomos de carbono; o alternativamente, hasta 8 átomos de carbono, en otros aspectos de la presente invención.

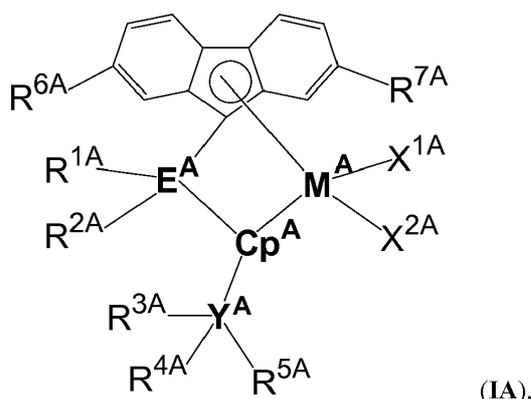
A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo y los grupos alqueno descritos en la presente memoria pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereómeros están incluidos dentro de esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propilo pretende incluir n-propilo e iso-propilo, mientras que el término butilo pretende incluir n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, y así sucesivamente. Por ejemplo, ejemplos no limitantes de

isómeros de octilo incluyen 2-etilhexilo y neo octilo. Los ejemplos adecuados de grupos alquilo que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y similares. Ejemplos ilustrativos de grupos alqueno dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero sin limitación, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo y similares. El grupo alqueno puede ser un grupo alqueno terminal, pero esto no es un requisito. Por ejemplo, los sustituyentes de grupos alqueno específicos pueden incluir, pero no están limitados a, 3-butenilo, 4-pentenilo, 5-hexenilo, 6-heptenilo, 7-octenilo, 3-metil-3-butenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,1-dimetil-4-pentenilo, y similares.

En esta descripción, arilo pretende incluir grupos arilo y arilalquilo, y estos incluyen, pero no se limitan a, fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, alquilo sustituido con fenilo, alquilo sustituido con naftilo, y similares. Por lo tanto, los ejemplos no limitantes de tales restos "arilo" que pueden usarse en la presente invención incluyen fenilo, toliilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo y similares. A menos que se especifique lo contrario, cualquier resto arilo sustituido usado en la presente memoria incluye todos los regioisómeros; por ejemplo, el término toliilo pretende incluir cualquier posible posición del sustituyente, es decir, orto, meta o para.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, en la fórmula (I), al menos uno de R^{1A} y R^{2A} es un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono, o al menos un sustituyente en Cp^A es un grupo alqueno terminal o alquensililo terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el componente de catalizador I comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (IA):



en donde:

M^A es Ti, Zr, o Hf;

X^{1A} y X^{2A} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono;

E^A e Y^A son independientemente C o Si;

R^{1A} y R^{2A} son independientemente H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o R^{1A} y R^{2A} están conectados a una forma de un grupo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 12 átomos de carbono, en donde R^{1A} y R^{2A} no son grupos arilo;

R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^{6A} y R^{7A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente adicional en Cp^A es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

en donde al menos uno de R^{1A} , R^{2A} , R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} es un grupo alqueno.

En las fórmulas (I) y (IA), M^A es Ti, Zr, o Hf. En algunos aspectos descritos en este documento, M^A es tanto Zr como Hf.

X^{1A} y X^{2A} independientemente pueden ser F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo

hidrocarbilo, el grupo hidrocarbiloamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

5 X^{1A} y X^{2A} independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X^{1A} y X^{2A} son independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^{1A} y X^{2A} son independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, tanto X^{1A} como X^{2A} pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^{1A} como X^{2A} pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^{1A} como X^{2A} pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X^{1A} como X^{2A} pueden ser metilo.

E^A en las fórmulas (I) y (IA) y Y^A en la fórmula (IA) son independientemente C o Si. A menudo, tanto E^A como Y^A son C.

10 En las fórmulas (I) y (IA), R^{1A} y R^{2A} son independientemente H; un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 12 átomos de carbono; o R^{1A} y R^{2A} están conectados a una forma de un grupo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, hasta 12 átomos de carbono. Sin embargo, R^{1A} y R^{2A} no son grupos arilo. Los grupos cíclicos incluyen restos cicloalquilo y cicloalqueno y tales restos pueden incluir, pero sin limitación, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo y similares. Por ejemplo, unir
15 por puente el átomo E^A , R^{1A} , y R^{2A} puede formar un resto ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos pueden formarse con heteroátomos de nitrógeno, oxígeno o azufre, generalmente cuando E^A es C. Si bien estos grupos heterocíclicos pueden tener hasta 12 ó 18 átomos de carbono, los grupos heterocíclicos pueden ser grupos de 3 miembros, 4 miembros, 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros en algunos aspectos de esta invención.

20 En un aspecto de la presente invención, R^{1A} y R^{2A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. En otro aspecto, R^{1A} y R^{2A} son independientemente H o un grupo alquilo o un grupo alqueno terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{1A} y R^{2A} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo o butilo. En otro aspecto más, al menos uno de R^{1A} y R^{2A} es un grupo alqueno terminal que tiene hasta 8 átomos de
25 carbono o, como alternativa, hasta 6 átomos de carbono. En otro aspecto más, al menos uno de R^{1A} y R^{2A} es un grupo metilo; por lo tanto, tanto R^{1A} como R^{2A} pueden ser grupos metilo en aspectos de esta invención.

R^{6A} y R^{7A} en el grupo fluorenilo en las fórmulas (I) y (IA) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^{6A} y R^{7A}
30 independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y similares. En algunos aspectos, R^{6A} y R^{7A} son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^{6A} y R^{7A} son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, tanto R^{6A} como R^{7A} pueden ser H o, alternativamente, tanto R^{6A} como R^{7A} pueden ser t-butilo.

35 En la fórmula (IA), R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. Mientras que cualquiera de R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} individualmente puede tener hasta 10 átomos de carbono, el número total de átomos de carbono en R^{3A} , R^{4A} , R^{5A} , y Y^A típicamente es menor o igual a 24; alternativamente, menor o igual que 18; o alternativamente, menos de o igual a 12. En un aspecto de esta invención, Y^A es C o Si, y R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} se seleccionan independientemente entre H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. En otro
40 aspecto, R^{3A} y R^{4A} son independientemente H o metilo, y R^{5A} es un grupo alqueno terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono o, como alternativa, que tiene hasta 6 átomos de carbono.

45 En las fórmulas (I) y (IA), Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado del mismo sustituido con heteroátomos. Posibles sustituyentes en Cp^A pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado y similares. Cp^A puede ser una versión sustituida con heteroátomos de un grupo ciclopentadienilo, uno indenilo o fluorenilo; en tales casos, Cp^A puede comprender uno o más heteroátomos, tales como nitrógeno, silicio, boro, germanio o fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar el resto cíclico respectivo.

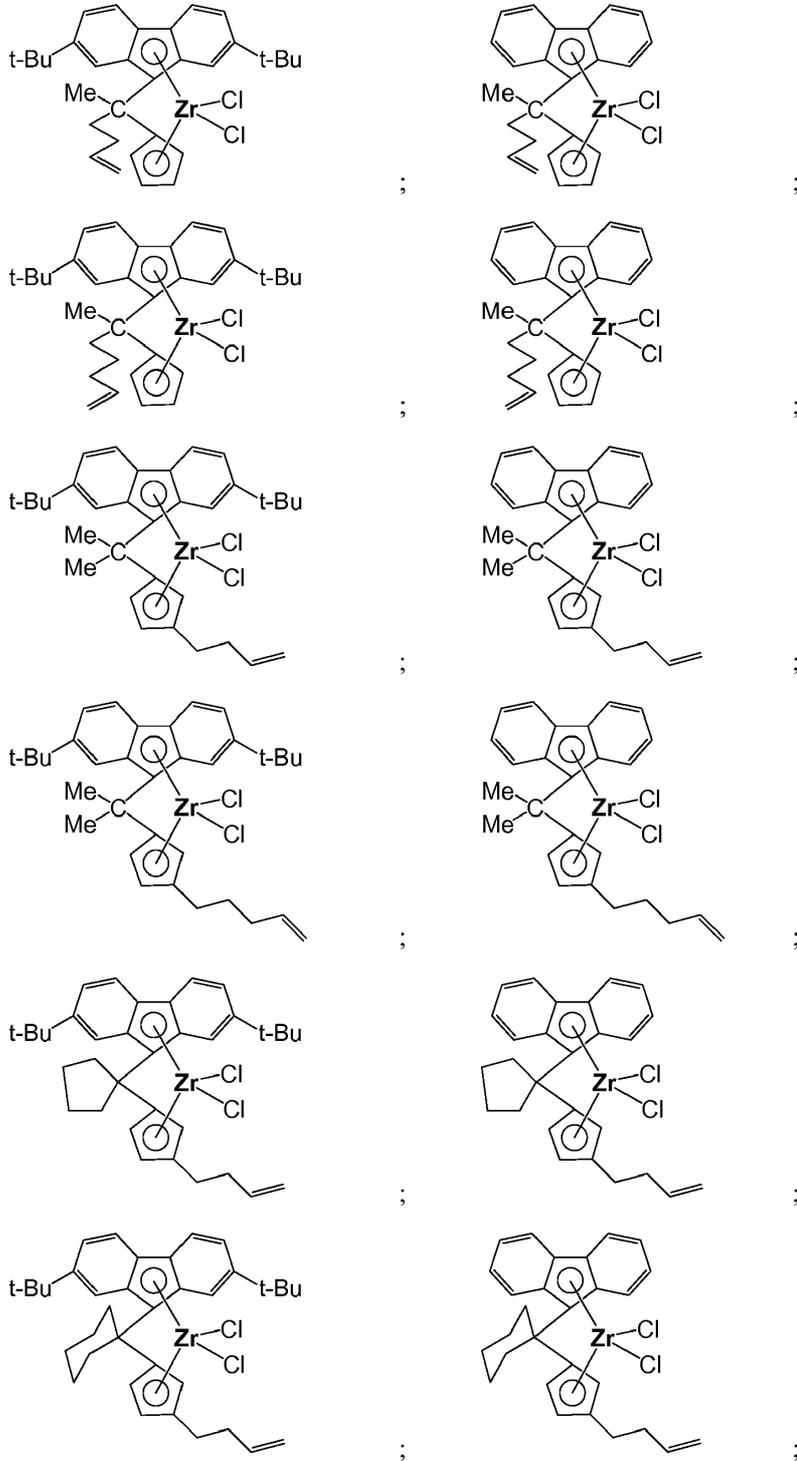
50 En aspectos de esta invención, Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo o un grupo fluorenilo. A menudo, Cp^A es un grupo ciclopentadienilo.

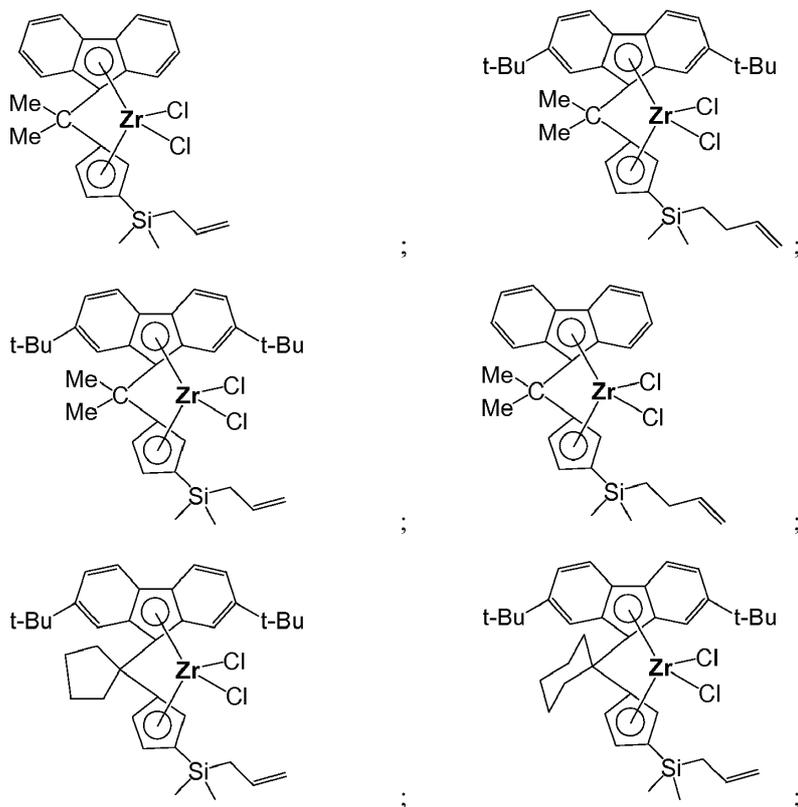
Cualquier sustituyente en Cp^A en la fórmula (I) puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 24 átomos de carbono, o hasta 18 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilsililo ilustrativos proporcionados anteriormente pueden ser sustituyentes en Cp^A , tales como, por ejemplo, grupos alqueno (etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo y similares) o alquensililo. En cuanto a la fórmula (IA), cualquier sustituyente adicional en Cp^A independientemente
55 puede ser H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

En la fórmula (IA), al menos uno de R^{1A} , R^{2A} , R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} es un grupo alqueno, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo, y similares. En algunos aspectos, al menos uno

de R^{1A} , R^{2A} , R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} puede ser un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 10 átomos de carbono; alternativamente, hasta 8 átomos de carbono; alternativamente, hasta 6 átomos de carbono; o alternativamente, hasta 5 átomos de carbono.

5 Los ejemplos no limitantes de compuestos de *ansa*-metalloceno que son adecuados para su uso en el componente catalizador I incluyen, entre otros, los siguientes:



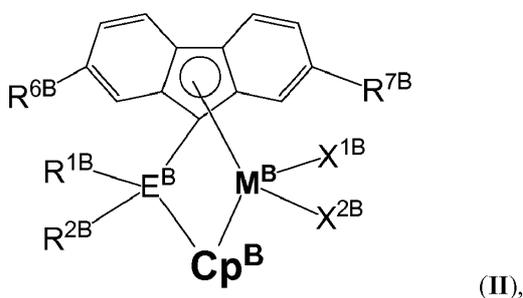


5 y similares, o cualquier combinación de los mismos. Los solicitantes han utilizado las abreviaturas "Me" para metilo y "t-Bu" para terc-butilo. Se pueden emplear otros compuestos de metaloceno en puente en el componente de catalizador I, siempre que el compuesto se ajuste dentro de la fórmula (I) y/o (IA). Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies de metaloceno con puente proporcionadas anteriormente.

10 Otros compuestos representativos de *ansa*-metaloceno que se pueden emplear en el componente catalítico I en algunos aspectos de esta invención se describen en las patentes de los Estados Unidos números 6.524.987, 7.119.153, 7.226.886, y 7.312.283, cuyas descripciones se incorporan en este documento como referencia en su totalidad.

Componente catalítico II

El componente de catalizador II puede comprender al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II):



15 en donde:

M^B es Ti, Zr, o Hf;

20 X^{1B} y X^{2B} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbamilamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^B es C o Si;

R^{1B} y R^{2B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

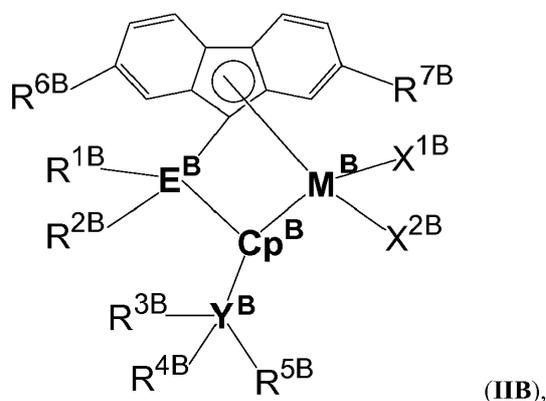
R^{6B} y R^{7B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

5 Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono.

10 Como se indicó anteriormente, la fórmula (II), cualquier otra fórmula estructural descrita en este documento, y cualquier especie de metalloceno descrita en este documento no están diseñadas para mostrar la estereoquímica o el posicionamiento isomérico de los diferentes restos (por ejemplo, estas fórmulas no están destinadas a mostrar isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque tales compuestos se contemplan y abarcan mediante estas fórmulas y/o estructuras.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, en la fórmula (II), al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono, o al menos un sustituyente en Cp^B es un grupo alquenilo terminal o alqueniilsililo terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono.

15 De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el componente catalizador II comprende al menos un compuesto de *ansa*-metalloceno que tiene la fórmula (IIB):



en donde:

M^B es Ti, Zr, o Hf;

20 X^{1B} y X^{2B} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono;

E^B e Y^B son independientemente C o Si;

25 R^{1B} y R^{2B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, en el que al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^{6B} y R^{7B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

30 Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente adicional en Cp^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

en donde al menos uno de R^{1B} , R^{2B} , R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} es un grupo alquenilo.

En las fórmulas (II) y (IIB), M^B es Ti, Zr, o Hf. En algunos aspectos descritos en este documento, M^B es Zr o Hf.

35 X^{1B} y X^{2B} independientemente pueden ser F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbiloamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

X^{1B} y X^{2B} independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X^{1B} y X^{2B} independientemente son Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^{1B} y X^{2B} son

independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, tanto X^{1B} como X^{2B} pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^{1B} como X^{2B} pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^{1B} como X^{2B} pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X^{1B} como X^{2B} pueden ser metilo.

5 E^B en las fórmulas (II) y (IIB) y Y^B en la fórmula (IIB) son independientemente C o Si. A menudo, tanto E^B como Y^B son C.

10 En las fórmulas (II) y (IIB), R^{1B} y R^{2B} son independientemente H; un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Sin embargo, al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo, y el grupo arilo puede tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos no limitantes de restos "arilo" adecuados para R^{1B} y/o R^{2B} incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo y similares.

15 En un aspecto de la presente invención, al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. Por ejemplo, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo. En otro aspecto, R^{1B} es un grupo arilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, y R^{2B} es un grupo alquilo o un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono. En otro aspecto más, R^{1B} es fenilo, y R^{2B} es etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo. En otro aspecto más, R^{1B} y R^{2B} son fenilo.

20 R^{6B} y R^{7B} en el grupo fluorenilo en las fórmulas (II) y (IIB) son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, como alternativa, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^{6B} y R^{7B} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y similares. En algunos aspectos, R^{6B} y R^{7B} son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^{6B} y R^{7B} son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, tanto R^{6B} como R^{7B} pueden ser H o, alternativamente, tanto R^{6B} como R^{7B} pueden ser t-butilo.

25 En la fórmula (IIB), R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. Mientras que cualquiera de R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} individualmente puede tener hasta 10 átomos de carbono, el número total de átomos de carbono en R^{3B} , R^{4B} , R^{5B} , e Y^B típicamente es menor o igual a 24; alternativamente, menor o igual que 18; o alternativamente, menos de o igual a 12. En un aspecto de esta invención, Y^B es C o Si, y R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} se seleccionan independientemente de H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. En otro aspecto, R^{3B} y R^{4B} son independientemente H o metilo, y R^{5B} es un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono o, como alternativa, que tiene hasta 6 átomos de carbono.

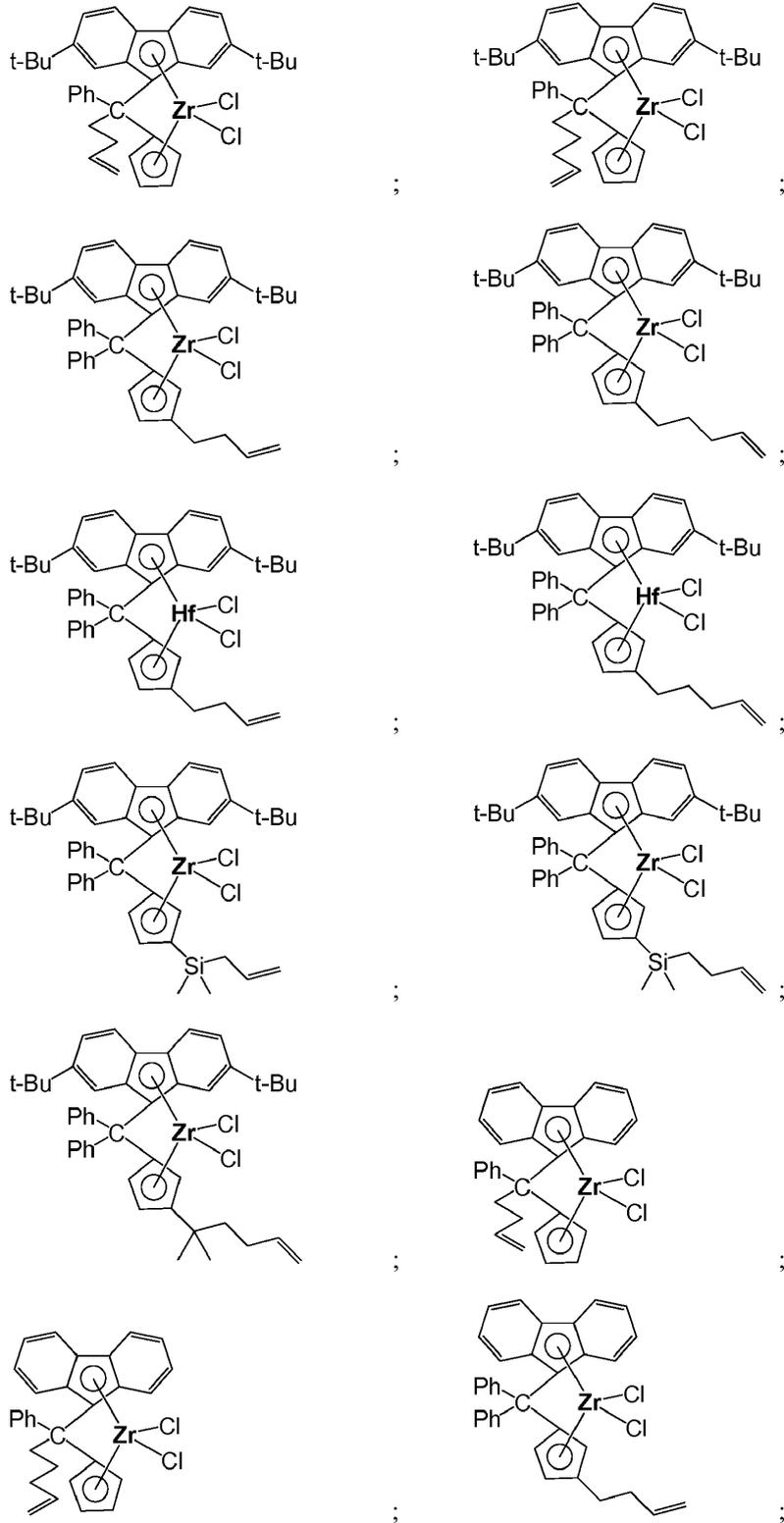
30 En las fórmulas (II) y (IIB), Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado del mismo sustituido con heteroátomos. Posibles sustituyentes en Cp^B pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado y similares. Cp^B puede ser una versión sustituida con heteroátomos de un grupo ciclopentadienilo, un indenilo o un fluorenilo; en tales casos, Cp^B puede comprender uno o más heteroátomos, tales como nitrógeno, silicio, boro, germanio o fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar el resto cíclico respectivo.

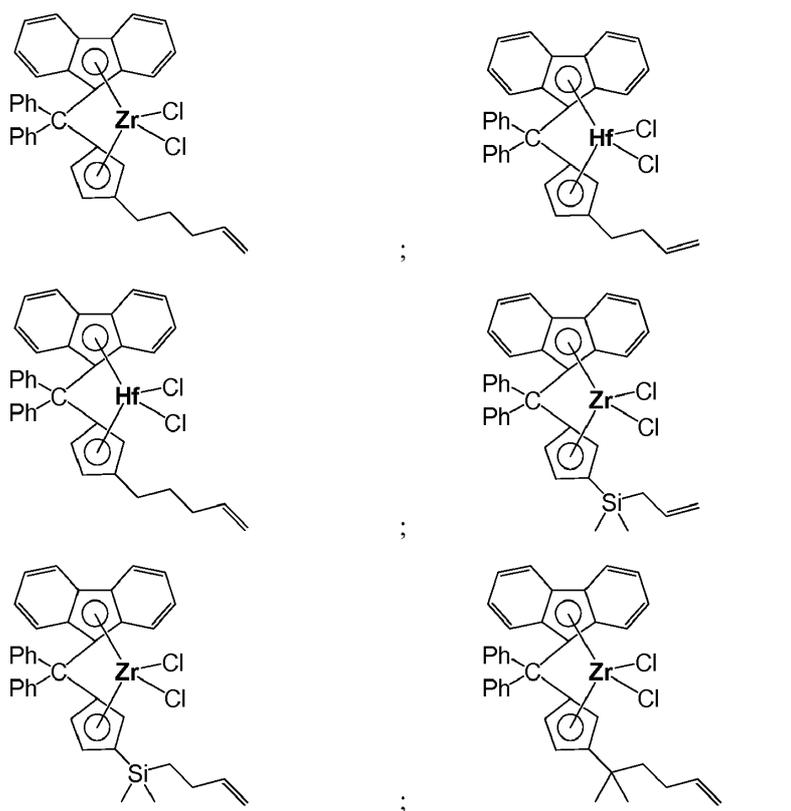
35 En aspectos de esta invención, Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo o un grupo fluorenilo. A menudo, Cp^B es un grupo ciclopentadienilo.

40 Cualquier sustituyente en Cp^B en la fórmula (II) puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 24 átomos de carbono, o hasta 18 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilsililo ilustrativos proporcionados anteriormente pueden ser sustituyentes en Cp^B , tales como, por ejemplo, grupos alquenilo (etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo y similares) o alquensililo. En cuanto a la fórmula (IIB), cualquier sustituyente adicional en Cp^B puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tenga hasta 12 átomos de carbono.

45 En la fórmula (IIB), al menos uno de R^{1B} , R^{2B} , R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} es un grupo alquenilo, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo, y similares. En algunos aspectos, al menos uno de R^{1B} , R^{2B} , R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} puede ser un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 10 átomos de carbono; alternativamente, hasta 8 átomos de carbono; alternativamente, hasta 6 átomos de carbono; o alternativamente, hasta 5 átomos de carbono.

50 Los ejemplos no limitantes de compuestos de *ansa*-metaloceno que son adecuados para su uso en el componente catalizador II incluyen, entre otros, los siguientes:





5 y similares, o cualquier combinación de los mismos. Los solicitantes han utilizado las abreviaturas "Ph" para fenilo y "t-Bu" para terc-butilo. Se pueden emplear otros compuestos de metalloceno en puente en el componente de catalizador II, siempre que el compuesto se ajuste dentro de la fórmula (II) y/o (IIB). Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies de metalloceno con puente proporcionadas anteriormente.

10 Otros compuestos representativos de *ansa*-metalloceno que se pueden emplear en el componente catalítico II en algunos aspectos de esta invención se describen en las patentes estadounidenses números 7.226.886, 7.312.283, 7.517.939, y 7.619.047, cuyas descripciones se incorporan en este documento como referencia en su totalidad.

Activador-soporte

15 La presente invención abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador, que puede ser un activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla con pilares, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato sin capas, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato, o cualquier combinación de los mismos.

20 En general, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez potenciada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador de catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Mientras que el óxido sólido tratado químicamente activa el metalloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición del catalizador. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad mejorada de la composición de catalizador como un todo, en comparación con una composición de catalizador que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

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

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

5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poros superior a aproximadamente 0,1 cc/g. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poros superior a aproximadamente 1,0 cc/g.

10 En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g. En otro aspecto más, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g. En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

15 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la Tabla Periódica o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, 20 Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P y, Zn y Zr.

Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero sin limitación, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido 25 puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos 30 tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas individuales o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero no se limitan a sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-zirconia, aluminato de zinc y similares. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales de óxido tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la 35 Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 12/565.257, cuya descripción se incorpora en este documento como referencia en su totalidad.

El componente que retira electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido con el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no es 40 tratado con al menos un anión que retira electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones atractores de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, y 45 similares, incluidas mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones que retiran electrones pueden ser empleados también en la presente invención. Se contempla que el anión que retira electrones puede ser o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato y similares o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos de esta invención. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, 50 fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Así, por ejemplo, el activador-soporte (p. ej., óxido sólido químicamente tratado) usado en las composiciones catalíticas de la presente invención pueden ser, o pueden comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina fluorada revestida con sílice, alúmina sulfatada revestida con sílice, alúmina fosfatada revestida con sílice, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En algunos aspectos, el activador-soporte 55 comprende alúmina fluorada; alternativamente, comprende alúmina clorada; alternativamente, comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina fluorada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-zirconia fluorada; alternativamente, comprende sílice-zirconia clorada; o alternativamente, comprende alúmina recubierta con sílice fluorada.

60

Si el componente que retira electrones comprende una sal de un anión que retira electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser seleccionado de cualquier catión que permita que la sal se revierta o vuelva a descomponerse al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como fuente del anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento iónico entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialkilamonio, tetraalkilfosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

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

Por lo tanto, un ejemplo de dicho proceso mediante el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión atrayente de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina y luego se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión atractor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se calcina a continuación para formar un óxido sólido tratado. En un procedimiento de este tipo, el primero y segundo compuesto, fuentes de aniones, que retiran electrones, pueden ser compuestos iguales o diferentes.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente atractor de electrones, y opcionalmente se trata con una fuente de metales, incluidas sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metales. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o un ion metálico incluyen, pero no están limitados a, alúmina clorurada impregnada de zinc, alúmina fluorada impregnada de titanio, alúmina fluorada impregnada de zinc, sílice-alúmina clorurada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con zinc, alúmina sulfatada impregnada de zinc, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta de sílice tratada con zinc y luego fluorurada, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

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

El óxido sólido puede ser tratado con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido es tratado con el anión que retira electrones. Después de cualquier método de contacto, se calcina típicamente la mezcla contactada de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

Se usan diversos procedimientos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión que retiran electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de poner en contacto la fuente de anión que retira electrones. El producto de contacto típicamente se calcina durante o después de que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones atractores de electrones. El óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se ha informado de varios procedimientos para preparar soportes para activadores de óxido sólido que pueden ser empleados en esta invención. Por ejemplo, dichos procedimientos se describen en las patentes de EE.UU. N.º 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274 y 6.750.302, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente atractor de electrones, típicamente una fuente de aniones atractor de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente se trata químicamente con un ion metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente, impregnado con metal o que contiene metal. De acuerdo con otro

aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de anión atrayente de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

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

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

- 10
- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión que retira electrones para formar una primera mezcla y
 - 2) calcinar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se produce mediante un proceso que comprende:

- 15
- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión que retira electrones para formar una primera mezcla;
 - 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
 - 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión que retira electrones para formar una segunda mezcla y
 - 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

20 Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se produce o se forma al poner en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión atractor de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de aniones aceptoras de electrones, y cuando hay una ausencia sustancial de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

25 La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se realiza en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Por lo tanto, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Cualquier atmósfera ambiental adecuada puede ser empleada durante la calcinación. En general, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como el aire. Alternativamente, pueden usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

35

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de aniones, opcionalmente tratado con un ion metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominado "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada "agente de cloruración"), una fuente de ión fluoruro (denominada "agente fluorurante"), o una combinación de los mismos, y se calcinan para proporcionar el activador de óxido sólido. Los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorurada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorurada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorozirconico, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla con pilares, tal como una montmorillonita con pilares, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratada con sulfato, fluoruro o cloruro o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos activadores-soportes opcionalmente puede tratarse con un ion metálico.

40

45

50

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro puede ser añadido al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua que incluye, pero no se limita a, alcoholes con uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes fluorados adecuados incluyen, pero no están limitados a,

55

ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido hexafluorotitanico de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorozircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. También pueden emplearse ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro amónico (NH_4HF_2) como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto a fondo el óxido sólido durante la etapa de la calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorados orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero sin limitación, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación, en general, deben ser suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. Fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o el propio flúor (F_2) pueden usarse también con el óxido sólido si es fluorado mientras se calcina. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Un método conveniente de poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. El ion cloruro puede añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede ser tratado con un agente clorante durante la etapa de la calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y de poner en contacto a fondo el óxido durante la etapa de la calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero sin limitación, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro pueden usarse también con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

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

La sílice-alúmina utilizada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poros superior a aproximadamente 0,5 cc/g. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el volumen de poro es mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina generalmente tiene un área superficial mayor que aproximadamente 100 m^2/g . De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el área superficial es mayor que aproximadamente 250 m^2/g . Incluso, en otro aspecto, el área superficial es mayor que aproximadamente 350 m^2/g .

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención típicamente tiene un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 8% a aproximadamente 30%, de alúmina en peso. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con alto contenido de alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina varía típicamente de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, o de aproximadamente 65% a aproximadamente 80% en peso de alúmina. De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma mediante un proceso en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente

sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero sin limitación, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

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

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de esta invención comprende un activador-soporte intercambiable de iones, que incluye pero no se limita a compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras de capas o sin capas y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, se usan aluminosilicatos estratificados intercambiables con iones, tales como arcillas con pilares, como activadores-soportes. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de ion intercambiable, puede ser, opcionalmente, tratado con al menos un anión que retira electrones tal como los descritos en la presente memoria, aunque normalmente el activador-soporte de ion intercambiable, no es tratado con un anión que retira electrones.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de esta invención comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los activadores-soportes minerales de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos en capas intercambiables con iones tales como arcillas con pilares. Aunque se usa el término "soporte", no pretende ser interpretado como un componente inerte de la composición de catalizador, sino que debe considerarse una parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación íntima con el componente de metaloceno.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los materiales arcillosos de esta invención abarcan materiales en su estado natural o que se han tratado con diversos iones mediante humectación, intercambio iónico o formación de pilares. Típicamente, el soporte-activador de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han intercambiado iónicamente con cationes grandes, que incluyen cationes complejos metálicos altamente cargados polinucleares. Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de esta invención también abarcan arcillas que han sido intercambiadas iónicamente con sales simples, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al (III), Fe (II), Fe (III) y Zn (II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte comprende una arcilla con pilares. La expresión "arcilla con pilares" se usa para referirse a materiales de arcilla que han sido intercambiados iónicamente con cationes complejos metálicos grandes, típicamente polinucleares, altamente cargados. Los ejemplos de tales iones incluyen, pero no están limitados a, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos y otros iones grandes. Por lo tanto, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan luego dentro de las capas intermedias de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares de óxido metálico, soportando eficazmente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. Por lo tanto, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura reticular expandida y se mejora la porosidad. Los poros resultantes pueden variar de forma y tamaño como una función del material pilareado y del material de arcilla matriz usado. Ejemplos de pilareado y arcillas pilareadas se encuentran en: T. J. Pinnavaia, Science 220 (4.595), 365-371 (1983); J. M. Thomas, Intercalation Chemistry, (eds., S. Whittington y A. Jacobson) Cap. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); patente de EE.UU. N.º 4.452.910; patente de EE.UU. N.º 5.376.611 y patente de EE.UU. N.º 4.060.480; cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

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

Si se desea, la arcilla pilareada puede ser pretratada. Por ejemplo, se pretrata una bentonita con pilares mediante secado a aproximadamente 300°C en una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3

horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se describe un ejemplo de pretratamiento, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales son abarcadas por esta invención.

5 El activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánico, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero sin limitación, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitadas, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

10 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno se pueden precontactar con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez que la mezcla precontactada de compuesto(s) de metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, la composición que comprende adicionalmente el activador-soporte se denomina mezcla "postcontactada". Puede dejarse que la mezcla puesta en contacto posteriormente permanezca más en contacto durante un segundo período de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

20 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno se pueden precontactar con un monómero de olefina y un activador-soporte durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada de compuesto(s) de metaloceno, monómero de olefina y activador-soporte se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende adicionalmente el organoaluminio se denomina mezcla "postcontactada". La mezcla puesta en contacto posteriormente puede dejarse que permanezca más en contacto durante un segundo período antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

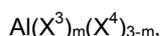
25 **Compuestos de organoaluminio**

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



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

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



35 donde X^3 es un hidrocarbilo; X^4 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m es de 1 a 3, inclusive. El término "hidrocarbilo" se usa en el presente documento para especificar un grupo radical hidrocarbonado e incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye los derivados de los mismos, sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, y/o sustituidos con heteroátomo.

40 En un aspecto, X^3 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención, X^3 es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^3 puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo, y similares, en otro aspecto más de la presente invención.

45 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, X^4 es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, X^4 se selecciona independientemente de flúor y cloro. Incluso, en otro aspecto, X^4 es cloro.

En la fórmula, $Al(X^3)_m(X^4)_{3-m}$, m es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m es 3. El valor de m no se restringe a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de racimo de organoaluminio.

50 Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitación, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos no limitantes de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-

hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un método de precontacto de un compuesto de metalloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte para formar una composición de catalizador. Cuando la composición de catalizador se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, se agrega una porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla precontactada y se agrega otra porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el activador-soporte de óxido sólido. Sin embargo, la totalidad del compuesto de organoaluminio puede usarse para preparar la composición del catalizador bien en la etapa de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Alternativamente, todos los componentes del catalizador se ponen en contacto en un solo paso.

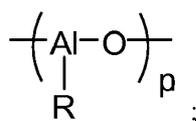
Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio utilizado en las mezclas tanto puestas en contacto previamente como puestas en contacto posteriormente y cualquier compuesto adicional de organoaluminio añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen sin considerar si se utiliza un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

Compuestos aluminoxanos

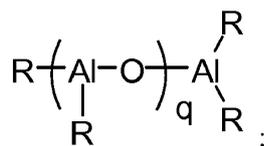
La presente invención proporciona además una composición catalítica que puede comprender un compuesto aluminoxano. Como se usa en el presente documento, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos de aluminoxano, composiciones, mezclas o especies discretas, independientemente de cómo se preparen, formen o proporcionen de otro modo dichos aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición catalítica que comprende un compuesto de aluminoxano en la que se proporcione aluminoxano como el poli(óxido de hidrocarbiloaluminio) o en la que se proporcione aluminoxano como la combinación de un compuesto alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos también se conocen como poli(óxidos de hidrocarbilo de aluminio) u organoaluminoxanos.

Los otros componentes del catalizador típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un disolvente de un compuesto de hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, compuestos intermedios y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta manera se recoge mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante filtración. Alternativamente, la composición del catalizador se introduce en el reactor de polimerización sin aislarla.

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



en donde R en esta fórmula es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p es un número entero de 3 a 20, están abarcados por esta invención. El resto AIRO mostrado en este documento también constituye la unidad repetitiva en un aluminoxano lineal. De esta manera, aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



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

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

Por lo tanto, los aluminóxanos que se pueden emplear en las composiciones catalíticas de la presente invención se representan generalmente mediante fórmulas tales como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$, y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminóxano que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, 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. El metilaluminóxano, el etilaluminóxano y el isobutilaluminóxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan poli(óxido de metilo y aluminio), poli(óxido de etilo de aluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como los descritos en la patente de EE.UU. N.º 4.794.096, incorporado en el presente documento por referencia en su totalidad.

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

Al preparar una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) respecto a los moles totales de compuesto(s) de metaloceno en la composición generalmente está entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, aluminóxano puede ser añadido a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1.000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l, o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

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

Compuestos organoboro/organoborato

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

Cualquier compuesto fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser utilizado con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio y similares, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero sin limitación, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no pretenden limitarse a la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, forman aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan con compuestos organometálicos o de metaloceno, como se describe en la patente de los Estados Unidos 5.919.983, la descripción de la cual se incorpora en este documento como referencia en su totalidad. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pág. 14756-14768, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

En general, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales del compuesto de organoboro u organoborato (o compuestos) respecto a los moles totales de compuestos de metaloceno en la composición de catalizador está en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorgano borato utilizado es de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuestos de metaloceno (componente de catalizador I, componente de catalizador II y cualquier otro compuesto de metaloceno). De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto

de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato es de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuestos de metaloceno.

Compuestos iónicos ionizantes

5 La presente invención proporciona además una composición catalítica que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un cocatalizador para potenciar la actividad de la composición del catalizador. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante mediante la extracción total o parcial de un ligando aniónico, posiblemente un ligando no alcadienílico, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador o cocatalizador independientemente de si ioniza el metaloceno, abstrae un ligando de manera que forme un par de iones, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente se coordina con un ligando o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

10

15 Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el(los) compuesto(s) de metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad potenciada de composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que no contenga un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, 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, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(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(pentafluoro-fenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetrakis(p-tolilo)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio y similares, o combinaciones de los mismos. Compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a éstos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las patentes de EE.UU. N.º 5.576.259 y 5.807.938, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

20

25

30

35

40

45

Monómeros olefínicos

Los reactivos insaturados que se pueden emplear con las composiciones catalíticas y los procesos de polimerización de esta invención incluyen típicamente compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización que utilizan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., que utilizan un monómero olefínico con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros de etileno, terpolímeros, etc. resultantes generalmente contienen una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno a menudo tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

50

55

En esta invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con las composiciones catalíticas de esta invención incluyen, pero sin limitación, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-

60

5 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 (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también pueden ser polimerizadas como se ha descrito anteriormente. El estireno puede emplearse también como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina es una olefina C₂-C₁₀; alternativamente, el monómero de olefina es etileno; o alternativamente, el monómero de olefina es propileno.

10 Si se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el proceso de polimerización comprende etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina adecuados incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y similares, o combinaciones de los mismos. Según un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos.

15 Generalmente, la cantidad de comonómero introducido en una zona del reactor para producir el copolímero es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero en base al peso total del monómero y el comonómero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. Incluso, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero.

20 Aunque no se pretende limitar por esta teoría, cuando se usan como reaccionantes olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de la polimerización. De esta manera, no se esperaría que parte (o partes) ramificada y/o cíclica de la olefina eliminada un poco del doble enlace carbono-carbono impida la reacción en la forma en que lo puedan hacer los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactivo es etileno, por lo que las polimerizaciones son una homopolimerización que implica solo etileno, o copolimerizaciones con diferentes olefinas acíclicas, cíclicas, terminales, internas, lineales, ramificadas, sustituidas o no sustituidas. Además, las composiciones catalíticas de esta invención pueden ser usadas en la polimerización de compuestos diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

35 **Composición del catalizador**

La presente invención emplea composiciones catalíticas que contienen el componente de catalizador I, el componente de catalizador II y al menos un activador. Estas composiciones catalíticas pueden ser utilizadas para producir poliolefinas – homopolímeros, copolímeros, y similares – para diversas aplicaciones de uso final. Los componentes del catalizador I y II se discutieron anteriormente. En aspectos de la presente invención, se contempla que el componente de catalizador I puede contener más de un compuesto de metalloceno y/o el componente de catalizador II puede contener más de un compuesto de metalloceno. Adicionalmente, también puede utilizarse más de un activador.

45 Generalmente, las composiciones catalíticas de la presente invención comprenden el componente de catalizador I, el componente de catalizador II y al menos un activador. En aspectos de la invención, el al menos un activador puede comprender al menos un activador-soporte. Los soportes para activadores útiles en la presente invención se describieron anteriormente. Las composiciones catalíticas de este tipo pueden comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (los compuestos de organoaluminio adecuados también se comentaron anteriormente). De este modo, una composición de catalizador de esta invención puede comprender el componente de catalizador I, el componente de catalizador II, al menos un activador-soporte y al menos un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el al menos un activador-soporte puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorurada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada y similares, o combinaciones de los mismos. Además, el al menos un compuesto de organoaluminio puede comprender 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.

60 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende el componente de catalizador I, el componente de catalizador II, al menos un activador-soporte y al menos un compuesto de organoaluminio, en el que esta composición de catalizador está sustancialmente libre de compuestos

de aluminóxanos, organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente exenta de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente exenta de compuestos organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente exenta de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se comentará más adelante, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede consistir esencialmente en componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio, en la que ningún otro material está presente en la composición de catalizador que aumentaría/disminuiría la actividad de la composición de catalizador por más de aproximadamente 10% de la actividad catalítica de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

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

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

En un aspecto particular contemplado en este documento, la composición de catalizador es una composición de catalizador dual que comprende un activador (uno o más de uno), solo un componente de catalizador I, un compuesto de *ansa*-metaloceno, y solo un componente de catalizador II compuesto de *ansa*-metaloceno. Por ejemplo, la composición de catalizador puede comprender al menos un activador, solo un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), y solo un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II). Alternativamente, la composición de catalizador puede comprender al menos un activador, solo un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (IA), y solo un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (IIB). En estos aspectos, solo están presentes dos compuestos de metaloceno en la composición de catalizador, es decir, un componente de catalizador I compuesto de *ansa*-metaloceno y un componente de catalizador II compuesto de *ansa*-metaloceno. También se contempla que una composición de catalizador de metaloceno doble puede contener cantidades minoritarias de uno o varios compuestos de metaloceno adicional, pero esto no es un requisito, y generalmente la composición de doble catalizador puede consistir esencialmente en los dos compuestos de metaloceno mencionados anteriormente, y en la ausencia sustancial de cualquiera de los compuestos de metaloceno adicionales, en donde cualquier compuesto de metaloceno adicional no aumentaría/disminuiría 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 los compuestos de metaloceno adicionales.

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

El compuesto de metaloceno del componente de catalizador I, el compuesto de metaloceno del componente de catalizador II, o ambos, se pueden precontactar con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un compuesto de organoaluminio por un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte. El primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio varía típicamente de un período de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el proceso de precontacto se lleva a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en las que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un diferente conjunto de componentes catalíticos. Por ejemplo, al menos dos componentes catalíticos se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido por poner en contacto la primera mezcla con al menos otro componente del catalizador formando una segunda mezcla, y así sucesivamente.

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

En otro aspecto, uno o más de los componentes del catalizador puede dividirse y usarse en diferentes tratamientos de puesta en contacto previa. Por ejemplo, parte de un componente del catalizador se alimenta a un primer recipiente de precontacto para poner en contacto previamente con al menos otro componente del catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente del catalizador es alimentado a un segundo recipiente de precontacto para poner en contacto previamente con al menos otro componente del catalizador, o se alimenta

directamente al reactor, o una de sus combinaciones. La puesta en contacto previa puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitados, varios dispositivos de mezclado estático, un matraz, un recipiente de cualquier tipo o combinaciones de estos aparatos.

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

Una vez que la mezcla precontactada de un compuesto de metaloceno del componente de catalizador I, y/o compuesto de metaloceno del componente de catalizador II, monómero de olefina y cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, esta composición (con la adición del activador-soporte) se denomina "mezcla postcontactada." La mezcla postcontactada permanece opcionalmente en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de puesta en contacto posterior entre la mezcla puesta en contacto previamente y el activador-soporte varían, en general, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto está en un intervalo de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 1 hora. La etapa de puesta en contacto previa, la etapa de puesta en contacto posterior o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin poner en contacto previamente o poniendo en contacto posteriormente. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de puesta en contacto previa ni una etapa de puesta en contacto posterior.

La mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente que permita la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla puesta en contacto previamente y el activador-soporte de manera que una parte de los componentes de la mezcla puesta en contacto previamente se inmoviliza, adsorbe o deposita en él. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla postcontactada generalmente se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 0°F (-17,8 °C) a aproximadamente 150°F (65,6 °C), o de aproximadamente 40°F (4,4 °C) a aproximadamente 95°F (35°C).

Según un aspecto de esta invención, la relación en peso del componente de catalizador I al componente de catalizador II en la composición de catalizador generalmente está en un intervalo de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100. En otro aspecto, la relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 75:1 a aproximadamente 1:75, de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1:50, o de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:30. Todavía, en otro aspecto, la relación en peso del componente de catalizador I al componente de catalizador II en la composición de catalizador está en un intervalo de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 1:25. Por ejemplo, la relación en peso puede estar en un intervalo de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20, de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 1:15, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5.

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

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

55 En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuestos de metaloceno (total de componente de catalizador I y componente de catalizador II) respecto al activador-soporte está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un activador-soporte esta relación se basa en el peso total del activador-soporte. En otro aspecto, esta relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. Incluso, en otro aspecto, la

relación en peso de los compuestos de metaloceno con respecto al activador-soporte está en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Las composiciones catalíticas de la presente invención generalmente tienen una actividad de catalizador mayor que aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por gramo de activador-soporte por hora (abreviado gP/(gAS·hr)). En otro aspecto, la actividad del catalizador es mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 200, o mayor que aproximadamente 250 gP/(gAS·hr). En otro aspecto más, las composiciones catalíticas de esta invención se caracterizan por tener una actividad de catalizador mayor que aproximadamente 500, mayor que aproximadamente 1000, o mayor que aproximadamente 2000 gP/(gAS·hr). Todavía, en otro aspecto, la actividad del catalizador es mayor que aproximadamente 3000 gP/(gAS·hr). Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 80°C y una presión del reactor de aproximadamente 350 psig.

Como se discutió anteriormente, cualquier combinación del compuesto de metaloceno del componente de catalizador I y/o del componente de catalizador II, el activador-soporte, el compuesto de organoaluminio, y el monómero de olefina, se puede precontactar en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier puesta en contacto previa con un monómero de olefina no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de puesta en contacto previa sea el mismo que la olefina que se tiene que polimerizar. Además, cuando una etapa de puesta en contacto previa entre cualquier combinación de los componentes catalíticos se emplea durante un primer período de tiempo, esta mezcla puesta en contacto previamente se puede usar en una posterior etapa de puesta en contacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, uno o más compuestos de metaloceno, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno pueden usarse en un paso de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada puede ponerse en contacto con el activador-soporte para formar una mezcla postcontactada que se pone en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del(de los) compuesto(s) de metaloceno, el monómero olefínico, el activador-soporte y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla puesta en contacto posteriormente se deja, opcionalmente, permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de puesta en contacto posterior, antes de iniciar el proceso de polimerización. De acuerdo con un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualquier componente de catalizador restante es de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora.

Proceso de polimerización

Las composiciones catalíticas de la presente invención pueden usarse para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Uno de tales procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador de la presente invención comprende poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica comprende el componente catalizador I, el componente catalizador II, y al menos un activador. El componente de catalizador I puede comprender al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) o, alternativamente, al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (IA). El componente de catalizador II puede comprender al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II) o, alternativamente, al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (IIB).

De acuerdo con un aspecto de la invención, el proceso de polimerización emplea una composición de catalizador que comprende el componente de catalizador I, el componente de catalizador II y al menos un activador, en donde el al menos un activador comprende al menos un activador-soporte. Esta composición de catalizador puede comprender además al menos un compuesto de organoaluminio. Compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir, pero no están limitados a, 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 cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización emplea una composición de catalizador que comprende solo un componente de catalizador I compuesto de *ansa*-metaloceno (es decir, un compuesto de metaloceno que tiene fórmula (I) o la fórmula (IA)), solo un componente de catalizador II compuesto de *ansa*-metaloceno (es decir, un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (II) o la fórmula (IIB)), al menos un activador-soporte, y al menos un compuesto de organoaluminio.

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, el proceso de polimerización emplea una composición de catalizador que comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II y al menos un activador, en donde el al menos un activador comprende al menos un compuesto de aluminóxano, al menos un compuesto de organoboro u organoborato, al menos un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

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

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

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

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

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

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

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

pueden ser entremezcladas para la polimerización. Calor y presión pueden ser empleados apropiadamente para obtener unas condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

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

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

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

Las presiones adecuadas variarán también según el tipo de reactor y de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente inferior a 1000 psig (6,9 MPa). La presión para la polimerización en fase gaseosa es usualmente de aproximadamente 200 (1,4 MPa) a 500 psig (3,4 MPa). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o en autoclave generalmente se realiza a aproximadamente 20.000 a 75.000 psig (138 MPa a 517 MPa). Los reactores de polimerización pueden hacerse funcionar también en una región supercrítica que se produce, en general, a altas temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Los aspectos de esta invención se refieren a procesos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente al menos un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina producido por el proceso puede tener una relación de M_z/M_w de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. Además, o alternativamente, el polímero de olefina puede tener una relación de M_w/M_n de aproximadamente 3 a aproximadamente 8. Además, o alternativamente, el polímero de olefina puede tener una distribución de peso molecular no bimodal y/o una distribución de comonómero inversa, que se analizarán más adelante a continuación.

Los procesos de polimerización de esta invención pueden realizarse en presencia de hidrógeno, aunque esto no es un requisito. De acuerdo con un aspecto de esta invención, se controla la relación de hidrógeno con respecto al monómero de olefina en el proceso de polimerización. Esta relación en peso puede variar de 0 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de hidrógeno, basado en el peso del monómero de olefina. Por ejemplo, la relación de reactivo o de alimentación de hidrógeno respecto al monómero de olefina puede controlarse en una relación en peso que cae dentro de un intervalo de 0 ppm a aproximadamente 7500 ppm, de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 5000 ppm, o de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1000 ppm.

También se contempla que el monómero, el comonómero (o comonómeros) y/o el hidrógeno puedan pulsarse periódicamente en el reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la Patente de Estados Unidos N° 5.739.220 y la Publicación de Patente de Estados Unidos N° 2004/0059070, cuyas descripciones se incorporan en este documento como referencia en su totalidad.

En las polimerizaciones de etileno, la relación de alimentación de hidrógeno respecto al monómero de etileno, independientemente del(de los) comonómero(s) empleado(s), generalmente se controla en una relación en peso dentro de un intervalo de 0 ppm a aproximadamente 1000 ppm, o de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 500 ppm, pero el objetivo de relación de peso específico puede depender del peso molecular del polímero deseado o del índice de fusión (MI). Para polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, etc.) que tienen un MI alrededor de 1 g/10 min, la relación en peso de hidrógeno a etileno está típicamente en un intervalo de 0 ppm a aproximadamente 750 ppm, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 500 ppm, o de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 300 ppm.

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

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

Polímeros y artículos

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

Los polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con esta invención generalmente tienen un índice de fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 50 g/10 min, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 g/10 min, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 20 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 g/10 minutos.

La densidad de los polímeros basados en etileno producidos usando los compuestos de metalloceno descritos en este documento típicamente está dentro del intervalo de aproximadamente 0,88 a aproximadamente 0,97 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno está en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,95 g/cm³. Incluso, en otro aspecto, la densidad está en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,94 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,93 g/cm³.

Los polímeros de etileno, tales como copolímeros y terpolímeros, dentro del alcance de la presente invención generalmente tienen un índice de polidispersidad, una relación entre el peso molecular medio ponderado (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn) en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 8. En algunos aspectos descritos en este documento, la relación de Mw/Mn está en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 7,5, de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. Por ejemplo, el Mw/Mn del polímero puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,8, de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 5,6, de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 5,4, de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 5,2, o de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 5.

La relación de Mz/Mw para los polímeros de esta invención está a menudo en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. Mz es el peso molecular medio z, y Mw es el peso molecular medio ponderado. De acuerdo con un aspecto, el Mz/Mw de los polímeros de etileno de esta invención está en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,8, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,6, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,4, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,2, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 5. De acuerdo con otro aspecto, Mz/Mw está en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4,8; alternativamente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 4,5; alternativamente, de aproximadamente 3,1 a aproximadamente 4,5; o alternativamente, de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 4,5.

Los polímeros de etileno pueden tener, en algunos aspectos de esta invención, un Mz dentro de un intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 975.000 g/mol, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 125.000 a aproximadamente 900.000, de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 850.000 g/mol, o de aproximadamente 175.000 a aproximadamente 800.000 g/mol. Por consiguiente, el Mz del polímero de etileno puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 750.000 g/mol en aspectos de esta invención. En otros aspectos, los polímeros de etileno de esta invención tienen una distribución de pesos moleculares en la que la curva de distribución de pesos moleculares no tiene un componente de alto peso molecular que se extienda hasta un peso molecular superior a 10.000.000 g/mol.

Los polímeros de esta invención también se pueden caracterizar por tener una distribución de peso molecular no bimodal. Como se usa en el presente documento, "no bimodal" significa que no hay dos picos distinguibles en la curva de distribución del peso molecular (según se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) u otra técnica analítica reconocida). No bimodal incluye distribuciones unimodales, donde solo hay un pico. Los picos tampoco son distinguibles si hay dos picos en la curva de distribución del peso molecular y no hay un valle obvio entre los picos, o uno de los picos no se considera como un pico distinguible, o ambos picos no se consideran picos

distinguibles. **Las FIGS. 1-5** ilustran curvas de distribución de peso molecular bimodales representativas. En estas figuras, hay un valle entre los picos, y los picos se pueden separar o deconvolucionar. A menudo, una distribución de peso molecular bimodal se caracteriza por tener un componente (o distribución) identificable de alto peso molecular y un componente (o distribución) identificable de bajo peso molecular. Por el contrario, **las FIGS. 6-11** ilustran curvas de distribución de peso molecular no bimodales representativas. Estas incluyen distribuciones de peso molecular unimodales, así como curvas de distribución que contienen dos picos que no se pueden distinguir fácilmente, separar o deconvolucionar.

Los polímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros) producidos usando los procesos de polimerización y los sistemas de catalizador descritos anteriormente tienen una distribución de comonomero inversa. Una distribución de comonomero inversa, como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero en el que los componentes de mayor peso molecular del polímero tienen una mayor incorporación de comonomero que los componentes de menor peso molecular. Generalmente, hay una incorporación creciente de comonomero a pesos moleculares más altos es aproximadamente 20% mayor, o 30% mayor, que a pesos moleculares más bajos. En un aspecto, la cantidad de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos es aproximadamente 50% más alta que a pesos moleculares más bajos. Otra caracterización de una distribución de comonomero inversa es que el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales es mayor en Mw que en Mn.

Además, la SCBD (distribución de ramificación de cadena corta) de polímeros de la presente invención se puede caracterizar por la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono total del polímero en D10 con el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90, es decir, (SCB en D10)/(SCB en D90). D90 es el peso molecular al que el 90% del polímero en peso tiene un peso molecular mayor, y D10 es el peso molecular al que el 10% del polímero en peso tiene un peso molecular mayor. D90 y D10 se representan gráficamente en la **FIG. 12** para una curva de distribución del peso molecular en función del logaritmo creciente del peso molecular. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 respecto al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90 está en un intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5. Por ejemplo, la relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 respecto al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90 puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 3. Generalmente, los polímeros descritos en este documento tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales a D90, y esto típicamente varía con la densidad del polímero.

Asimismo, el SCBD de los polímeros de la presente invención se puede caracterizar por la relación del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D15 respecto al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D85, es decir, (SCB en D15)/(SCB en D85). D85 es el peso molecular al que el 85% del polímero en peso tiene mayor peso molecular, y D15 es el peso molecular al que el 15% del polímero en peso tiene un peso molecular mayor. D85 y D15 se representan gráficamente en la **FIG. 13** para una curva de distribución del peso molecular en función del logaritmo creciente del peso molecular. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D15 respecto al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D85 está en un intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 4. Por ejemplo, la relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D15 respecto al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D85 puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 3,5, o de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,5.

Además, los polímeros de esta invención se pueden caracterizar por tener un gráfico del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero frente al logaritmo del peso molecular del polímero que es sustancialmente lineal entre D85 y D15. **Las FIGS. 14-15** son ejemplos ilustrativos de un análisis de regresión lineal para un SCBD respectivo. Los triángulos en las representaciones representan datos medidos de SCB a pesos moleculares dados. Las líneas rectas sólidas en las representaciones son las líneas de tendencia del análisis de regresión lineal de los datos medidos. Las ecuaciones en las representaciones son para las líneas de tendencia. R^2 es el parámetro de correlación para la línea de tendencia en cada gráfico. Para los fines de esta descripción, una resina de polímero tendrá un SCBD "sustancialmente lineal" si un análisis de regresión lineal da como resultado un R^2 de la línea de tendencia para el SCBD medido de más de 0,8. En base a esta definición, la **FIG. 14** se considera que tiene un SCBD sustancialmente lineal usando análisis de regresión lineal (R^2 es igual a aproximadamente 0,97). Por el contrario, la **FIG. 15** no tiene un SCBD sustancialmente lineal basado en el análisis de regresión lineal (R^2 es igual a aproximadamente 0,68). En algunos aspectos de esta invención, R^2 puede ser mayor que aproximadamente 0,85, o mayor que aproximadamente 0,90, o mayor que aproximadamente 0,95.

Generalmente, los polímeros de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de cadena larga, con típicamente menos de aproximadamente 0,05 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, pero mayores que cero. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono totales es menor que aproximadamente 0,04, menor que aproximadamente 0,03, menor que aproximadamente 0,02 o menor que aproximadamente 0,01. Además, los polímeros de la presente invención pueden tener menos de

aproximadamente 0,009, menos de aproximadamente 0,008, menos de aproximadamente 0,007, menos de aproximadamente 0,006 o menos de aproximadamente 0,005 LCB por 1000 átomos de carbono totales, en otros aspectos de esta invención.

5 Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno de la presente invención se puede caracterizar por una distribución de peso molecular no bimodal; una relación de Mw/Mn de aproximadamente 3 a aproximadamente 8; una relación de Mz/Mw de aproximadamente 3 a aproximadamente 6; y una distribución de comonomero inversa. Otro ejemplo de polímero de etileno tiene una distribución de peso molecular no bimodal; una relación de Mw/Mn de aproximadamente 3 a aproximadamente 6; una relación de Mz/Mw de aproximadamente 3 a aproximadamente 5; y una distribución de comonomero inversa. Aún otro polímero de etileno descrito en la presente memoria tiene una
10 distribución de peso molecular no bimodal; una relación de Mw/Mn de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 5; una relación de Mz/Mw de aproximadamente 3 a aproximadamente 4,5; y una distribución de comonomero inversa. Tales polímeros ilustrativos también se pueden caracterizar adicionalmente por un Mz en un intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 975.000 g/mol, y/o un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 g/10 min, y/o una densidad de aproximadamente 0,90 a
15 aproximadamente 0,95 g/cm³, y/o menos de aproximadamente 0,008 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, y/o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 de átomos de carbono totales en D90, y/o una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 respecto al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90 en un intervalo de 1,1 a aproximadamente 5, y/o una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D15 respecto al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D85 en un intervalo de 1,1 a aproximadamente 4, y/o un gráfico sustancialmente lineal del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero frente al logaritmo del peso molecular del polímero entre D90 y D10.

25 Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y así sucesivamente, pueden formarse en diversos artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película para la agricultura, una pieza de un automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tejido, una película o recipiente para envasar alimentos, un artículo de un servicio de alimentación, un depósito de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un forro, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, un hoja o cinta, un juguete, y similares. Para formar estos artículos
30 pueden emplearse varios procedimientos. Ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de hoja, extrusión de un perfil, termoformado, y similares. Además, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar un ventajoso procesamiento del polímero o de los atributos del producto en su uso final.

Ejemplos

35 La invención se ilustra además mediante los ejemplos siguientes, que no deben interpretarse en modo alguno como limitaciones que se imponen al alcance de esta invención. Después de leer la descripción en este documento, se pueden sugerir otros diversos aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos a cualquier experto en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos.

40 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 ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

45 Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de 145°C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l como estabilizante en el TCB. Se utilizó un volumen de inyección de 200 µL con una concentración de polímero nominal de 1,5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150°C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas eran tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300 mm) y se calibraron con un patrón amplio de polietileno lineal (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había
50 determinado el peso molecular.

Se obtuvieron datos de distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) usando una celda de flujo calentado a temperatura elevada SEC-FTIR (Polymer Laboratories) como se describe en P.J. DesLauriers, D.C. Rohlifing, y E.T. Hsieh, Polymer, 43, 159 (2002).

55 El soporte-activador de alúmina sulfatada empleado en los Ejemplos 1-6 se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se obtuvo bohemia de W.R. Grace Company bajo la designación "Alumina A" y que tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 ml/g. Este material se obtuvo como un polvo que tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 100 micras. Este material se impregnó hasta humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente

15% de sulfato. Esta mezcla se colocó entonces en una bandeja plana y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

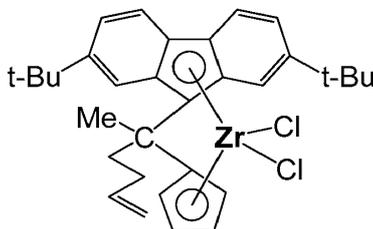
5 Para calcinar el soporte, se colocaron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras que el polvo estaba soportado en el disco, el aire (puede ser sustituido por nitrógeno) secado al pasar a través de una columna de tamiz molecular 13X, fue soplado hacia arriba a través del disco a la velocidad lineal de aproximadamente 1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora (de 0,045 a 0,051 metro cúbico por hora). Se encendió entonces un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y se elevó la temperatura a una velocidad de aproximadamente 400°C por hora hasta la temperatura de calcinación deseada de aproximadamente 600°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidificar durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Posteriormente, el soporte-activador de alúmina sulfatada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

15 Los ensayos de polimerización se realizaron en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,8 litros) de la siguiente manera. Primero, el reactor se purgó con nitrógeno y luego con vapor de isobutano. Se añadieron aproximadamente 0,5 ml de triisobutilaluminio 1M (TIBA), 100-130 mg de activador-soporte de alúmina sulfatada (SA) y la cantidad deseada de MET 1 y/o MET 2 (ver a continuación las estructuras de MET 1 y MET 2) en ese orden a través de un puerto de carga mientras se descarga el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron 1,8-2,0 l de isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a 75-80°C. Luego, se añadieron 30-45 gramos de 1-hexeno al reactor, seguido de la introducción de etileno e hidrógeno, con el hidrógeno añadido a una relación de masa fija con respecto al flujo de etileno. El hidrógeno se almacenó en un recipiente a presión de 340 ml y se añadió con el etileno a través de un sistema de alimentación automático, mientras que la presión total del reactor se mantuvo a 305 psig o 355 psig (2,1 MPa o 2,4 MPa) mediante la adición combinada de etileno/hidrógeno/isobutano. El reactor se mantuvo y se controló a 75°C u 80°C durante todo el tiempo de ejecución de 30 minutos de la polimerización. Al finalizar, el isobutano y el etileno se expulsaron del reactor, el reactor se abrió y el producto polimérico se recogió y se secó.

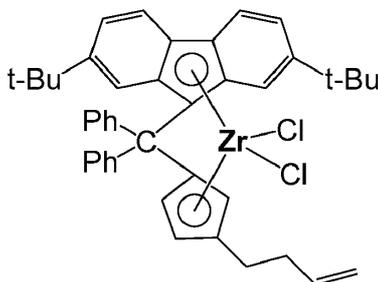
25 Ejemplos 1-6

Polímeros producidos utilizando Metaloceno MET 1 y/o Metaloceno MET 2

El Metaloceno MET 1 tiene la siguiente estructura:



El Metaloceno MET 2 tiene la siguiente estructura:



30 MET 1 y MET 2 pueden prepararse de acuerdo con cualquier método adecuado. Las técnicas representativas se describen en las patentes de EE.UU. núms. 7.064.225 y 7.517.939, cuyas descripciones se incorporan en este documento como referencia en su totalidad.

35 Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultante para los ejemplos comparativos 1-3 se enumeran en la **Tabla I**. Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultante para el ejemplo comparativo 4 y los ejemplos inventivos 5-6 se enumeran en la **Tabla II**. La relación en peso de MET 1: MET 2 fue aproximadamente 20:1 en el Ejemplo 5, y aproximadamente 13:1 en el Ejemplo 6.

Como se muestra en las **Tablas I-II**, la relación Mz/Mw para los Ejemplos 1-4 fue menor que 3. Por el contrario, la relación Mz/Mw para los Ejemplos 5-6 fue mayor que 3.

5 La **FIG. 16** ilustra las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 5-6. Los polímeros de los Ejemplos 5-6 tienen una distribución de peso molecular unimodal. La **FIG. 17** compara el contenido de SCB como una función del logaritmo del peso molecular para los polímeros de los Ejemplos 5-6, así como también proporciona un análisis de regresión lineal respectivo. Los polímeros de los Ejemplos 5-6 exhiben una distribución de comonomero inversa y, además, el SCBD de los polímeros de los Ejemplos 5-6 es sustancialmente lineal.

10 La **FIG. 18** ilustra un gráfico del contenido de SCB - el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono - como una función del logaritmo del peso molecular, y un análisis de regresión lineal, para el polímero del Ejemplo 6. Entre D15 y D85, el gráfico del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero frente al logaritmo del peso molecular del polímero es sustancialmente lineal. Usando el análisis de regresión lineal, el R^2 de la línea de tendencia es igual a aproximadamente 0,99.

Tabla I. Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los Ejemplos 1-3.

Ejemplo	Tipo de Metaloceno	Metaloceno (mg)	1-hexeno (g)	Hidrógeno (mg)	SA (mg)	g PE producidos
1	MET 2	0,5	35	132	109	300
2	MET 2	0,38	45	120	130	207
3	MET 1	2	43	47	117	305

- Notas sobre la **Tabla I:**
 - Condiciones de polimerización: 355 psig (2,44 MPa) de presión, 80°C, 2 litros de isobutano

Tabla I (continuación).

Ejemplo	MI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw
1	2,0	0,9243	31.700	105.500	233.500	3,3	2,2
2	0,9	0,9156	41.900	142.500	387.200	3,4	2,7
3	1,3	0,9142	45.900	106.900	188.400	2,3	1,8

15 **Tabla II.** Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los Ejemplos 4-6.

Ejemplo	Tipo de Metaloceno	Metaloceno (mg)	1-hexeno (g)	H ₂ /etileno (ppm)	SA (mg)	g PE producidos
4	MET 1	2	30	300	100	238
5	MET 1+2	2 + 0,1	30	300	100	233
6	MET 1+2	2 + 0,15	30	300	100	291

- Notas sobre la **Tabla II:**
 - Condiciones de polimerización: presión de 305 psig (2,10 MPa), 75°C, 1,8 litros de isobutano

Tabla II (continuación).

Ejemplo	MI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw
4	4,6	0,9260	31.000	84.700	184.100	2,7	2,2
5	2,3	0,9263	26.500	104.900	357.900	4,0	3,4
6	2,1	0,9247	28.400	107.000	377.900	3,8	3,5

Ejemplos comparativos 7-8

20 Propiedades poliméricas de resinas de poliolefinas comercialmente disponibles

El Ejemplo comparativo 7 es una resina de LLDPE disponible de Dow Chemical Company bajo la designación de grado Dow Elite® 5100. El Ejemplo Comparativo 8 es una resina de LLDPE disponible de Dow Chemical Company

bajo la designación de grado Dow Elite® 5400. Las propiedades del polímero de los ejemplos comparativos 7-8 se enumeran en la **Tabla III**. Los datos de Mn, Mw, Mz, Mw/Mn y Mz/Mw se determinaron de la misma manera que los de los Ejemplos 1-6, usando el procedimiento analítico descrito anteriormente. Como se muestra en la **Tabla III**, el Mz/Mw de estos polímeros es menor que 3, de hecho, menor que 2,5.

5 **Tabla III.** Propiedades poliméricas de los Ejemplos Comparativos 7-8.

Ejemplo	MI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw
7	0,85	0,920	37.200	117.700	269.100	3,2	2,3
8	1,0	0,916	31.800	118.300	264.700	3,7	2,2

- Notas sobre la **Tabla III**:

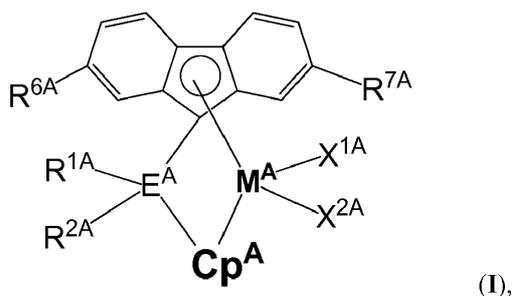
- MI y Densidad son propiedades nominales tomadas de la literatura del producto sobre los grados específicos de resina

REIVINDICACIONES

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

- 5 poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente al menos un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II y al menos un activador, en donde:

el componente de catalizador I comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I):



en donde:

- 10 M^A es Ti, Zr, o Hf;

X^{1A} y X^{2A} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

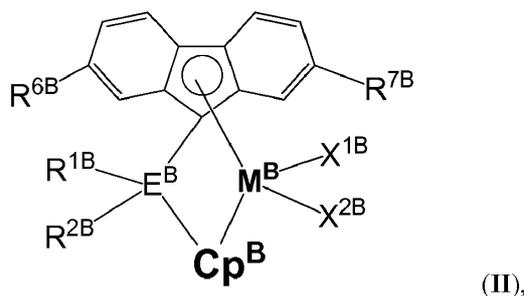
E^A es C o Si;

- 15 R^{1A} y R^{2A} son independientemente H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, o R^{1A} y R^{2A} están conectados a una forma de un grupo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde R^{1A} y R^{2A} no son grupos arilo;

R^{6A} y R^{7A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

- 20 Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^A es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono; y

el componente de catalizador II comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II):



en donde:

- 25 M^B es Ti, Zr, o Hf;

X^{1B} y X^{2B} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^B es C o Si;

- 30 R^{1B} y R^{2B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

R^{6B} y R^{7B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono.

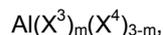
5 **2.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de catalizador comprende al menos un activador, solo un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), y solo un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II).

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el al menos un activador comprende al menos un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en el que:

10 el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titanía, circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. y

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

15 **4.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de catalizador comprende además al menos un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:



en donde:

20 X^3 es un hidrocarbilo;

X^4 es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y

m es de 1 a 3, inclusive.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que:

25 el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos; y

30 el al menos un activador comprende al menos un activador-soporte, y en el que al menos un activador-soporte comprende alúmina fluorada, alúmina clorurada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconía fluorada, sílice-zirconía clorurada, sílice-zirconía bromada, sílice-zirconía sulfatada, sílice-titanía fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada o cualquier combinación de los mismos.

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

35 **7.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que:

en la fórmula (I):

al menos uno de R^{1A} y R^{2A} es un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono; o

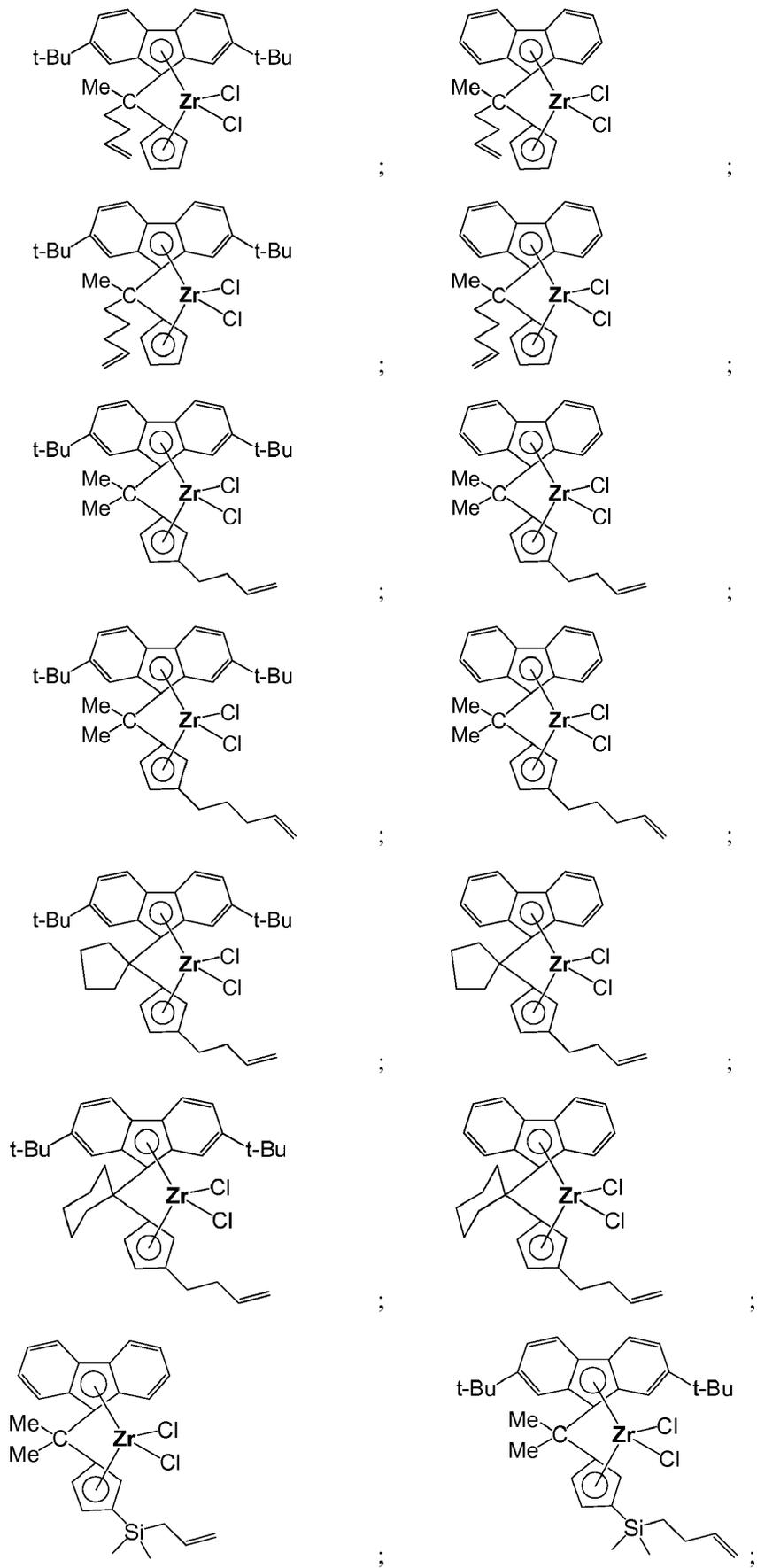
al menos un sustituyente en Cp^A es un grupo alqueno terminal o alquensililo terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

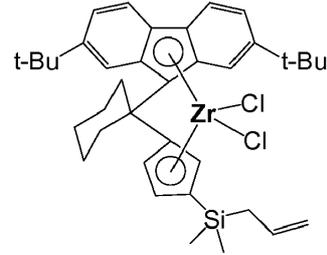
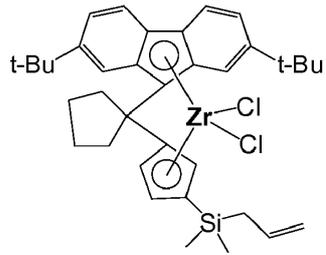
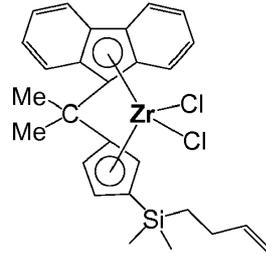
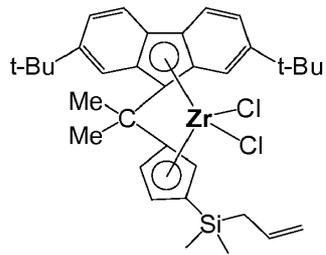
40 en la fórmula (II):

al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo alqueno terminal que tiene hasta a 12 átomos de carbono; o

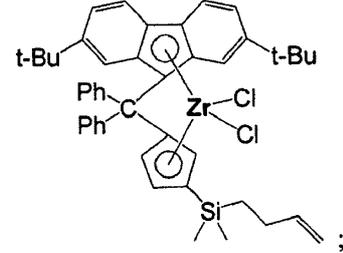
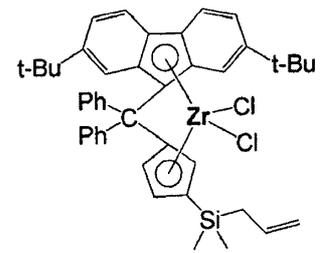
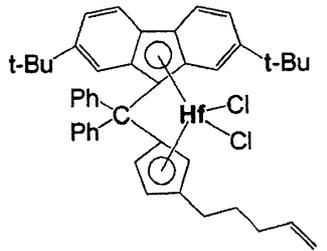
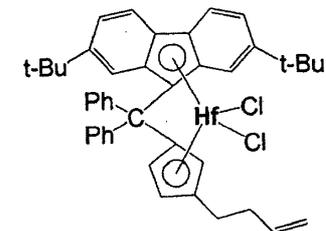
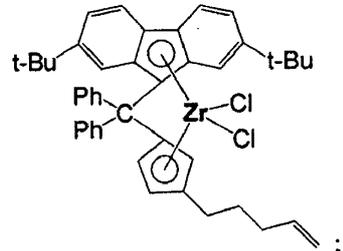
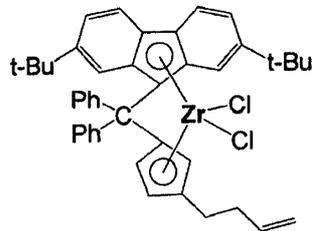
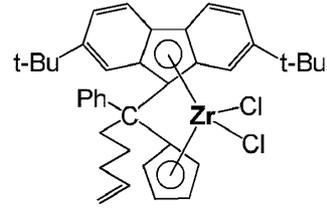
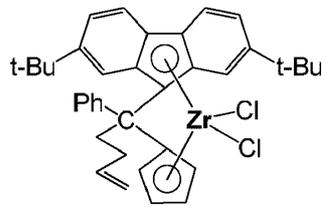
o al menos un sustituyente en Cp^B es un grupo alqueno terminal o alquensililo terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono.

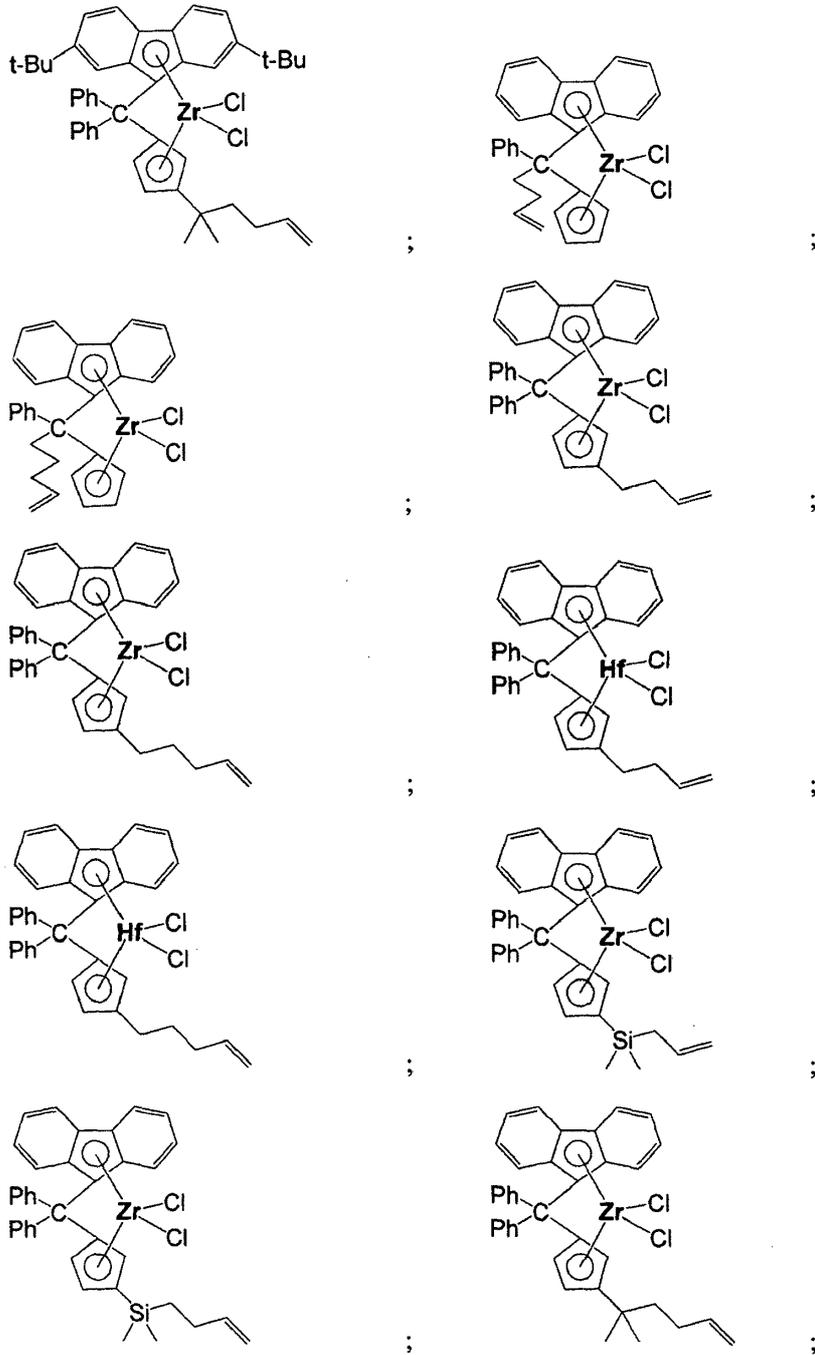
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el componente catalizador I comprende:





o cualquier combinación de los mismos, o en el que el componente catalizador II comprende:



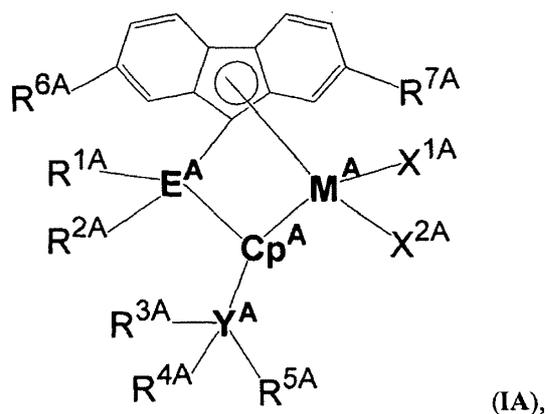


5

o cualquier combinación de los mismos.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que:

el componente de catalizador I comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (IA):



en donde:

M^A es Ti, Zr, o Hf;

5 X^{1A} y X^{2A} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono;

E^A e Y^A son independientemente C o Si;

10 R^{1A} y R^{2A} son independientemente H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o R^{1A} y R^{2A} están conectados a una forma de un grupo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 12 átomos de carbono, en donde R^{1A} y R^{2A} no son grupos arilo;

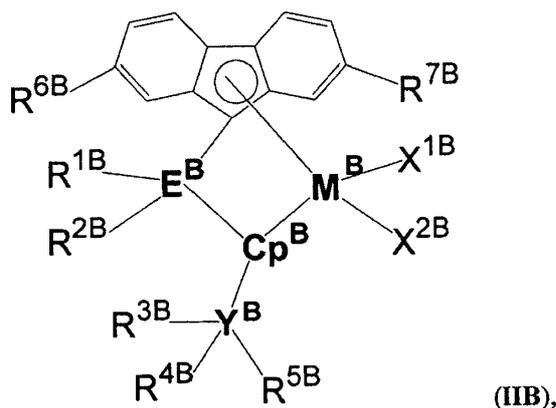
R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^{6A} y R^{7A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

15 Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente adicional en Cp^A es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

en el que al menos uno de R^{1A} , R^{2A} , R^{3A} , R^{4A} , y R^{5A} es un grupo alqueno; y

el componente de catalizador II comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II B):



en donde:

20 M^B es Ti, Zr, o Hf;

X^{1B} y X^{2B} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono;

E^B e Y^B son independientemente C o Si;

R^{1B} y R^{2B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, en el que al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^{6B} y R^{7B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

- 5 Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente adicional en Cp^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

en donde al menos uno de R^{1B} , R^{2B} , R^{3B} , R^{4B} , y R^{5B} es un grupo alquenilo.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que:

- 10 M^A y M^B son independientemente Zr o Hf;

X^{1A} , X^{2A} , X^{1B} , y X^{2B} son independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo;

E^A , E^B , Y^A , y Y^B son C;

R^{3A} , R^{4A} , R^{3B} , y R^{4B} son independientemente H o metilo;

R^{5A} y R^{5B} son independientemente un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono;

- 15 R^{6A} , R^{7A} , R^{6B} , y R^{7B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; y

Cp^A y Cp^B son independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo,

o en donde:

R^{1B} y R^{2B} son fenilo;

R^{6A} , R^{7A} , R^{6B} , y R^{7B} son independientemente H o t-butilo; y

- 20 Cp^A y Cp^B son ciclopentadienilo.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde una relación en peso del componente catalizador I respecto al componente catalizador II en la composición catalítica está en un intervalo de 100: 1 a 1: 100, o el monómero olefínico es etileno, y el al menos un comonómero olefínico comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una mezcla de los mismos.

- 25 12. Un polímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular no bimodal; una relación de M_w/M_n de 3 a 8; una relación de M_z/M_w de 3 a 6; y una distribución de comonómero inversa.

13. El polímero de la reivindicación 12, en donde:

la relación de M_w/M_n del polímero está en un intervalo de 3 a 6;

- 30 la relación de M_z/M_w del polímero está en un intervalo de 3 a 5;

el polímero tiene un M_z en un intervalo de 100.000 a 975.000 g/mol;

el polímero tiene un índice de fusión en un intervalo de 0,1 a 30 g/10 min;

el polímero tiene una densidad de 0,90 a 0,95 g/cm³; o

- 35 el polímero tiene menos de 0,008 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales; o cualquier combinación de los mismos,

o

el polímero tiene de 1 a 10 ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales en D90;

una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono total del polímero en D10 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D90 está en un intervalo de 1,1 a 5;

- 40 una relación del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono total del polímero en D15 al número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D85 están en un intervalo de 1,1 a 4; o

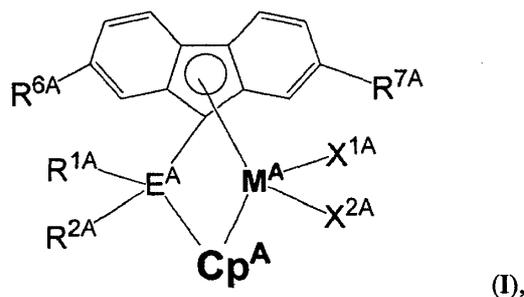
un gráfico del número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero frente al logaritmo del peso molecular del polímero es sustancialmente lineal entre D85 y D15; o

cualquier combinación de los mismos.

14. Un artículo que comprende el polímero de la reivindicación 12 o la reivindicación 13.

- 5 15. Una composición de catalizador que comprende el componente de catalizador I, componente de catalizador II y al menos un activador, en donde:

el componente de catalizador I comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I):



en donde:

- 10 M^A es Ti, Zr, o Hf;

X^{1A} y X^{2A} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

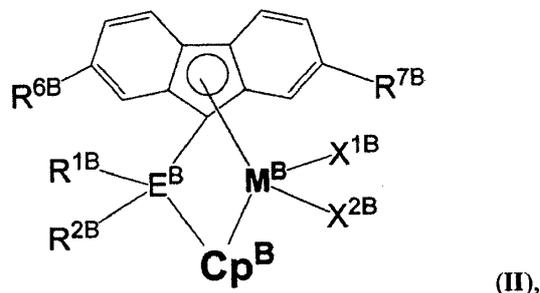
E^A es C o Si;

- 15 R^{1A} y R^{2A} son independientemente H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, o R^{1A} y R^{2A} están conectados a una forma de un grupo cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde R^{1A} y R^{2A} no son grupos arilo;

R^{6A} y R^{7A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

- 20 Cp^A es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^A es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono; y

el componente de catalizador II comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II):



en donde:

- 25 M^B es Ti, Zr, o Hf;

X^{1B} y X^{2B} son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en donde R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^B es C o Si;

- 30 R^{1B} y R^{2B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, en donde al menos uno de R^{1B} y R^{2B} es un grupo arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

R^{6B} y R^{7B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp^B es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, o un derivado sustituido con heteroátomo del mismo, cualquier sustituyente en Cp^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 36 átomos de carbono.

FIG. 1

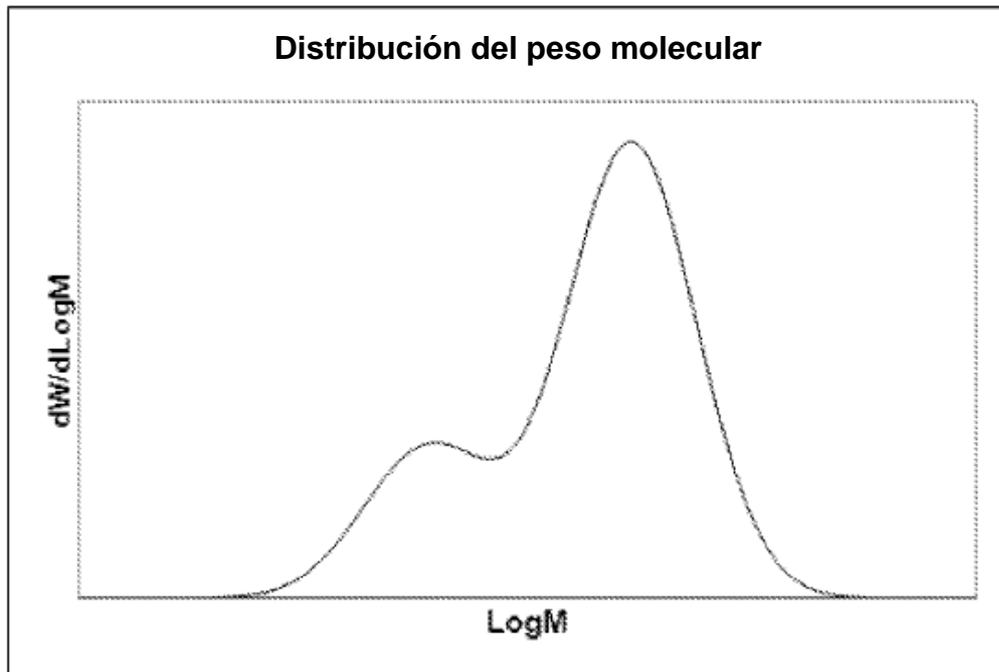


FIG. 2

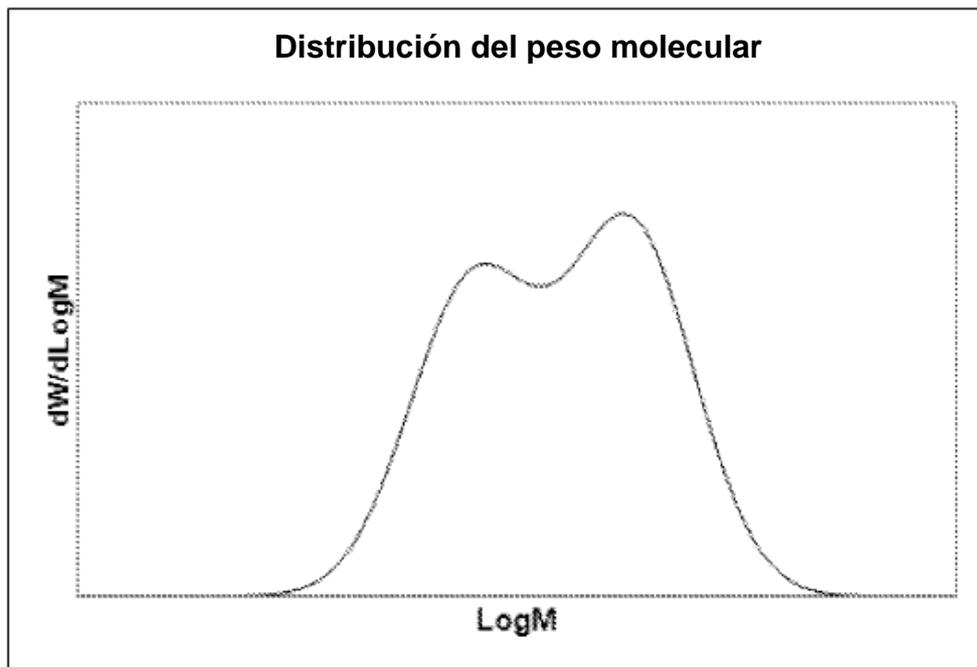


FIG. 3

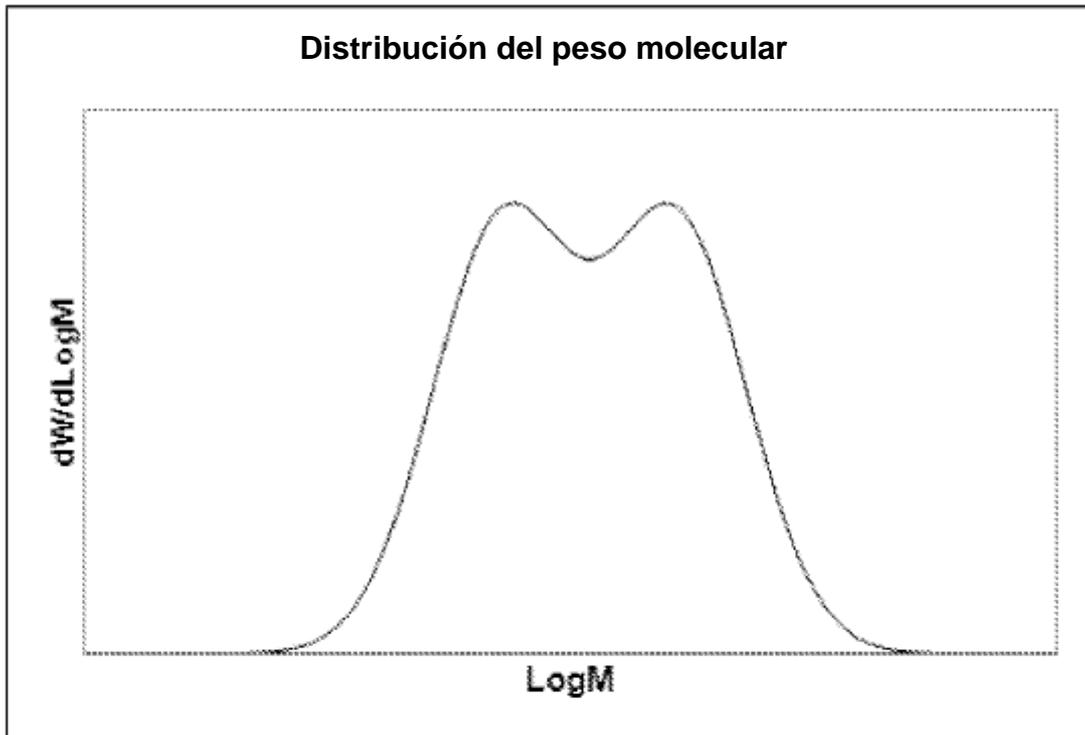


FIG. 4

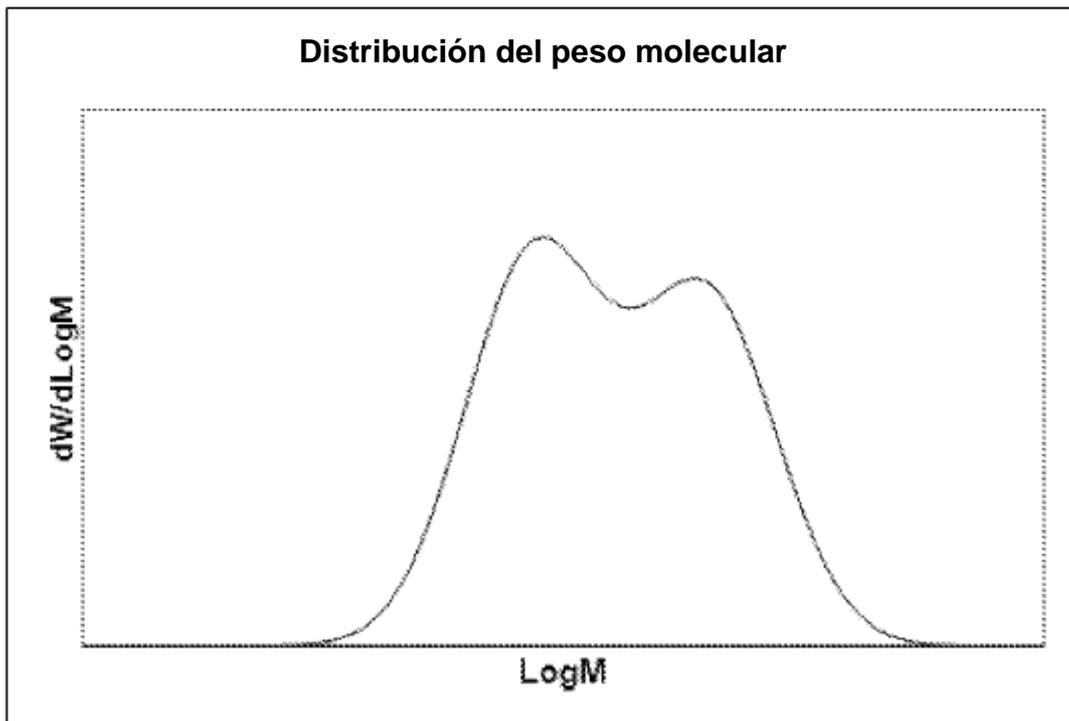


FIG. 5

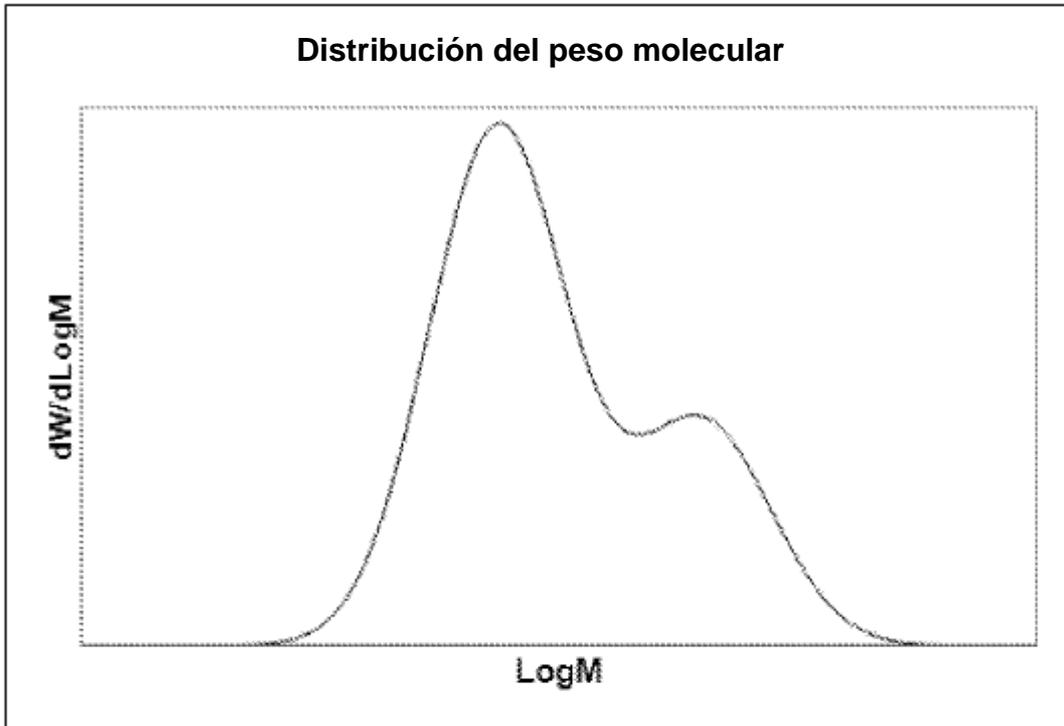


FIG. 6

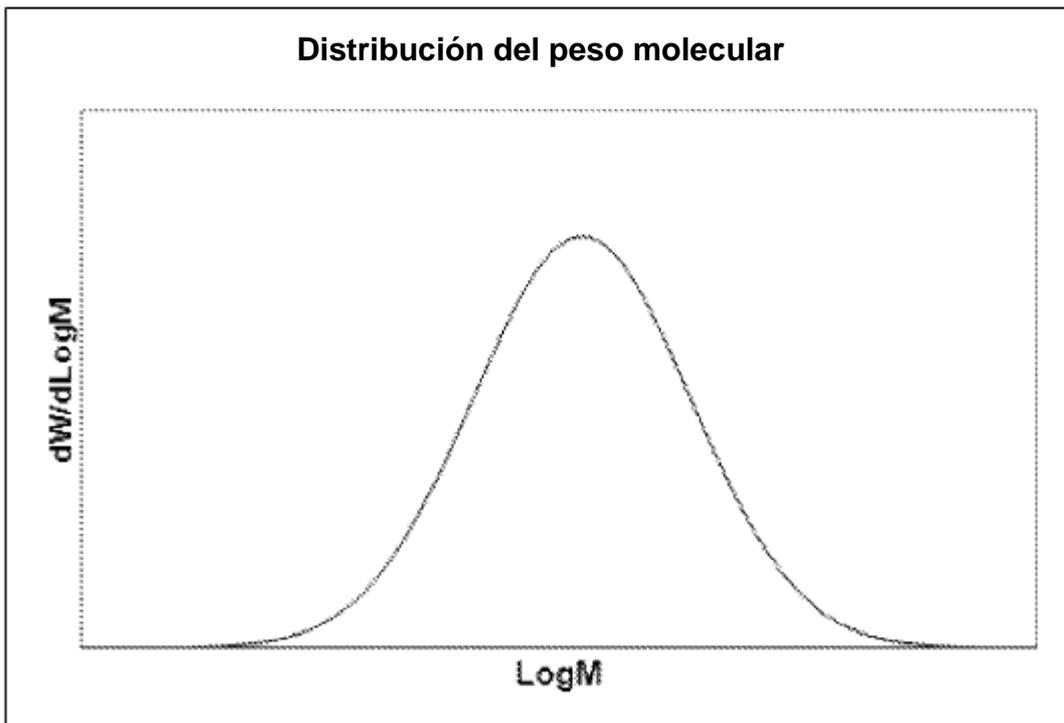


FIG. 7

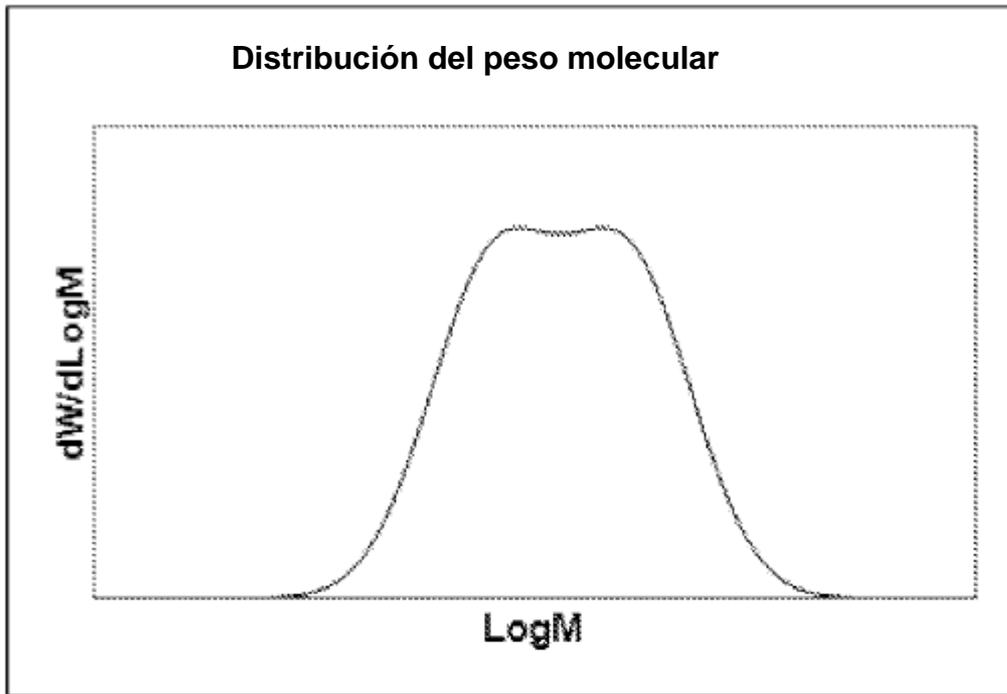


FIG. 8

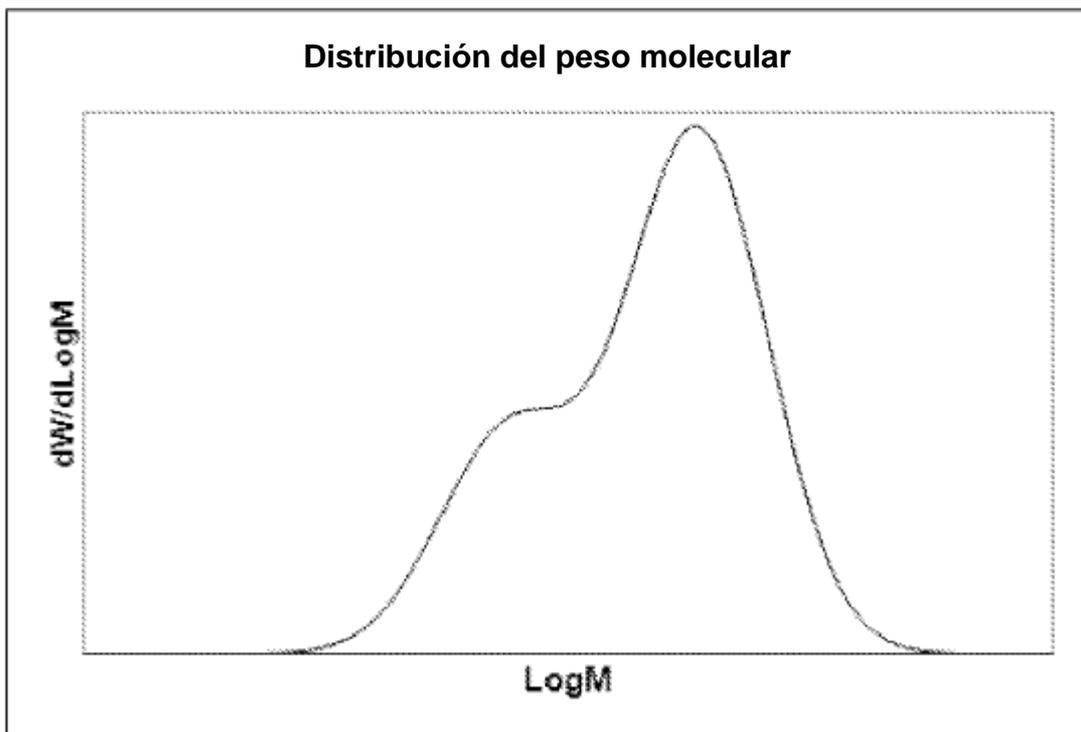


FIG. 9

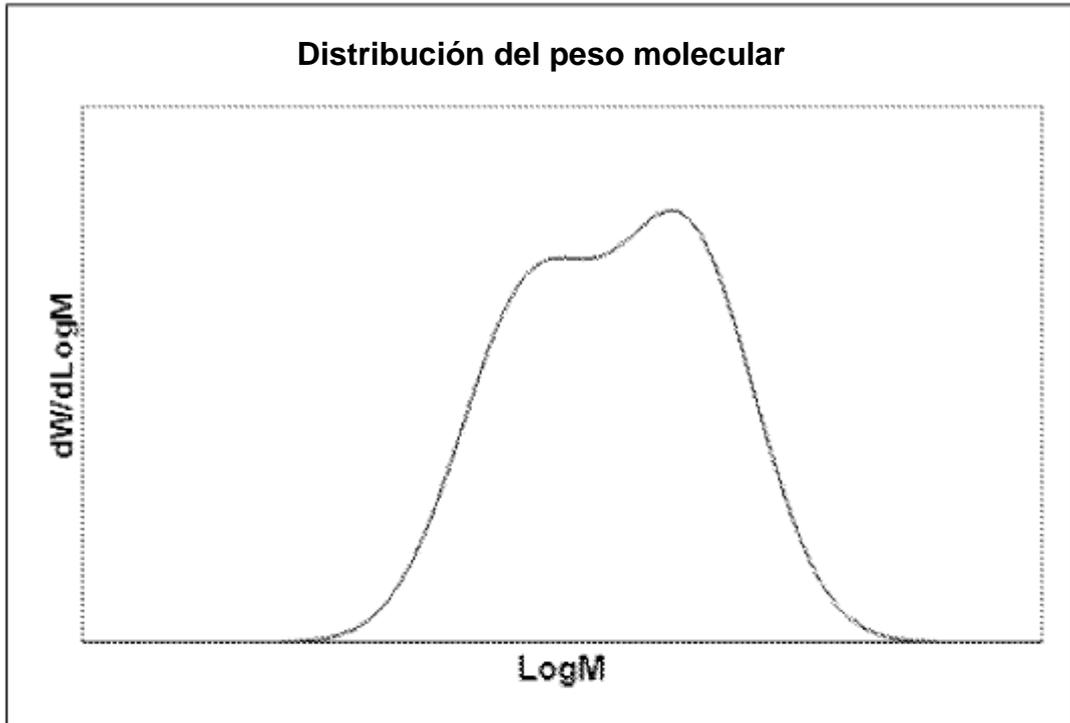


FIG. 10

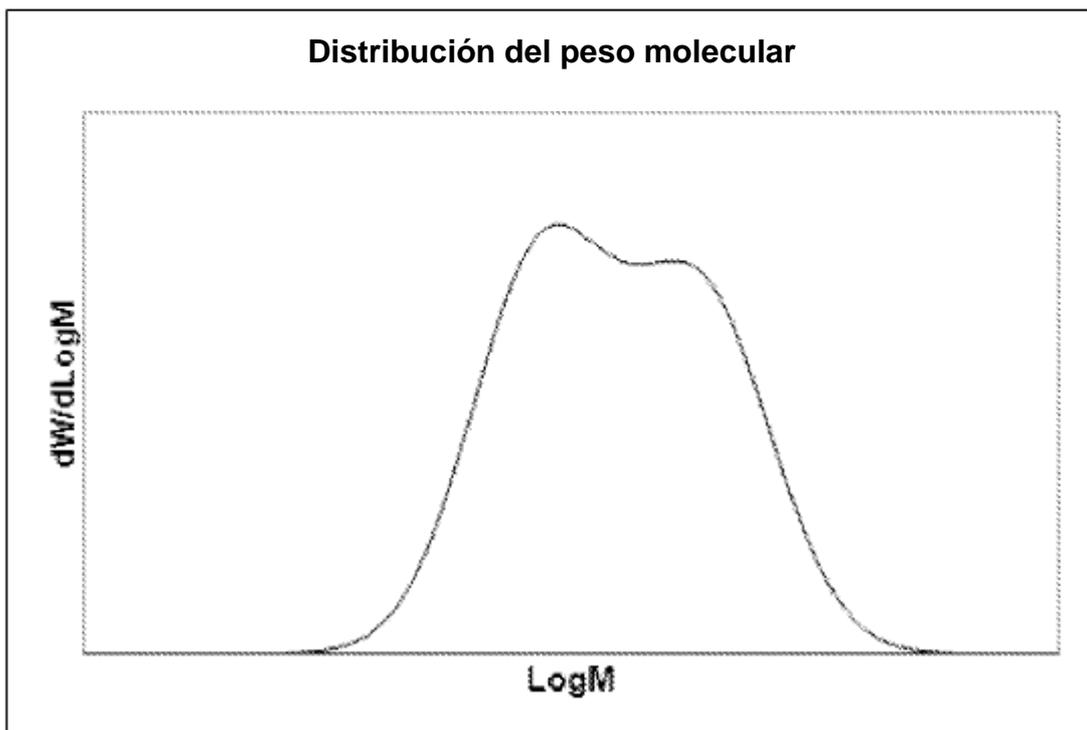


FIG. 11

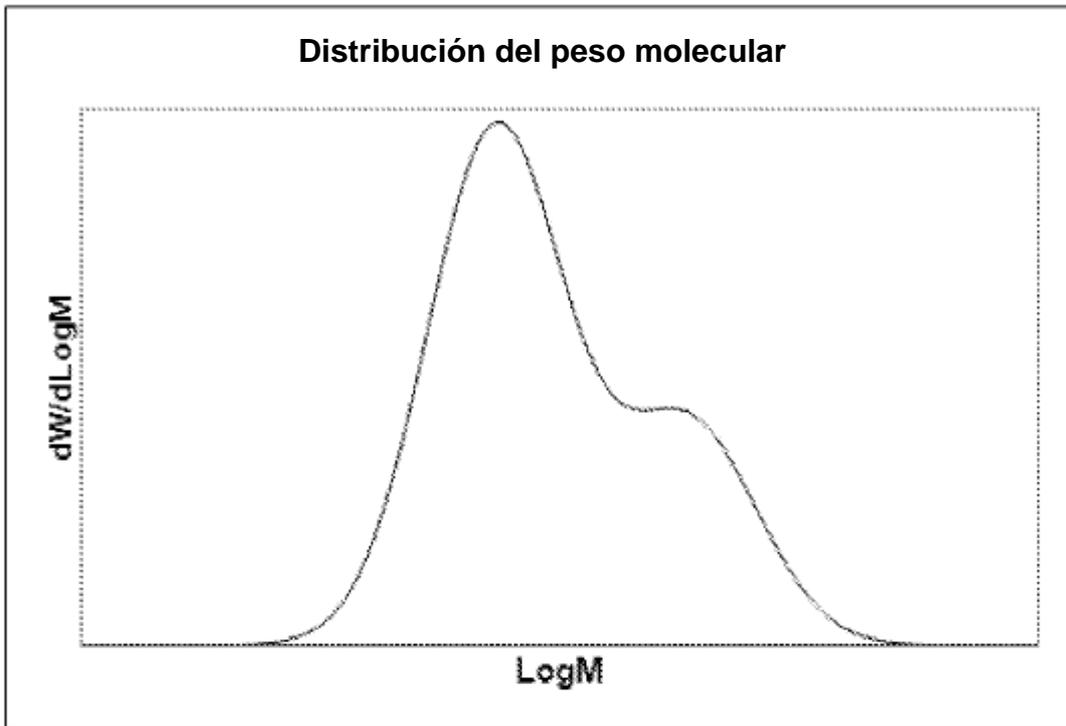


FIG. 12

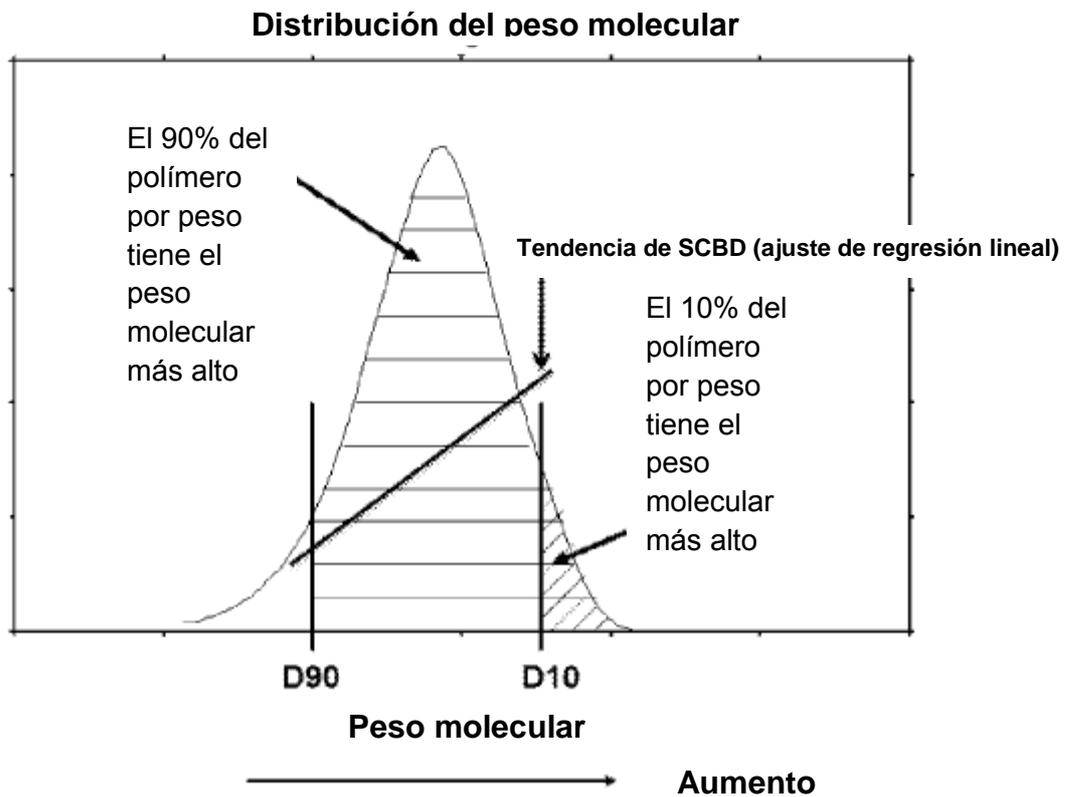


FIG. 13

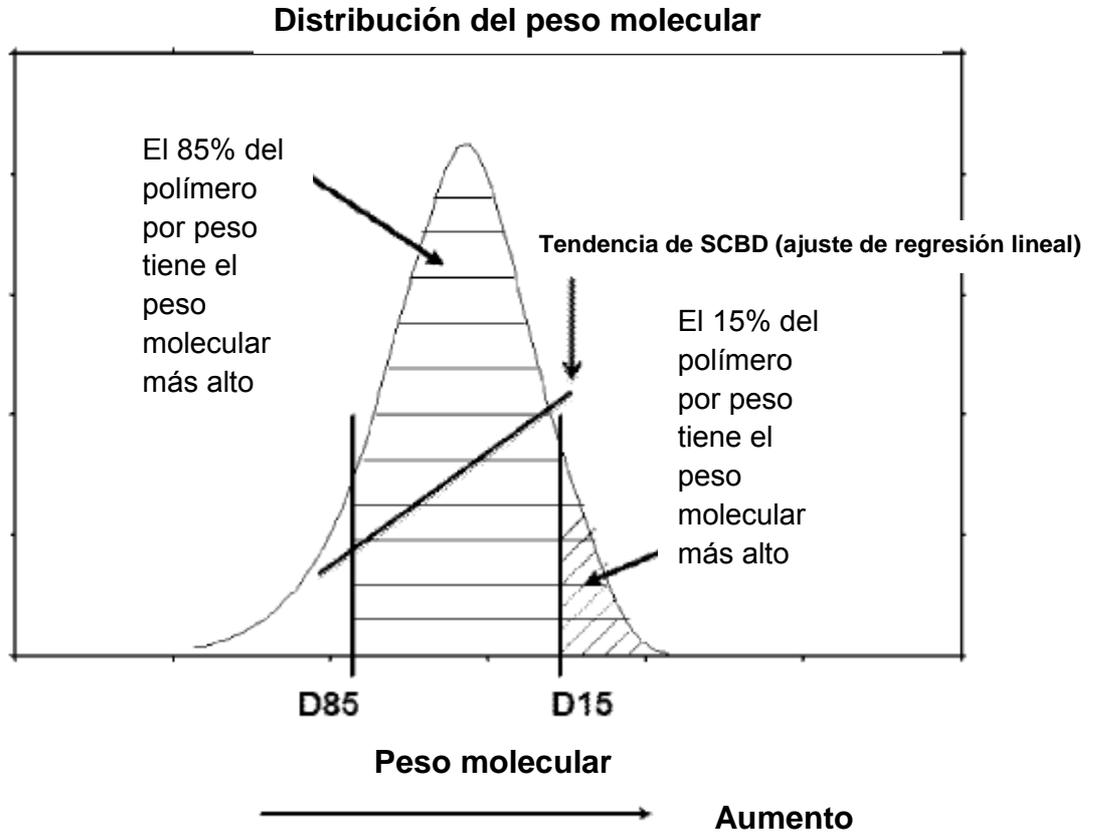


FIG. 14

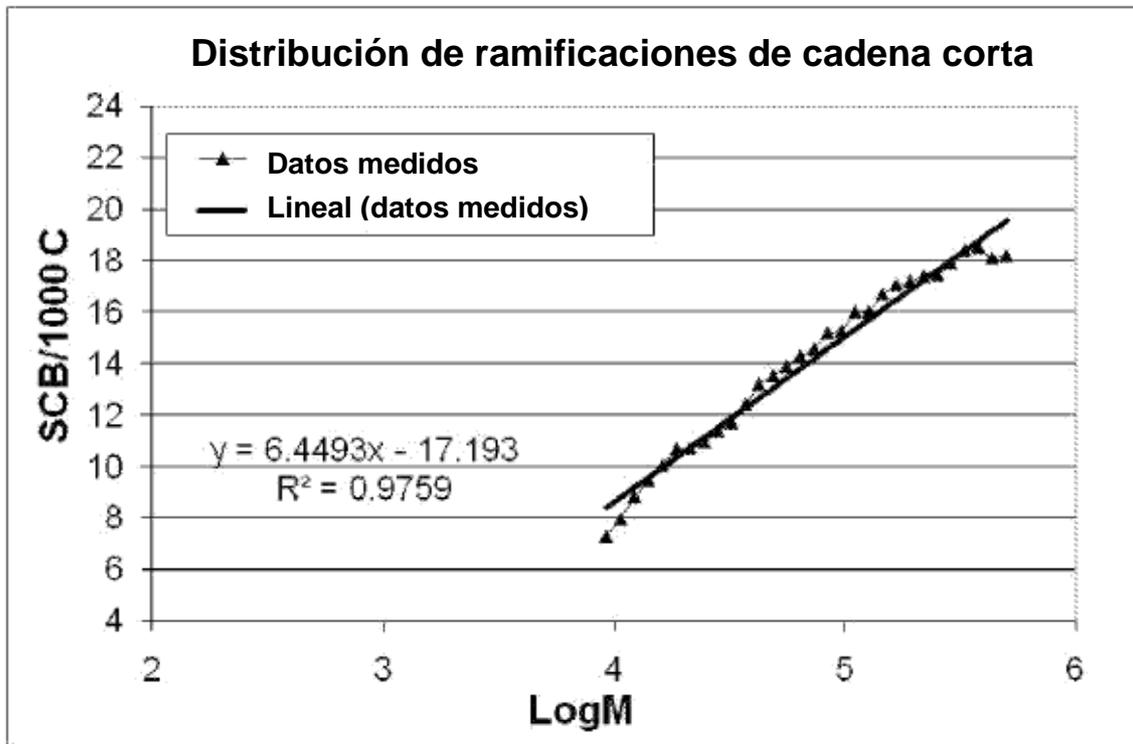


FIG. 15

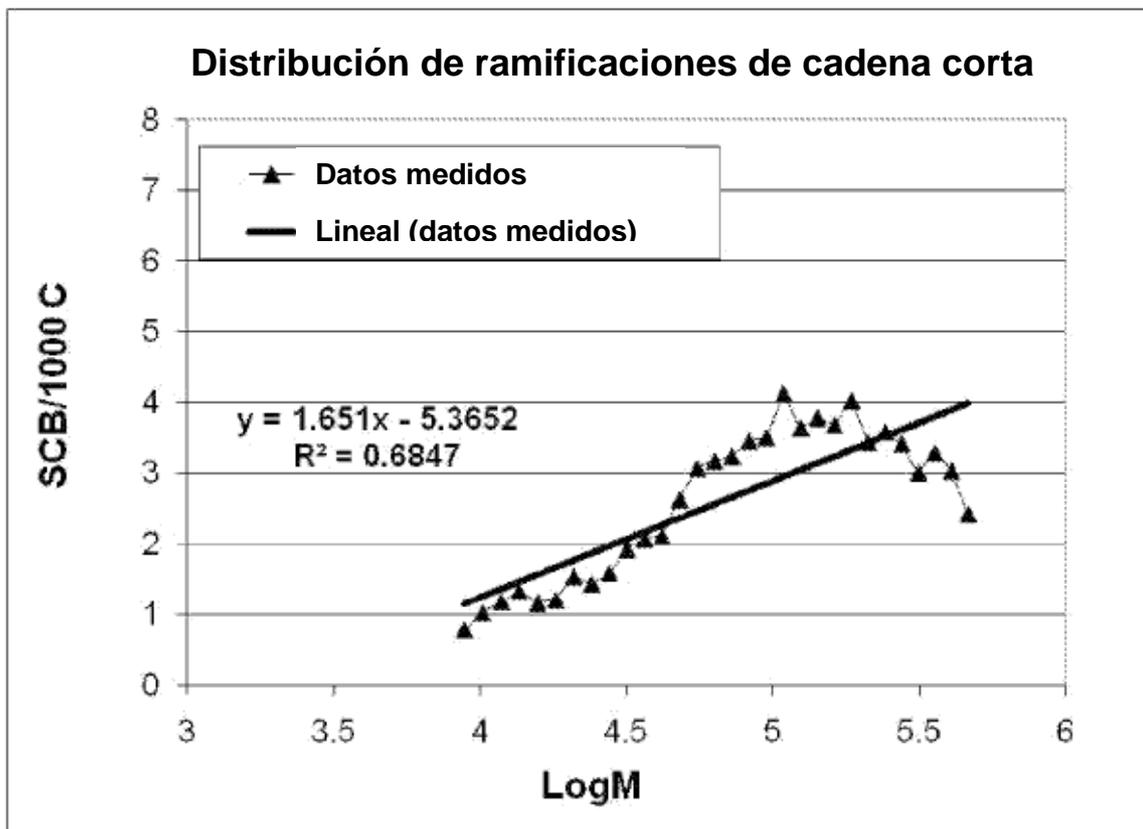


FIG. 16

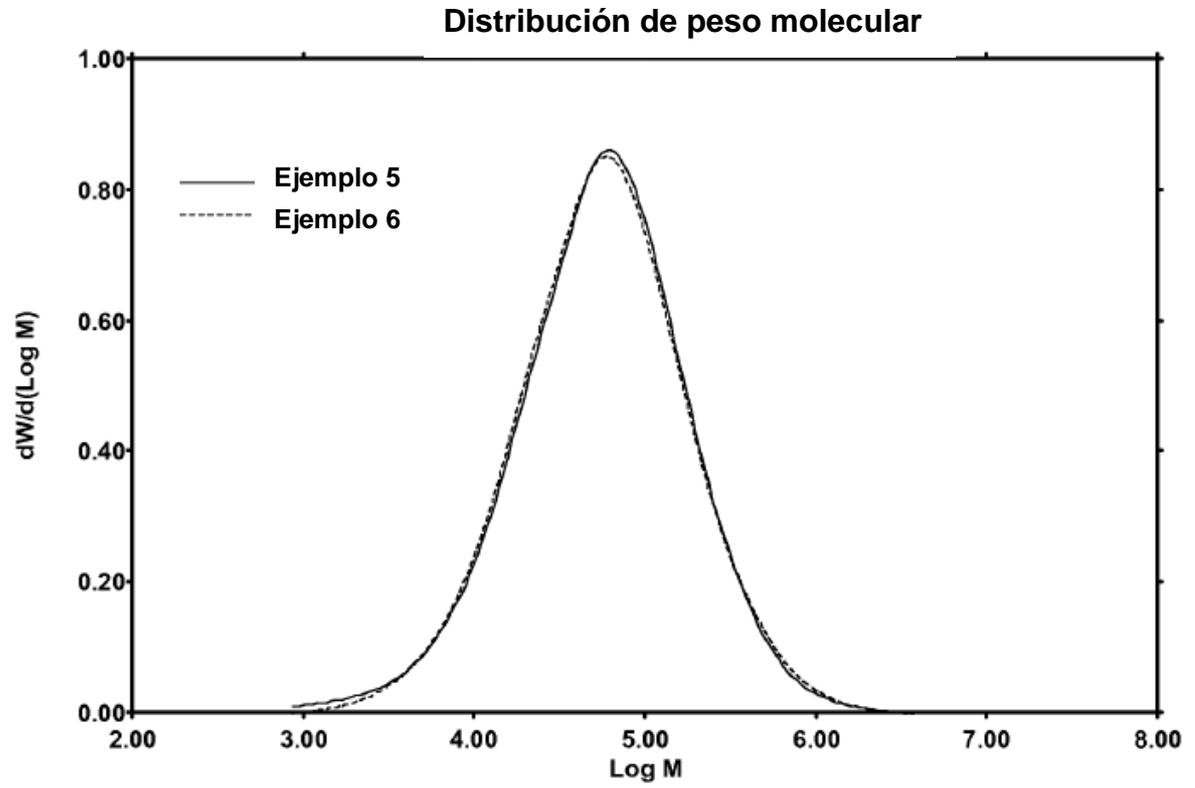


FIG. 17

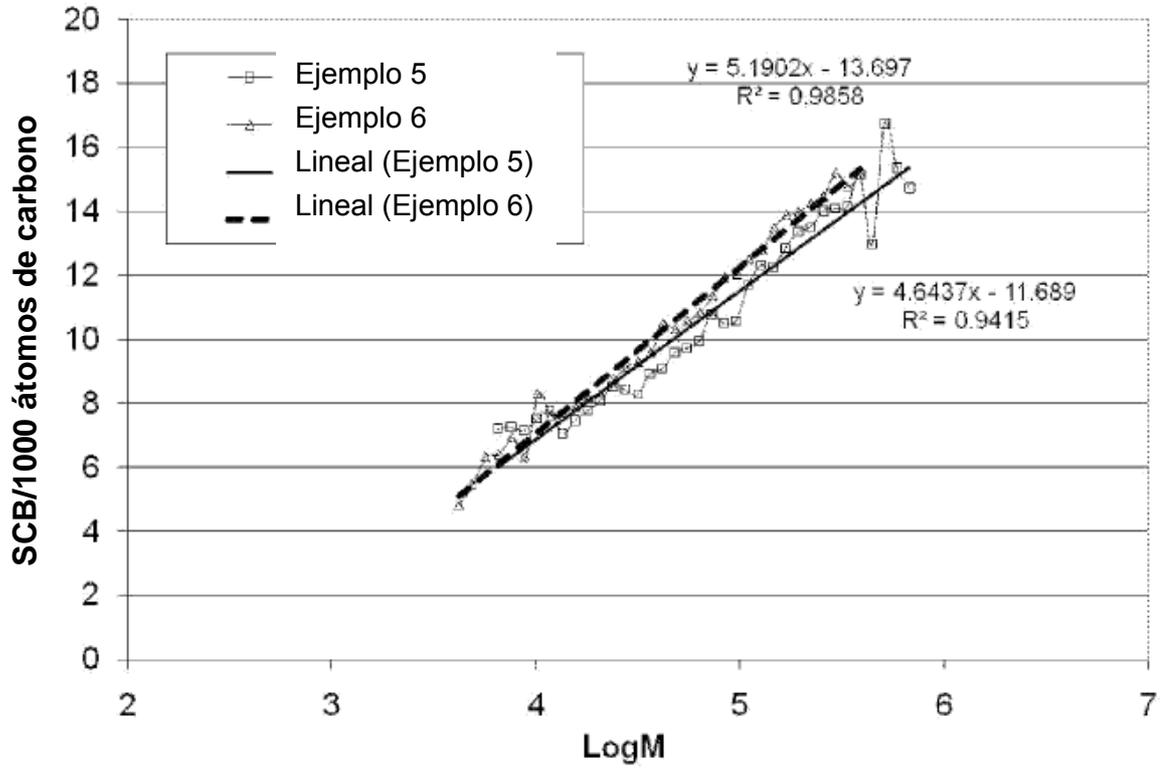


FIG. 18

