

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 278**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/6392 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2011 PCT/US2011/055026**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12048067**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2011 E 11773356 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2625212**

54 Título: **Sistemas catalizadores de metalloceno puenteados con efectos conmutables de hidrógeno y de co-monómero**

30 Prioridad:

07.10.2010 US 899753

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

23.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUCK, RICHARD, M.;
YANG, QING;
MASINO, ALBERT, P. y
WITTNER, CHRISTOPHER, E**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 679 278 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistemas catalizadores de metalloceno puenteados con efectos conmutables de hidrógeno y de co-monómero

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 metalloceno, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas y poliolefinas.

Compendio de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador, y esta composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metalloceno y un soporte activador.

En estas composiciones de catalizadores, el *ansa*-metalloceno tiene la fórmula (I):



en donde:

M es Ti, Zr, Hf, Cr, Sc, Y, La o un lantánido;

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

15 cada uno de R^A y R^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbिलamino o hidrocarbiloóxido que tiene hasta 18 átomos de carbono;

E es una cadena puente de 2 a 8 átomos de silicio, germanio o estaño, en donde cualquier sustituyente en los átomos de la cadena puente es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

20 cada X es 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 hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbिलamino o un grupo hidrocarbilsililo, cada uno de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

m es 0, 1, 2, 3 o 4;

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

q es 2 cuando M es Ti, Zr o Hf; y

25 q es 1 cuando M es Cr, Sc, Y, La o un lantánido.

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas que utilizan estos sistemas catalizadores de metalloceno puenteados, que dan como resultado homopolímeros, copolímeros y similares, se pueden utilizar para producir diversos artículos de manufactura.

Breve descripción de las figuras

30 La **FIG. 1** presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 3, 5 y 7.

La **FIG. 2** presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 2, 6 y 15.

La **FIG. 3** presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 2, 3 y 16.

La **FIG. 4** presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 6-7 y 44-45.

35 La **FIG. 5** presenta un gráfico del radio de giro frente al logaritmo del peso molecular para un patrón lineal y los polímeros de los Ejemplos 2-3 y 6-7.

La **FIG. 6** presenta un gráfico de Delta frente al $\log G^*$ (módulo complejo) para los polímeros de los Ejemplos 2-3 y 6-7.

La **FIG. 7** presenta un gráfico de la actividad catalizadora frente a la concentración de co-monómero de 1-hexeno inicial para los Ejemplos 2-7 y 40-45.

40 La **FIG. 8** presenta un gráfico de modelos de primer orden de la actividad catalizadora frente a la concentración de co-monómero de 1-hexeno inicial para los Ejemplos 2-7 y 40-45.

La **FIG. 9** presenta un gráfico del logaritmo del índice de fusión frente a la concentración de la alimentación de hidrógeno para los polímeros de los Ejemplos 4-5, 7 y 17-24.

La **FIG. 10** presenta un gráfico del índice de fusión de alta carga frente al índice de fusión para los polímeros de los Ejemplos 4 y 17-24.

La **FIG. 11** presenta un gráfico de viscosidad de cizallamiento cero versus peso molecular medio ponderado, específicamente, $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$, para los polímeros de los Ejemplos 2-3, 5-7, 18, 44-45 y 66-67.

5 Definiciones

Para definir más claramente los términos utilizados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado a la presente memoria como referencia entra en conflicto con la definición o el uso que se proporciona en la presente memoria, prevalecen la definición o el uso que se proporciona en la presente memoria.

10 El término "polímero" se utiliza en la presente memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de olefinas. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un co-monómero de olefina, mientras que un terpolímero deriva de un monómero de olefina y dos co-monómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y co-monómero o co-
15 homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar de etileno y un co-monómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el co-monómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se clasificaría como un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

25 El hidrógeno en esta descripción puede referirse a hidrógeno (H_2) que se utiliza en un procedimiento de polimerización, o un átomo de hidrógeno (H), que puede estar presente, por ejemplo, en un compuesto de metaloceno. Cuando se utiliza para denotar un átomo de hidrógeno, el hidrógeno se mostrará como "H", mientras que si la intención es describir el uso de hidrógeno en un procedimiento de polimerización, simplemente se denominará "hidrógeno".

30 El término "co-catalizador" se utiliza generalmente en la presente memoria 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, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria, cuando se utilizan además de un soporte activador. El término "co-catalizador" se utiliza 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 utiliza para distinguir el componente de la composición de catalizador de los compuestos de metaloceno.

35 Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "soporte activador", "compuesto de óxido sólido tratado", y similares, se utilizan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede exhibir un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Bronsted, y que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, que es un anión aceptor de electrones, y que está calcinado. El componente aceptor de electrones es un compuesto fuente de aniones que acepta electrones. De este modo, el óxido sólido
40 tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se utilizan para implicar que estos componentes son inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición del catalizador. El término "activador", según se utiliza en la presente memoria, 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
45 componente que proporciona un ligando activable (p.ej., un alquilo, un hidruro) en el metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno ya no comprende tal ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se utiliza independientemente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes activadores, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y
50 similares. Los aluminóxanos, los compuestos de organoboro u organoborato, y los compuestos iónicos ionizantes generalmente se denominan activadores si se utilizan en una composición de catalizador en la que no está presente un soporte activador. Si la composición de catalizador contiene un soporte activador, el aluminóxano, organoboro u organoborato, y los materiales iónicos ionizantes se denominan típicamente co-catalizadores.

55 El término "compuesto de fluoroorganoboro" se utiliza en la presente memoria con su significado habitual para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término "compuesto de fluoroorganoborato" también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se denominan en

general y colectivamente "compuestos de organoboro u organoborato".

El término "metaloceno", según se utiliza en la presente memoria, describe un compuesto que comprende al menos un radical de tipo η^3 a η^5 -cicloalcardienilo, en donde los radicales η^3 a η^5 -cicloalcardienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo y similares, que incluyen derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente "catalizador", de manera muy similar a como se utiliza el término "co-catalizador" en la presente memoria para referirse, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio. El metaloceno también se utiliza genéricamente en la presente memoria para abarcar compuestos de metaloceno dinucleares, es decir, compuestos que comprenden dos radicales de metaloceno ligados por un grupo conector, tal como un grupo alquenilo que resulta de una reacción de metátesis de olefina o una versión saturada que resulta de hidrogenación o derivatización.

Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador" y similares, no dependen del producto o composición reales resultantes del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalizadores reivindicados, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador, el compuesto o compuestos de metaloceno, cualquier monómero de olefina utilizado para preparar una mezcla precontactada, o el activador (p.ej., soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador" y similares abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto o productos que pueda resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto incluye sistemas o composiciones de catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos.

El término "producto de contacto" se utiliza en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto mediante combinación o mezcla. Adicionalmente, la puesta en contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede realizar mediante cualquier método adecuado. Adicionalmente, el término "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 utiliza en la presente memoria para referirse a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, hacerse reaccionar, tratarse o ponerse en contacto de alguna otra manera.

El término mezcla precontactada se utiliza en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo antes de que se use la primera mezcla para formar una segunda mezcla o mezcla "postcontactada" de componentes catalizadores 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 (o monómeros) de olefina y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla entre en contacto con uno o varios soportes activadores y opcionalmente un compuesto de organoaluminio adicional. Por lo tanto, precontactado describe los componentes que se utilizan para ponerse en contacto entre sí, pero antes de ponerse en contacto con los componentes en la segunda mezcla postcontactada. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que la mezcla haya sido preparada. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se pone en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto, formulación o estructura químicos diferentes del compuesto de organoaluminio distinto utilizado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio precontactado se describen por comprender un compuesto de organoaluminio que se utilizó para preparar la mezcla precontactada.

Adicionalmente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de uno o varios compuestos de metaloceno y uno o varios compuestos de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con uno o varios soportes activadores. Esta mezcla precontactada también puede describir una mezcla de uno o varios compuestos de metaloceno, uno o varios monómeros de olefina y uno o varios soportes activadores, antes de poner en contacto esta mezcla con un compuesto o compuestos co-catalizadores de organoaluminio.

De forma similar, la expresión mezcla "postcontactada" se utiliza en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo, y uno de cuyos constituyentes es la "mezcla precontactada" o primera mezcla de componentes catalizadores que se pusieron en contacto durante un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla "postcontactada" se utiliza en la presente memoria para describir la mezcla de uno o varios compuestos de metaloceno, uno o varios monómeros de olefina, uno o varios compuestos de organoaluminio y uno o varios soportes activadores formados por contacto de la

mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional agregado para componer la mezcla postcontactada. A menudo, el soporte activador comprende un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional agregado para formar la mezcla postcontactada puede ser un óxido sólido tratado químicamente (uno o más de uno) y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que sea igual o diferente al compuesto de organoaluminio utilizado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. Por consiguiente, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que la mezcla haya sido preparada.

Aunque se puede utilizar cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la invención, los métodos, dispositivos y materiales típicos se describen en la presente memoria.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan a la presente memoria como referencia con el fin de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podrían utilizarse en conexión con la presente invención 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 debe interpretarse como una admisión de que los autores de la presente invención no tienen derecho a anteceder a dicha descripción en virtud de la invención anterior.

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

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de razones en peso, un intervalo de razones molares, un intervalo de áreas de superficie, un intervalo de volúmenes de poro, un intervalo de actividades catalizadoras, un intervalo de temperaturas, un intervalo de tiempos, etc. Cuando los Solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los Solicitantes es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo razonablemente pueda abarcar, incluyendo los puntos finales del intervalo, así como subintervalos y combinaciones de subintervalos cualesquiera abarcados en los mismos. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un radical químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo pudiera abarcar, de acuerdo con la descripción de la presente memoria. Por ejemplo, la descripción de que un radical es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o en un lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, según se utiliza en la presente memoria, se refiere a un radical que se puede seleccionar independientemente entre un grupo hidrocarbilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8), y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y C_{12} a C_{16}).

De forma similar, se proporciona otro ejemplo representativo para la razón molar de co-monómero de olefina con respecto a monómero de olefina proporcionado en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que la razón de co-monómero:monómero de olefina puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,06:1, los solicitantes pretenden especificar que la razón de co-monómero:monómero puede ser de aproximadamente 0,001:1, aproximadamente 0,002:1, aproximadamente 0,003:1, aproximadamente 0,004:1, aproximadamente 0,005:1, aproximadamente 0,006:1, aproximadamente 0,007:1, aproximadamente 0,008:1, aproximadamente 0,009:1, aproximadamente 0,01:1, aproximadamente 0,015:1, aproximadamente 0,02:1, aproximadamente 0,025:1, aproximadamente 0,03:1, aproximadamente 0,035:1, aproximadamente 0,04:1, aproximadamente 0,045:1, aproximadamente 0,05:1, aproximadamente 0,055:1, o aproximadamente 0,06:1. Además, la razón co-monómero:monómero puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,06:1 (por ejemplo, de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,05:1), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 0,001:1 y aproximadamente 0,06:1 (por ejemplo, la razón co-monómero:monómero está en un intervalo de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,01:1, o de aproximadamente 0,04:1 a aproximadamente 0,06:1). Del mismo modo, todas los demás intervalos descritos en la presente memoria deben interpretarse de una manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de estipular o excluir cualquier miembro individual de cualquiera de tales grupos, incluyendo cualquier subintervalo o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que pueda ser reivindicado de acuerdo con un intervalo o de cualquier manera similar, si por cualquier motivo los solicitantes eligen reivindicar menos que la medida total de la descripción, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que los Solicitantes pueden desconocer en el momento de la presentación de la solicitud. Adicionalmente, los Solicitantes se reservan el derecho de estipular o excluir cualquier sustituyente, análogo, compuesto, ligando, estructura o grupo individual de los mismos, o cualquier miembro de un grupo reivindicado, si por algún motivo los Solicitantes deciden reivindicar menos que la medida total de la descripción, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que los

Solicitantes pueden desconocer en el momento de la presentación de la solicitud.

Se pretende que los términos "un", "uno", "una", "el", "la" etc., incluyan alternativas plurales, p.ej., al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, se pretende que la descripción de "un soporte activador" o "compuesto de un *ansa-metaloceno*" abarque uno, o mezclas o combinaciones de más de un, soporte activador o compuesto de *ansa-metaloceno*, respectivamente.

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

Descripción detallada de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición de catalizador, comprendiendo dicha composición de catalizador (o que consiste esencialmente en, o que consiste en) un compuesto de *ansa-metaloceno* y un soporte activador.

Los homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina y similares pueden producirse utilizando las composiciones de catalizador y los métodos para la polimerización de olefinas descritos en la presente memoria.

Compuesto de *ansa-metaloceno*

Una composición de catalizador de la presente invención comprende un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones y un compuesto de *ansa-metaloceno* que tiene la fórmula (I). La Fórmula (I) es:



en donde:

M es Ti, Zr, Hf, Cr, Sc, Y, La o un lantánido;

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

cada uno de R^A y R^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbílmino o hidrocarbílóxido que tiene hasta 18 átomos de carbono;

E es una cadena puente de 2 a 8 átomos de silicio, germanio o estaño, en donde cualquier sustituyente en los átomos de la cadena puente es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

cada X es 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 hidrocarbílóxido, un grupo hidrocarbílmino o un grupo hidrocarbilsililo, cada uno de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

m es 0, 1, 2, 3 o 4;

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

q es 2 cuando M es Ti, Zr o Hf; y

q es 1 cuando M es Cr, Sc, Y, La o un lantánido.

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

Hidrocarbilo se utiliza en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquínilo, aralquilo, aralquenilo, aralquínilo y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, lineales y/o ramificados de los mismos. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilo de esta invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Por lo tanto, un grupo hidrocarbílóxido se utiliza genéricamente para incluir grupos alcóxido, arilóxido y - (alquilo o arilo)-O-(alquilo o arilo), y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos alcóxido y arilóxido (es decir, grupos hidrocarbílóxido)

5 incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido y similares. El término grupo hidrocarbílamo se utiliza genéricamente para referirse colectivamente a grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino, diarilamino y - (alquilo o arilo)-N-(alquilo o arilo), y similares. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbílamo de esta invención comprenden hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilsililo incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilsililo, grupos alquensililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, y similares, que tienen hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilsililo ilustrativos pueden incluir trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbílamo, hidrocarbílamo e hidrocarbilsililo pueden tener 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.

10 A menos que se especifique lo contrario, se pretenden que los grupos alquilo y los grupos alqueno descritos en la presente memoria incluyan todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un radical 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, se pretende que el término propilo incluya n-propilo e iso-propilo, mientras que se pretende que el término butilo incluya n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, etcétera. Por ejemplo, los 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 no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y similares. Los ejemplos ilustrativos de grupos alqueno dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, 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 se limitan 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.

15 En esta descripción, se pretende que arilo incluya 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 radicales "arilo" que pueden utilizarse en la presente invención incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo y similares. A menos que se especifique lo contrario, se pretende que cualquier radical arilo sustituido utilizado en la presente memoria incluya todos los regioisómeros; por ejemplo, se pretende que el término tolilo incluya cualquier posible posición de sustituyente, es decir, orto, meta o para.

20 En la fórmula (I), M es Ti, Zr, Hf, Cr, Sc, Y, La o un lantánido. En un aspecto de esta invención, M es Ti, Zr, Hf o Cr. En otro aspecto, M es Sc, Y o La. En otro aspecto más, M es un lantánido. Sin embargo, en algunos aspectos descritos en la presente memoria, M es Ti, Zr, Hf, Cr o un lantánido; alternativamente, M es Ti o Cr; alternativamente, M es Ti, Zr o Hf; alternativamente, M es Ti; alternativamente, M es Zr; o alternativamente, M es Hf.

Cuando M es Ti, Zr o Hf, q es 2. Sin embargo, cuando M es Cr, Sc, Y, La o un lantánido, q es 1.

35 Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo. En un aspecto de esta invención, al menos uno de Cp^A y Cp^B es un grupo ciclopentadienilo. En otro aspecto, al menos uno de Cp^A y Cp^B es un grupo indenilo. En otro aspecto más, al menos uno de Cp^A y Cp^B es un grupo fluorenilo. En otro aspecto adicional, Cp^A y Cp^B son independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo. Por ejemplo, Cp^A puede ser un grupo de ciclopentadienilo y Cp^B puede ser un grupo indenilo, o tanto Cp^A como Cp^B pueden ser un grupo indenilo

40 En la fórmula (I), cada uno de R^A y R^B puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbílamo o hidrocarbílamo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. En algunos aspectos, cada uno de R^A y R^B puede ser independientemente H o un grupo alquilo, un grupo alqueno (p.ej., un grupo alqueno terminal) o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; alternativamente, que tiene hasta 10 átomos de carbono; o alternativamente, que tiene hasta 8 átomos de carbono. En consecuencia, cada uno de R^A y R^B puede ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo o bencilo.

50 Cada sustituyente R^A y R^B , independientemente, puede ser diferente. Por ejemplo, Cp^A puede tener tanto un sustituyente metilo como un sustituyente propenilo. Como otro ejemplo, Cp^B puede tener dos sustituyentes t-butilo. Por lo tanto, un grupo $Cp^A R^A_2$ puede ser un grupo indenilo con un sustituyente metilo y un sustituyente propenilo, mientras que un grupo $Cp^B R^B_2$ puede ser un grupo fluorenilo con dos sustituyentes t-butilo.

55 En la fórmula (I), m puede ser 0, 1, 2, 3 o 4, mientras que n puede ser independientemente 0, 1, 2, 3 o 4. Los números enteros m y n reflejan el número total de sustituyentes en Cp^A y Cp^B , respectivamente (excluyendo el grupo puente E, que se analizará más adelante), independientemente de si los sustituyentes son iguales o diferentes. Cuando m es igual a 0, Cp^A puede ser, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo no sustituido o un grupo indenilo no sustituido, es decir, sin sustituciones distintas del grupo puente E.

Cada X puede ser 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; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Se contempla que cada X puede ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, cada X puede ser independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, cada X puede ser Cl; alternativamente, cada X puede ser bencilo; alternativamente, cada X puede ser fenilo; o alternativamente, cada X puede ser metilo.

El grupo puente E es una cadena puente de 2 a 8 átomos de silicio, germanio o estaño. E es una cadena puente de 2 a 8 átomos de silicio, germanio o estaño, de 2 a 6 átomos de silicio, germanio o estaño, de 2 a 4 átomos de silicio, germanio o estaño, de 2 a 4 átomos de silicio, de 2 átomos de silicio, de 3 átomos de silicio o de 4 átomos de silicio.

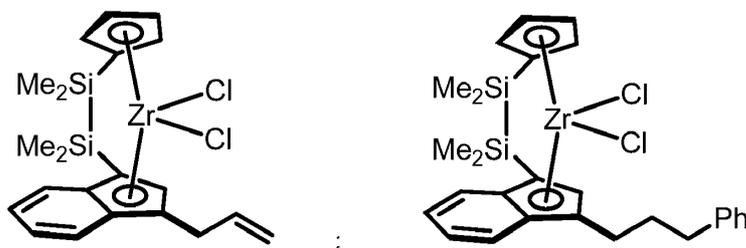
Cualquiera de los sustituyentes en los átomos de la cadena puente es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los sustituyentes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliolo o bencilo. En un aspecto, los sustituyentes pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, fenilo o bencilo. En otro aspecto, los sustituyentes pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, pentenilo o fenilo.

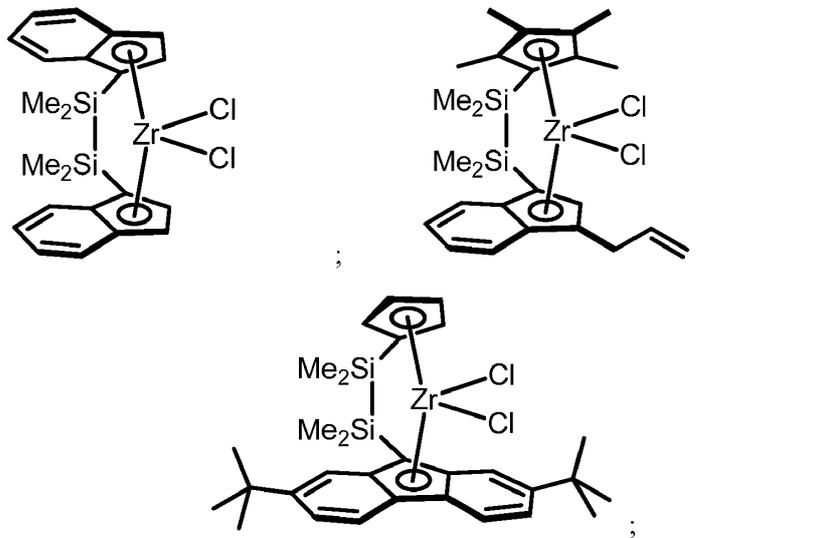
De acuerdo con otro aspecto de esta invención, E es una cadena puente que tiene la fórmula $-(\text{SiR}^{11A}\text{R}^{11B})_v-$, en donde v es un número entero de 2 a 8 (p. ej., v es 2, 3, 4, 5 o 6), y R^{11A} y R^{11B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; alternativamente, hasta 12 átomos de carbono; o alternativamente, hasta 8 átomos de carbono. Se contempla que R^{11A} y R^{11B} independientemente pueden ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliolo o bencilo; alternativamente, H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, pentenilo, fenilo o bencilo; o alternativamente, H, metilo, etilo, propilo o butilo. En algunos aspectos, v es 2, 3, 4, 5 o 6 (p.ej., v es 2) y R^{11A} y R^{11B} son ambos H o metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o alilo, o butenilo, o pentenilo, o fenilo, o bencilo.

Se contempla en aspectos de la invención que M en la fórmula (I) puede ser Ti, Zr o Hf; q puede ser 2; cada uno de R^A y R^B puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y E puede ser una cadena puente de 3 a 6 átomos de carbono o 2 a 4 átomos de silicio, en donde cualquier sustituyente en los átomos de la cadena puente puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Además, cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; m puede ser 0, 1 o 2; y n puede ser 0, 1 o 2.

En un aspecto adicional, M puede ser Zr o Hf; cada uno de R^A y R^B puede ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliolo o bencilo; E puede ser una cadena puente de 3 a 4 átomos de carbono o 2 a 3 átomos de silicio, en donde cualquier sustituyente en los átomos de la cadena puente puede ser independientemente H o metilo; m puede ser 0 o 1; y n puede ser 0 o 1. Aún más, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o un grupo indenilo, E puede ser $-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2-$, y cada X puede ser Cl, en otros aspectos de esta invención.

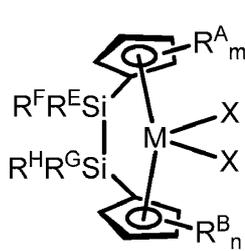
Los ejemplos no limitantes de compuestos de *ansa*-metaloceno que tienen la fórmula (I) que son adecuados para su uso en las composiciones de catalizador y procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria, ya sea de forma individual o combinados, incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:



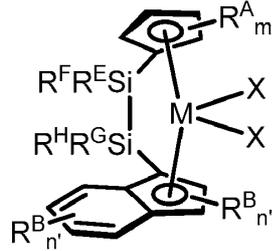


y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

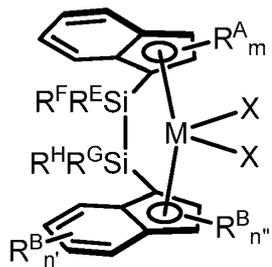
- 5 De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II) o fórmula (III) o fórmula (IV), o fórmula (V), o fórmula (VI) o fórmula (VII), o combinaciones de los mismos:



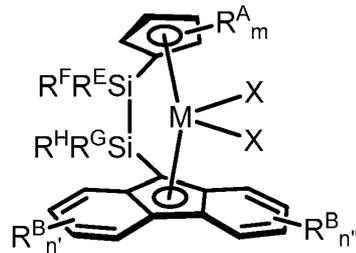
Fórmula (II)



Fórmula (III)

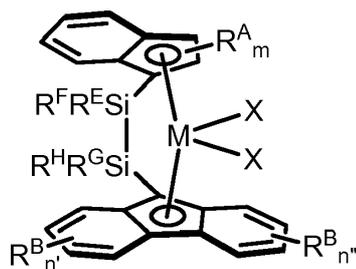


Fórmula (IV)

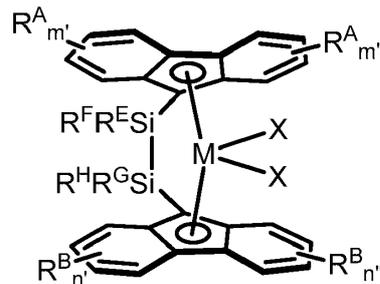


Fórmula (V)

10



Fórmula (VI)



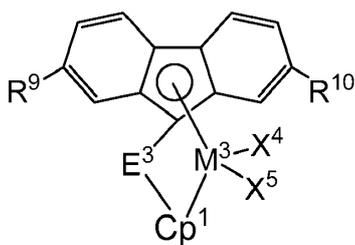
Fórmula (VII)

En fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI), y (VII), X, R^A, R^B, m y n se describen como anteriormente para la fórmula (I). En algunos aspectos, por ejemplo, cada X en las fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI), y (VII) puede ser independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo, mientras que cada uno de R^A y R^B puede ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo o bencilo.

M puede ser Ti, Zr o Hf en las fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI), y (VII), mientras que m' + m'' = m y n' + n'' = n. Los sustituyentes en los átomos de la cadena puente de silicio, R^E, R^F, R^G y R^H, pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo o bencilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, butenilo, hexenilo, fenilo o bencilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser H; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser metilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser etilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G, y R^H pueden ser propilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser butilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser alilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser butenilo; alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser pentenilo; o alternativamente, R^E, R^F, R^G y R^H pueden ser fenilo.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (C), fórmula (D), fórmula (E), o combinaciones de las mismas.

La Fórmula (C) es



en donde:

M³ es Zr o Hf;

X⁴ y X⁵ 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, cada uno de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E³ es un grupo puente que tiene la fórmula -SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-, en donde R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R⁹ y R¹⁰ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp¹ es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp¹ es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

En la fórmula (C), M³ puede ser Zr o Hf, mientras que X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en donde R puede ser un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbamilamino o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbiloóxido, el grupo hidrocarbamilamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X⁴ y X⁵ son independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X⁴ y X⁵ son independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser Cl; alternativamente, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser metilo.

En la fórmula (C), E³ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula -SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-, en donde R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o alqueno que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo o pentenilo; alternativamente, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E} y R^{8E} pueden ser independientemente H, metilo o etilo; alternativamente, R^{7D}, R^{8D},

R^{7E} y R^{8E} pueden ser H; o alternativamente, R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} y R^{8E} pueden ser metilo.

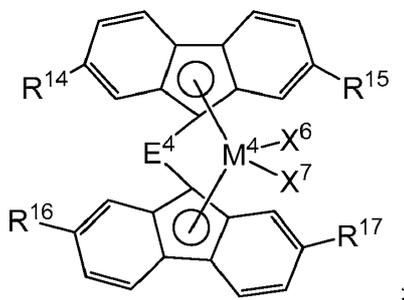
R^9 y R^{10} en el grupo fluorenilo en la fórmula (C) pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^9 y R^{10} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y similares. En algunos aspectos, R^9 y R^{10} son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^9 y R^{10} son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, tanto R^9 como R^{10} pueden ser H o, alternativamente, tanto R^9 como R^{10} pueden ser t-butilo.

En la fórmula (C), Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo. A menudo, Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo. Cualquier sustituyente en Cp^1 puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o alternativamente, cualquier sustituyente puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los posibles sustituyentes en Cp^1 pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, indenilo parcialmente saturado y similares.

En un aspecto, Cp^1 no tiene sustituciones adicionales distintas de las que se muestran en la fórmula (C), p.ej., sin sustituyentes distintos del grupo puente E^3 . En otro aspecto, Cp^1 puede tener uno o dos sustituyentes, y cada sustituyente es independientemente H o un grupo alquilo, alqueno, alquilsililo o alquensililo que tiene hasta 8 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Sin embargo, en otro aspecto, Cp^1 puede tener un único sustituyente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo u octenilo.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, X^4 y X^5 puede ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo, mientras que R^9 y R^{10} pueden ser independientemente H o t-butilo, y Cp^1 tampoco tiene sustituyentes adicionales o Cp^1 puede tener un único sustituyente seleccionado entre H o un grupo alquilo, alqueno, alquilsililo o alquensililo que tiene hasta 8 átomos de carbono. En estos y otros aspectos, E^3 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en donde R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} y R^{8E} son independientemente H o metilo.

La fórmula (D) es



en donde:

M^4 es Zr o Hf;

X^6 y X^7 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, cada uno de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E^4 es un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$ en donde R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

En la fórmula (D), M^4 puede ser Zr o Hf, mientras que X^6 y X^7 pueden ser 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; 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^6 y X^7 pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X^6 y X^7 son independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^6 y X^7 son independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, tanto X^6 como X^7 pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^6 como X^7 pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^6 como X^7 pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X^6 como X^7 pueden ser metilo.

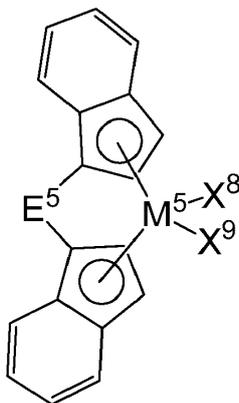
En la fórmula (D), E^4 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} ,

5 R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o alqueniilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo o pentenilo; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo o butilo; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser independientemente H, metilo o etilo; alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} puede ser H; o alternativamente, R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} pueden ser metilo.

10 R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} en los grupos fluorenilo en la fórmula (D) pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y similares. En algunos aspectos, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} , son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser H o, alternativamente, R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser t-butilo.

15 Se contempla que X^6 y X^7 pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo en la fórmula (D) y R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser independientemente H o t-butilo. En estos y otros aspectos, E^4 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{12D}\text{R}^{13D}-\text{SiR}^{12E}\text{R}^{13E}-$, en donde R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} y R^{13E} son independientemente H o metilo.

La fórmula (E) es



20 donde:

M^5 es Zr o Hf;

25 X^8 y X^9 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 hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbamilamino o un grupo hidrocarbilsililo, cada uno de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono; y

E^5 es un grupo puente que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{20B}\text{R}^{21B}-\text{SiR}^{20C}\text{R}^{21C}-$, en donde R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono.

30 En la fórmula (E), M^5 puede ser Zr o Hf, mientras que X^8 y X^9 pueden ser 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; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbamilamino o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbiloóxido, el grupo hidrocarbamilamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

35 X^8 y X^9 pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo. Por ejemplo, X^8 y X^9 son independientemente Cl, bencilo, fenilo o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X^8 y X^9 son independientemente bencilo, fenilo o metilo. Sin embargo, en otro aspecto, tanto X^8 como X^9 pueden ser Cl; alternativamente, tanto X^8 como X^9 pueden ser bencilo; alternativamente, tanto X^8 como X^9 pueden ser fenilo; o alternativamente, tanto X^8 como X^9 pueden ser metilo.

40 En la fórmula (E), E^5 es un grupo puente. De acuerdo con esta invención, E^5 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{20B}\text{R}^{21B}-\text{SiR}^{20C}\text{R}^{21C}-$, en donde R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o alqueniilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo o pentenilo; alternativamente, R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo o butilo; alternativamente, R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C}

pueden ser independientemente H, metilo o etilo; alternativamente, R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} pueden ser H; o alternativamente, R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} pueden ser metilo.

5 En un aspecto de esta invención, X^8 y X^9 en la fórmula (E) pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo o metilo, y en algunos aspectos, E^5 puede ser un grupo puente que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{20B}\text{R}^{21B}-\text{SiR}^{20C}\text{R}^{21C}-$, en donde R^{20B} , R^{21B} , R^{20C} y R^{21C} son independientemente H o metilo.

10 Como se indicó anteriormente, a menos que se especifique lo contrario, las fórmulas (C), (D), y (E), o cualquier otra fórmula estructural descrita en la presente memoria, y cualquier especie de metaloceno descrita aquí no están diseñadas para mostrar la estereoquímica o el posicionamiento isomérico de los diferentes radicales (p.ej., no se pretende que estas fórmulas muestren isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque tales compuestos están contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

Soporte activador

La presente invención abarca diversas composiciones de catalizador que contienen un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador comprende un óxido sólido tratado químicamente.

15 En general, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez mejorada 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. Si bien el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición del catalizador. La función de activación del soporte activador 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, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares.

20 El óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Si bien no se desea estar limitado por la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, el soporte activador muestra una acidez de Lewis o Bronsted que es típicamente mayor que la resistencia al ácido de Lewis o Bronsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido no tratados y tratados químicamente es mediante la comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas por ácido.

25 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 ácido de Bronsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

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

40 En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m^2/gramo . En otro aspecto más, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m^2/gramo . En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m^2/gramo .

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

50 Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden utilizar para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, zirconia, 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 "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden utilizar en el soporte activador 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 cinc, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-zirconia y similares. El óxido sólido de esta invención también abarca materiales de óxido tales como alúmina recubierta de sílice, como se describe en la Publicación de Patente de Estados Unidos Núm. 2010-0076167, cuya descripción se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

El anión aceptor de electrones utilizado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier anión que aumente la acidez de Lewis o Bronsted del óxido sólido tras el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el anión 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 que aceptan electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones también se pueden emplear en la presente invención. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos 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, fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Así, por ejemplo, el soporte activador utilizado en las composiciones de catalizador de la presente invención puede ser, o puede comprender, alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorurada, alúmina recubierta de sílice fluorurada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de las mismas. En un aspecto, el soporte activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta de sílice fluorurada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada y similares, o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte activador comprende alúmina fluorurada; alternativamente, comprende alúmina clorurada; alternativamente, comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina fluorurada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-zirconia fluorurada; alternativamente, comprende sílice-zirconia clorurada; o alternativamente, comprende alúmina recubierta de sílice fluorurada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal se puede seleccionar de cualquier catión que permita que la sal se revierta o se descomponga nuevamente en el ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal concreta 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 del emparejamiento iónico entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y similares, y 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, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

Adicionalmente, se pueden utilizar combinaciones de uno o más aniones diferentes que aceptan electrones, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del soporte del activador al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta invención consiste en emplear dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Por lo tanto, un ejemplo de dicho procedimiento mediante el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se ponen en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina y a continuación se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se calcina a continuación para formar un óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, el primer y el segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones pueden ser los mismos o diferentes compuestos.

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 aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contienen metales. Los ejemplos no limitantes

del metal o ion metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de los óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o un ion metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina impregnada de cinc clorurada, alúmina impregnada de titanio fluorurada, alúmina impregnada de cinc fluorurada, sílice-alúmina impregnada de cinc clorurada, sílice-alúmina impregnada de cinc fluorurada, alúmina impregnada de cinc sulfatada, aluminato de cinc clorurado, aluminato de cinc fluorurado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta de sílice tratada con cinc y a continuación fluorurada, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Se puede utilizar cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente un compuesto que contiene sal o metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, gelificación conjunta, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal se agrega o se impregna al óxido sólido en forma de solución, y posteriormente se convierte en el metal soportado al calcinar. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender adicionalmente un metal seleccionado entre cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el cinc se utiliza a menudo para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una mejor actividad catalizadora a un bajo coste.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metales antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto sólido, anión aceptor de electrones e ion metálico se calcina típicamente. 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 utilizan 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 aniones aceptores de electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de contactar con la fuente de aniones aceptores de 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 aceptores de electrones. El óxido sólido puede estar calcinado o descalcinado. Se ha informado sobre diversos procedimientos para preparar soportes activadores de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, tales métodos se describen en las Patentes de Estados Unidos Núm. 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 a la presente memoria como 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 aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente se trata químicamente con un ion metálico, y a continuación se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente o impregnado con metal que contiene metal. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de aniones aceptores de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

El método por el cual el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, gelificación conjunta, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Por lo tanto, después de cualquier método de contacto, la mezcla puesta en contacto del óxido sólido, el anión aceptor de electrones y el ion metálico opcional se calcina.

El soporte activador de óxido sólido (es decir, el óxido sólido tratado químicamente) puede producirse de este modo mediante un procedimiento que comprende:

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

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

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

De acuerdo con 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 aniones aceptores de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de entrar en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones, y cuando hay una ausencia sustancial de aluminosanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se realiza en una atmósfera ambiente, 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 realizar 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. Se puede emplear cualquier atmósfera ambiente adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, se puede utilizar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

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 se trata con un ion metálico, y a continuación se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominada "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada "agente de cloruración"), una fuente de ión fluoruro (denominada "agente de fluoruración"), o una combinación de las mismas, y calcinar para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromurada, alúmina clorurada, alúmina fluorurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia fluorurada, 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, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorurada, 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 tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Adicionalmente, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ion metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorurado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorurado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoruración. El ión fluoruro se puede agregar al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero no limitado a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes de fluoruración adecuados incluyen, pero no se limitan a, 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), sal de amonio de ácido hexafluorotitanico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorozirconico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También se pueden emplear ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, se puede utilizar bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como agente de fluoruración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluoruración durante la etapa de calcinación. Se puede utilizar cualquier agente de fluoruración capaz de poner en contacto por completo el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoruración descritos anteriormente, se pueden utilizar agentes de fluoruración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de fluoruración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación generalmente deben ser lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También se pueden utilizar fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o el propio flúor (F_2) con el óxido sólido si se somete a fluoruración durante la calcinación. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoruración es vaporizar un agente de fluoruración en una corriente de gas utilizada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorurado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorurado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloruración. El ión cloruro puede agregarse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente de cloruración durante la etapa de calcinación. Se puede utilizar cualquier agente de cloruración capaz de servir como una fuente de cloruro y de ponerse en contacto por completo con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Se pueden utilizar agentes de cloruración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de cloruración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, 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 también se pueden utilizar con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido con el agente de cloruración es vaporizar un agente de cloruración en una corriente de gas utilizada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de fluoruro o ion 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. De acuerdo con 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 de acuerdo con 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 halogenado puede secarse mediante cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado a 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 poro 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. Adicionalmente, la sílice-alúmina generalmente tiene un área superficial mayor que aproximadamente 100 m²/gramo. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el área superficial es mayor que aproximadamente 250 m²/gramo. Sin embargo, en otro aspecto, el área superficial es mayor que aproximadamente 350 m²/gramo.

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%, de alúmina en peso. De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y de acuerdo con 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 comprenda 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 procedimiento en don de la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento 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 de sulfatación. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, 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 con respecto a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con 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 con respecto a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y de acuerdo con otro aspecto más de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato con respecto a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas razones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse por medio de cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

El soporte activador utilizado para preparar las composiciones de catalizador de la presente invención se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, 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 utilizan incluyen, pero no se limitan a sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, zirconia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía coprecipitada, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno se pueden poner en contacto previamente 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 soporte activador. Una vez que la mezcla precontactada de uno o varios compuestos de metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, la composición que comprende adicionalmente el soporte activador se

denomina mezcla "postcontactada". Se puede dejar que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de cargarse en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

5 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno se pueden poner en contacto previamente con un monómero de olefina y un soporte activador 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 uno o varios compuestos de metaloceno, monómero de olefina y soporte activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende adicionalmente el organoaluminio se denomina mezcla "postcontactada". Se puede dejar que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional
10 durante un segundo período de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

Compuestos de organoaluminio

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



donde R^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 se pueden utilizar en las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde X^A es un hidrocarbilo; X^B es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y p es de 1 a 3, inclusive. Hidrocarbilo se utiliza en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarbonado e incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadieno, alquino, aralquilo, aralqueno, aralquino, y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales y/o sustituidos
25 con heteroátomos de los mismos.

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

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

En la fórmula, $Al(X^A)_p(X^B)_{3-p}$, p es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, p es 3. El valor de p no está restringido a un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de cúmulos de organoaluminio.

35 Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de triálquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Los 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.
40

La presente invención contempla un método para poner en contacto previamente un compuesto de metaloceno 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 soporte activador para formar una composición de catalizador.
45 Cuando la composición del 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 soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio completo se puede utilizar para preparar la composición de catalizador en la etapa de precontacto o de postcontacto. Alternativamente,
50 todos los componentes catalizadores se ponen en contacto en una sola etapa.

Además, se puede utilizar más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de precontacto o de postcontacto. Cuando se agrega un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio utilizado en ambas mezclas precontactadas y postcontactadas, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional

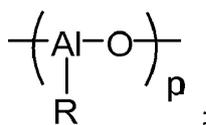
añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen cantidades totales de compuestos de organoaluminio independientemente de si se utiliza un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

Compuestos de aluminoxano

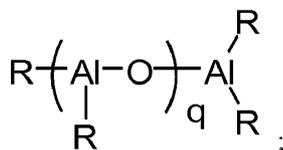
5 La presente invención proporciona adicionalmente una composición de catalizador que puede comprender un compuesto de aluminoxano. Según se utiliza en la presente memoria, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas o especies discretas de aluminoxano, independientemente de cómo se preparen, formen o proporcionen de otro modo dichos aluminoxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición de catalizador que comprende un compuesto de aluminoxano en la que se proporciona aluminoxano en forma de poli(óxido de hidrocarbilo y aluminio), o en la que se proporciona aluminoxano en forma de una combinación de un compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tales como agua. Los aluminoxanos también se conocen como poli (óxidos de hidrocarbilo de aluminio) u organoaluminoxanos.

10 Los otros componentes catalizadores típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un disolvente de un compuesto hidrocarbonado saturado, aunque se puede utilizar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reaccionantes, 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 de catalizador se introduce en el reactor de polimerización sin aislarla.

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



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



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

30 Adicionalmente, los aluminoxanos pueden tener estructuras de jaula de 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 o 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.

35 Por lo tanto, los aluminoxanos que se pueden emplear en las composiciones de catalizador de la presente invención se representan generalmente mediante fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$, y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminoxano que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano y similares, o cualquier combinación de los mismos. El metilaluminoxano, el etilaluminoxano y el isobutilaluminoxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención utilizar un aluminoxano combinado con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.794.096, incorporada a la presente memoria como referencia en su totalidad.

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

Al preparar una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la razón molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) con respecto a los moles totales de uno o varios compuestos de metaloceno en la composición generalmente está entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la razón molar está en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1.

5 Opcionalmente, se puede añadir aluminóxano a una zona de polimerización a intervalos de aproximadamente 0,01 mg/L a aproximadamente 1000 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 se pueden preparar mediante diversos procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las Patentes de Estados Unidos Núm. 3.242.099 y 4.808.561, cuyas descripciones se incorporan a la presente memoria como 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 desea estar limitado por esta afirmación, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas 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 de organoboro y organoborato

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición de 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 fluoroorgano borato.

Se puede utilizar cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que se pueden utilizar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)-borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio y similares, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden utilizarse como co-catalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no desea estar limitado por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, forman aniones "débilmente coordinados" cuando se combinan con compuestos organometálicos o de metaloceno, como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.919.983, cuya descripción se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de 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 a la presente memoria como referencia en su totalidad.

En general, se puede utilizar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la razón molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) organoboro u organoborato con respecto a los moles totales de compuesto (o 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 fluoroorganoboro o fluoroorganoborato utilizado es de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de uno o varios compuestos 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 uno o varios compuestos de metaloceno.

45 Compuestos iónicos ionizantes

La presente invención proporciona adicionalmente una composición de catalizador que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un co-catalizador para potenciar la actividad de la composición de catalizador. Si bien no se desea estar limitado por 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 desear estar limitado por 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 co-catalizador independientemente de si ioniza el metaloceno, sustrae 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.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el compuesto o los compuestos de metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad potenciada de la composición de catalizador como un todo, en comparación con una composición de catalizador que no contiene

un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a estos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.576.259 y 5.807.938, cuyas descripciones se incorporan a la presente memoria como referencia en su totalidad.

Monómeros olefinicos

Los reactivos insaturados que se pueden emplear con las composiciones de catalizador y los procedimientos 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., utilizando un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes generalmente contienen una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de co-monómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los co-monómeros que se pueden copolimerizar con etileno a menudo tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

En esta invención se pueden emplear 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 de catalizador de esta invención incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (p.ej., 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno y similares, también se pueden polimerizar como se describió anteriormente. El estireno también se puede emplear como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina es una olefina C_2 - C_{10} ; alternativamente, el monómero de olefina es etileno; o alternativamente, el monómero de olefina es propileno.

Cuando 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 co-monómero. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el procedimiento de polimerización comprende etileno. En este aspecto, los ejemplos de co-monómeros de olefina adecuados incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y similares, o combinaciones de los mismos. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el co-monómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, la cantidad de co-monómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del co-monómero basándose en el peso total del

monómero y el co-monómero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de co-monómero introducida en una zona de reactor es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de co-monómero basándose en el peso total del monómero y el co-monómero. En otro aspecto más, la cantidad de co-monómero introducida en una zona de reactor es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de co-monómero basándose en el peso total del monómero y el co-monómero. Sin embargo, en otro aspecto, la cantidad de co-monómero introducida en una zona del reactor es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de co-monómero basándose en el peso total del monómero y el co-monómero.

Si bien no se desea estar limitado por a esta teoría, donde se utilizan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. Por lo tanto, no se esperaría que la porción o porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina algo retiradas del doble enlace carbono-carbono obstaculizaran la reacción de la misma manera que 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/reaccionante es etileno, por lo que las polimerizaciones son una homopolimerización que implica solo etileno, o copolimerizaciones con una olefina acídica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones de catalizador de esta invención se pueden utilizar en la polimerización de compuestos de diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Composiciones de catalizador

La presente invención emplea composiciones de catalizador que contienen un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y el soporte activador. Estas composiciones de catalizador pueden utilizarse para producir poliolefinas (homopolímeros, copolímeros y similares) para una variedad de aplicaciones de uso final. Los compuestos de metaloceno que tienen fórmula (I) fueron comentados más arriba. Por ejemplo, en un aspecto, el compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II), fórmula (III), fórmula (IV), fórmula (V), fórmula (VI), fórmula (VII), o combinaciones de las mismas. Sin embargo, en otro aspecto, el compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (C), la fórmula (D), la fórmula (E), o combinaciones de las mismas.

En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición de catalizador puede contener más de un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (I). Adicionalmente, se pueden emplear compuestos de metaloceno adicionales, distintos de los que tienen la fórmula (I), en la composición de catalizador y/o el procedimiento de polimerización, con la condición de que el compuesto o los compuestos de metaloceno adicionales no reduzcan las ventajas descritas en la presente memoria. Además, también se puede utilizar más de un activador y/o más de un soporte activador.

En general, las composiciones de catalizador de la presente invención comprenden un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un soporte activador. Los soportes activadores útiles en la presente invención se describieron anteriormente. Dichas composiciones de catalizador pueden comprender adicionalmente uno o más compuestos de organoaluminio (también se comentaron anteriormente los compuestos de organoaluminio adecuados). Por lo tanto, una composición de catalizador de esta invención puede comprender un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorurada, alúmina recubierta de sílice fluorurada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada y similares, o combinaciones de las mismas. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador que comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), el soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición de catalizador está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente libres de compuestos de organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libres de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición de catalizador tiene actividad catalizadora, que se analizará a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede consistir esencialmente en un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), un soporte activador y un compuesto de organoaluminio, en donde no están presentes otros materiales en la composición de catalizador que aumentarían/disminuirían la actividad de la composición de catalizador en más de aproximadamente 10% de la actividad catalizadora de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, estos activadores/co-catalizadores pueden ser empleados. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un soporte activador puede comprender adicionalmente un co-catalizador opcional. Los co-catalizadores adecuados en este aspecto incluyen, pero no se limitan a, compuestos de aluminoxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares, o cualquier combinación de los mismos. Puede estar presente más de un co-catalizador en la composición de catalizador.

Esta invención abarca adicionalmente métodos para preparar estas composiciones de catalizador, tales como, por ejemplo, poner en contacto los respectivos componentes catalizadores en cualquier orden o secuencia.

El compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) se puede poner en contacto previamente con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina que se vaya a polimerizar, y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador. 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 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el procedimiento de precontacto se lleva a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en las cuales se preparan múltiples mezclas, cada una de las cuales comprende un conjunto diferente de componentes catalizadores. Por ejemplo, al menos dos componentes catalizadores se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido del contacto la primera mezcla con al menos otro componente de catalizador que forma una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Se pueden llevar a cabo múltiples etapas de precontacto en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Adicionalmente, se pueden llevar a cabo múltiples etapas de precontacto en serie (secuencialmente), en paralelo o una de sus combinaciones. Por ejemplo, se puede formar una primera mezcla de dos componentes catalizadores en un primer recipiente, se puede formar una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalizador adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que típicamente se coloca aguas abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes catalizadores se pueden dividir y utilizar en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente catalizador se alimenta a un primer recipiente de precontacto para precontactar con al menos otro componente catalizador, mientras que el resto del mismo componente catalizador se alimenta a un segundo recipiente de precontacto para precontactar con al menos otro componente catalizador o se alimenta directamente al reactor, o una combinación de los mismos. El precontacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitada, diversos dispositivos de mezcla estática, un matraz, un recipiente de cualquier tipo o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalizadores (por ejemplo, un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), soporte activador, co-catalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se ponen en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras se produce la reacción de polimerización. Alternativamente, dos o más de estos componentes catalizadores se pueden poner en contacto previamente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la que el producto precontactado se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un procedimiento por etapas o discontinuo en el que se agrega un lote de producto precontactado para preparar una composición de catalizador. Esta etapa de precontacto se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que puede oscilar de unos pocos segundos a varios días o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo generalmente dura de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, el etapa de precontacto continuo dura de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), el monómero de olefina y el co-catalizador de organoaluminio se ponen en contacto con el soporte activador, esta composición (con la adición del soporte activador) 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 procedimiento de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el soporte activador varían generalmente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto está en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición de catalizador que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada puede calentarse a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador, de manera que una porción de los componentes de la mezcla precontactada se inmovilice, adsorba o deposite sobre el mismo. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla postcontactada generalmente se calienta a una temperatura de entre aproximadamente -17,77°C a aproximadamente 65,55°C, o de aproximadamente 4,44°C a aproximadamente 35°C.

5 Cuando se utiliza una etapa de precontacto, la razón molar de los moles totales de monómero de olefina con respecto a los moles totales de metaloceno o metalocenos 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 utilizan a esta razón para tener en cuenta aspectos de esta invención en los que se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metaloceno en una etapa de precontacto. Adicionalmente, esta razón molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

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

15 En algunos aspectos de esta invención, la razón en peso de uno o varios compuestos de metaloceno con respecto al soporte activador está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un soporte activador, esta razón se basa en el peso total del soporte activador. En otro aspecto, esta razón 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. Sin embargo, en otro aspecto, la razón en peso del compuesto o los compuestos de metaloceno con respecto al soporte-activador está en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

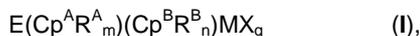
20 Las composiciones de catalizador de la presente invención generalmente tienen una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por gramo de soporte activador por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad catalizadora es mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 250, o mayor que aproximadamente 500 g/g/h. En otro aspecto más, las composiciones de catalizador de esta invención se pueden caracterizar por tener una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 550, mayor que aproximadamente 650 o mayor que aproximadamente 750 g/g/h. Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalizadora puede ser mayor que aproximadamente 1000 g/g/h. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión del reactor de aproximadamente 26,54 atm.

30 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden tener una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 10 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por μmol de metaloceno por hora (abreviado g/ $\mu\text{mol/h}$). Una actividad de 10 g/ $\mu\text{mol/h}$ equivale a una actividad de 10.000 kg/mol/h. En otro aspecto, la actividad catalizadora de la composición de catalizador puede ser mayor que aproximadamente 15, mayor que aproximadamente 20, o mayor que aproximadamente 25 g/ $\mu\text{mol/h}$. En otro aspecto más, las composiciones de catalizador de esta invención se pueden caracterizar por tener una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 30, mayor que aproximadamente 40, o mayor que aproximadamente 50 g/ $\mu\text{mol/h}$. Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalizadora puede ser mayor que aproximadamente 100 g/ $\mu\text{mol/h}$. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión del reactor de aproximadamente 26,54 atm.

40 Como se comentó anteriormente, cualquier combinación de compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), el soporte activador, el compuesto de organoaluminio y el monómero de olefina se puede poner en contacto previamente en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina utilizado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina que se vaya a polimerizar. Adicionalmente, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalizadores durante un primer período de tiempo, esta mezcla precontactada se puede utilizar en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes catalizadores durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno, el compuesto de organoaluminio y el 1-hexeno pueden utilizarse en una etapa de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada puede ponerse en contacto a continuación con el soporte activador para formar una mezcla postcontactada que se pone en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno, el monómero olefínico, el soporte activador 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 postcontactada opcionalmente se deja permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento 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 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

60 **Procedimiento de polimerización**

Las composiciones de catalizador de la presente invención se pueden utilizar 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 co-monómero de olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador. Los compuestos de metaloceno con fórmula (I):



fueron comentados más arriba. Por ejemplo, en un aspecto, el compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II), fórmula (III), fórmula (IV), fórmula (V), fórmula (VI), fórmula (VII), o combinaciones de las mismas. Sin embargo, en otro aspecto, el compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (C), fórmula (D), fórmula (E), o combinaciones de las mismas.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización emplea una composición de catalizador que comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el activador comprende un soporte activador. Los soportes activadores útiles en los procedimientos de polimerización de la presente invención se describieron anteriormente. La composición de catalizador puede comprender adicionalmente uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (los compuestos de organoaluminio adecuados también se comentaron anteriormente). Por lo tanto, un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador puede emplear una composición de catalizador que comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I), un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorurada, alúmina recubierta de sílice fluorurada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada y similares, o combinaciones de las mismas. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de catalizador de la presente invención están destinadas a cualquier método de polimerización de olefina que utilice varios tipos de reactores de polimerización. Según se utiliza en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y co-monómeros de olefina (uno o más de un co-monómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen los que pueden denominarse reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave y similares, o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactor son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidificado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender autoclaves o reactores tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos por lotes o continuos. Los procedimientos continuos podrían utilizar la descarga intermitente o continua del producto. Los procedimientos también pueden incluir el reciclado parcial o completo directo del monómero que no ha reaccionado, el co-monómero que no ha reaccionado y/o el diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias fases en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Los sistemas de reactor múltiple pueden incluir cualquier combinación que incluye, entre otros, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples de fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y fase gaseosa, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con bucle y/o fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden hacerse funcionar en serie, en paralelo o ambos.

De acuerdo con 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. El monómero, el diluyente, el catalizador y el co-monómero se pueden alimentar continuamente a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/co-monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede

5 evaporarse instantáneamente para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el co-monómero. Se pueden utilizar diversas tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, transferencia de calor por la descompresión "flashing" que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un procedimiento típico de polimerización en suspensión (también conocido como procedimiento de formación de partículas), por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Núm. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415, cada una de los cuales se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

10 Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones de volumen en las que no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.455.314, que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través de un lecho fluidificado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclado del lecho fluidificado y reciclarla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede retirarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o de nueva aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en 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 de fase gaseosa se describe en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304, cada una de las cuales se incorpora como referencia en su totalidad a la presente memoria.

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se agregan monómeros, iniciadores o catalizadores de nueva aportación. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalizadores pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden entremezclarse para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero/co-monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o un exceso de monómero. Si se desea, el monómero/co-monómero puede introducirse en la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

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

Las condiciones de polimerización que se controlan por su eficacia y para proporcionar las propiedades de polímero deseadas pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de 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 también variarán de acuerdo con el reactor y el tipo de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente inferior a 68,05 atm. La presión para la polimerización en fase gaseosa es usualmente de aproximadamente 13,61 a 34,02 atm. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o en autoclave generalmente se realiza a aproximadamente 1360,92 a 5103,45 atm.

5 Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que se produce a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

10 Los aspectos de esta invención se refieren a procedimientos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina producido por el procedimiento puede tener una densidad superior a aproximadamente $0,92 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 0,935 a aproximadamente $0,97 \text{ g/cm}^3$. Además, o alternativamente, el polímero de olefina puede tener un promedio de menos de aproximadamente 5 ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales, por ejemplo, de 0 a aproximadamente 4 SCB por 1000 átomos de carbono totales. Además, o
15 alternativamente, el polímero de olefina puede tener menos de aproximadamente 0,005 ramas de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, por ejemplo, menos de aproximadamente 0,002, o menos de aproximadamente 0,001, LCB por 1000 átomos de carbono totales.

20 Los aspectos de esta invención también se refieren a procedimientos de polimerización de olefinas realizados en ausencia de hidrógeno añadido. En esta descripción, el "hidrógeno añadido" se indicará como la razón de alimentación de hidrógeno con respecto a monómero de olefina que entra en el reactor (en unidades de ppm). Un procedimiento de polimerización de olefina de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Como se describió anteriormente, el compuesto de *ansa*-
25 metaloceno que tiene la fórmula (I) puede comprender un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (II), fórmula (III), fórmula (IV), fórmula (V), fórmula (VI), fórmula (VII), fórmula (C), fórmula (D), fórmula (E), o combinaciones de los mismos. Como reconocerá un experto habitual en la técnica, se puede generar hidrógeno in situ mediante composiciones de catalizador de metaloceno en diversos procedimientos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición de catalizador específica y el compuesto o los compuestos de metaloceno empleados, el tipo del procedimiento de polimerización utilizado, las condiciones de reacción de polimerización utilizadas, etcétera.

30 En un aspecto, el procedimiento de polimerización se realiza en ausencia de hidrógeno añadido, y la razón Mw/Mn del polímero de olefina producido por el procedimiento puede aumentar a medida que la razón molar de co-monómero de olefina con respecto a monómero de olefina aumenta de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,06:1. Por ejemplo, Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento a una razón molar co-monómero:monómero de 0,06:1 puede ser mayor que Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento a una razón molar co-monómero:monómero de 0,005:1, cuando se produce bajo las mismas condiciones de polimerización. Además, Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento a una razón molar co-monómero:monómero de 0,05:1 puede ser mayor que Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento a una razón molar de co-monómero:monómero de 0,01:1, cuando se produce bajo las mismas condiciones de polimerización. Los solicitantes también contemplan un método para incrementar una razón Mw/Mn de un polímero de olefina, y este método comprende poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir el polímero de olefina; poner en
45 contacto la composición de catalizador con el monómero de olefina y el co-monómero de olefina en ausencia de hidrógeno añadido; y aumentar la razón molar de co-monómero de olefina con respecto a monómero de olefina en el intervalo de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,2:1, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador (p.ej., un soporte activador). Por ejemplo, la razón molar se puede aumentar de una razón menor (p.ej., 0,001:1, 0,005:1, etc.) a una razón más alta (p.ej., 0,01:1, 0,05:1).

50 En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una cierta cantidad de hidrógeno añadido. Por consiguiente, un procedimiento de polimerización de olefina de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido. Por ejemplo, la razón de hidrógeno a monómero de olefina en el procedimiento de polimerización puede controlarse, a menudo mediante la razón de alimentación de hidrógeno con respecto al monómero de olefina que entra en el reactor. La razón de monómero de hidrógeno añadido con respecto a olefina en el procedimiento se puede controlar a una razón en peso que se encuentra dentro de un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm, o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

En otro aspecto, el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido y el co-monómero

de olefina, y el Mw del polímero de olefina es sustancialmente constante en un intervalo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm de hidrógeno añadido; alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 750 ppm de hidrógeno añadido; alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 500 ppm de hidrógeno añadido; o alternativamente, de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 500 ppm de hidrógeno añadido. En lo que se refiere al Mw del polímero de olefina, sustancialmente constante significa +/- 25%. En algunos aspectos, sin embargo, el Mw puede estar dentro de un intervalo de +/- 15%. Los solicitantes también contemplan un método para producir un polímero de olefina que tiene un Mw que es sustancialmente independiente del contenido de hidrógeno, y este método comprende poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir el polímero de olefina; y poner en contacto la composición de catalizador con el monómero de olefina y el co-monómero de olefina en presencia de hidrógeno añadido en el intervalo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm (alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 750 ppm; alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 500 ppm, o alternativamente, de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 500 ppm), en donde la composición del catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador (p.ej., un soporte activador). De un modo similar a lo anterior, el polímero de olefina que tiene un Mw que es sustancialmente independiente del contenido de hidrógeno significa que el Mw permanece dentro de un intervalo de +/- 25% en el intervalo objetivo de ppm de hidrógeno añadido (p.ej., de 100 a 500 ppm). A menudo, el Mw se encontrará dentro de un intervalo de +/- 15% sobre ciertos intervalos de contenido de hidrógeno.

En otro aspecto, un procedimiento de polimerización de olefina puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido en un intervalo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm de hidrógeno, o de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 750 ppm, o de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 500 ppm, o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 500 ppm. En presencia de estos contenidos de hidrógeno en ppm, un Mw de un polímero de olefina producido por el procedimiento en presencia de un co-monómero de olefina puede ser al menos 25% mayor que un Mw de un polímero de olefina producido por el procedimiento en las mismas condiciones de polimerización sin el co-monómero de olefina (p.ej., de 25% a 200% mayor, de 30% a 100% mayor, etc.). Por ejemplo, el Mw del polímero de olefina producido por el procedimiento en presencia del co-monómero de olefina puede ser al menos 30% mayor, 40% mayor, 50% mayor, o 60% mayor, que un Mw de un polímero de olefina producido por el procedimiento bajo las mismas condiciones de polimerización sin el co-monómero de olefina. De forma similar, en presencia de estos contenidos de hidrógeno añadido en ppm, una razón Mw/Mn de un polímero de olefina producido por el procedimiento en presencia de un co-monómero de olefina puede ser al menos 15% mayor que una razón Mw/Mn de un polímero de olefina producido mediante el procedimiento en las mismas condiciones de polimerización sin el co-monómero de olefina (p.ej., de 15% a 200% mayor, de 15% a 100% mayor, etc.). Como ejemplos adicionales, la razón Mw/Mn del polímero de olefina producido por el procedimiento en presencia del co-monómero de olefina puede ser al menos 20% mayor, 25% mayor, 30% mayor, 40% mayor, o 50% mayor, que un Mw/Mn de un polímero de olefina producido por el procedimiento en las mismas condiciones de polimerización sin el co-monómero de olefina. Los solicitantes también contemplan un método para incrementar la Mw (o la razón Mw/Mn) de un polímero de olefina, y este método comprende introducir un co-monómero de olefina en un producto de contacto de una composición de catalizador y un monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir el polímero de olefina; e introducir el co-monómero de olefina en el producto de contacto de la composición de catalizador y el monómero de olefina en presencia de hidrógeno añadido en el intervalo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm (alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 750 ppm; alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 500 ppm, o alternativamente, de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 500 ppm), en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador (p.ej., un soporte activador). El Mw (o la razón Mw/Mn) puede aumentarse mediante la introducción del co-monómero de olefina en al menos 15%, al menos 20%, al menos 25%, al menos 30%, al menos 35%, al menos 40%, al menos 45%, o al menos 50%, en comparación con el Mw (o razón Mw/Mn) del polímero de olefina producido en ausencia del co-monómero de olefina (p.ej., de 15% a 200% mayor, de 20% a 150% mayor, etc.). Típicamente, la cantidad de co-monómero introducida está en una razón molar de co-monómero de olefina con respecto a un intervalo de monómero de olefina de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,2:1, o de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,1:1, o de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,05:1.

En otro aspecto, la actividad catalizadora de la composición de catalizador puede variar con el contenido de co-monómero y/o puede ser sustancialmente constante con el contenido de hidrógeno añadido. Por ejemplo, un procedimiento de polimerización de olefina de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero olefínico y opcionalmente un co-monómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la actividad de la composición de catalizador puede disminuir a medida que aumenta la proporción molar de co-monómero de olefina con respecto al monómero de olefina de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,06:1. Por consiguiente, la actividad de la composición de catalizador a una razón molar de co-monómero:monómero de 0,06:1 puede ser menor que la actividad de la composición de catalizador a una razón molar co-monómero:monómero de 0,005:1, cuando se determina bajo las

5 mismas condiciones de polimerización. Adicionalmente, la actividad de la composición de catalizador a una razón molar de co-monómero:monómero de 0,05:1 puede ser menor que la actividad de la composición de catalizador a una razón molar co-monómero:monómero de 0,01:1, cuando se determina bajo las mismas condiciones de polimerización. Los solicitantes también contemplan un método para aumentar la actividad de una composición de catalizador, y este método comprende poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir el polímero de olefina; y disminuir la razón molar de co-monómero de olefina con respecto a monómero de olefina en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,001:1, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador (p.ej., un soporte activador). Por ejemplo, la razón molar se puede disminuir a partir de una razón mayor (p.ej., 0,01:1, 0,05:1) a una razón inferior (p.ej., 0,001:1, 0,005:1, etc.).

10 En otro aspecto, un procedimiento de polimerización de olefina de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el procedimiento de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido, y en donde la actividad de la composición de catalizador es sustancialmente constante a lo largo de un intervalo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm de hidrógeno añadido; alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 750 ppm de hidrógeno añadido; alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 500 ppm de hidrógeno añadido; o alternativamente, de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 500 ppm de hidrógeno añadido. En lo que respecta a la actividad de la composición de catalizador, sustancialmente constante significa +/- 25%. En algunos aspectos, sin embargo, la actividad de la composición de catalizador puede estar dentro de un intervalo de +/- 15%. Esta actividad catalizadora puede ser sustancialmente constante a una concentración de co-monómero dada. Los solicitantes también contemplan un método para producir un polímero de olefina a una actividad catalizadora que es sustancialmente independiente del contenido de hidrógeno, y este método comprende poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un co-monómero de olefina en condiciones de polimerización para producir el polímero de olefina; y poner en contacto la composición de catalizador con el monómero de olefina y el co-monómero de olefina en presencia de hidrógeno añadido en el intervalo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm (alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 750 ppm; alternativamente, de aproximadamente 75 ppm a aproximadamente 500 ppm, o alternativamente, de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 500 ppm), en donde la composición del catalizador comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) y un activador (p.ej., un soporte activador). De manera similar a lo anterior, la composición de catalizador que tiene una actividad que es sustancialmente independiente del contenido de hidrógeno significa que la actividad catalizadora permanece dentro de un intervalo de +/- 25% en el intervalo objetivo de ppm de hidrógeno añadido (p.ej., de 100 a 500 ppm). A menudo, la actividad catalizadora se encontrará dentro de un intervalo de +/- 15% a lo largo de ciertos intervalos de contenido de hidrógeno.

15 En algunos aspectos de esta invención, la razón de alimentación o reaccionante de hidrógeno con respecto a monómero de olefina se puede mantener sustancialmente constante durante la ronda de polimerización para un grado de polímero concreto. Es decir, la razón de hidrógeno:monómero de olefina se puede seleccionar a una razón concreta dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1000 ppm más o menos, y mantener a esa razón con un margen de aproximadamente +/- 25% durante la ronda de polimerización. Por ejemplo, si la razón objetivo es de 100 ppm, mantener la razón de hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante implicaría mantener la razón de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Adicionalmente, la adición de co-monómero (o co-monómeros) puede ser, y en general es, sustancialmente constante durante toda la ronda de polimerización para un grado de polímero concreto.

20 Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que el monómero, el co-monómero (o los co-monómeros) y/o el hidrógeno puedan pulsarse periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.739.220 y la Publicación de Patente de Estados Unidos Núm. 2004/0059070, cuyas descripciones se incorporan a la presente memoria como referencia en su totalidad.

25 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 se formará mediante la resina de polímero y el método de formación de ese producto finalmente puede determinar las propiedades y atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización de la masa fundida, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

30 Esta invención también se refiere a, y abarca, los polímeros producidos por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos de acuerdo con esta invención.

Polímeros y artículos

Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades se pueden caracterizar por diversas técnicas analíticas conocidas y utilizadas 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 a continuación.

5 Los polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con esta invención generalmente tienen un índice de fusión de 0 a aproximadamente 100 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a aproximadamente 75 g/10 min, de 0 a aproximadamente 50 g/10 min, o de 0 a aproximadamente 30 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión ("MI en sus siglas en inglés") en un intervalo de 0 a aproximadamente 25, o de 0 a aproximadamente 10 g/10 min.

10 Los polímeros de etileno producidos de acuerdo con esta invención pueden tener una razón de HLMI/MI mayor que aproximadamente 5, tal como, por ejemplo, mayor que aproximadamente 10, mayor que aproximadamente 15, o mayor que aproximadamente 20. Los intervalos contemplados para HLMI/MI incluyen, sin limitación, de aproximadamente 5 a aproximadamente 150, de aproximadamente 10 a aproximadamente 125, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100, de aproximadamente 15 a aproximadamente 90, de aproximadamente 15 a aproximadamente 80, de aproximadamente 15 a aproximadamente 70, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 65.

20 En algunos aspectos de esta invención, los sistemas catalizadores descritos en la presente memoria pueden denominarse rechazadores de co-monómeros, es decir, el co-monómero no se incorpora tan fácilmente a un polímero de olefina en comparación con otros sistemas catalizadores de metaloceno puenteados. De acuerdo con esto, las densidades de los polímeros basados en etileno producidos utilizando los sistemas catalizadores y procedimientos descritos en la presente memoria a menudo son mayores que aproximadamente 0,92 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno puede ser mayor que aproximadamente 0,925, mayor que aproximadamente 0,93 o mayor que aproximadamente 0,935 g/cm³. Sin embargo, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 0,97 g/cm³, como, por ejemplo, de aproximadamente 0,925 a aproximadamente 0,97 g/cm³, de aproximadamente 0,93 a aproximadamente 0,965 g/cm³, o de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,965 g/cm³.

25 Los polímeros de etileno de esta invención generalmente pueden tener un promedio de 0 a aproximadamente 5 ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales. Por ejemplo, en la presente memoria se contemplan contenidos de SCB promedio en un intervalo de 0 a aproximadamente 4,5, de 0 a aproximadamente 4, de 0 a aproximadamente 3,5, o de 0 a aproximadamente 3, SCB por 1000 átomos de carbono totales.

30 Los polímeros de etileno, tales como copolímeros y terpolímeros, dentro del alcance de la presente invención generalmente tienen un índice de polidispersidad, una razón entre el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn) en un intervalo de 2 a aproximadamente 10. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la razón de Mw/Mn está en un intervalo de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 9, de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 7. La razón de Mz/Mw para los polímeros de esta invención a menudo está en un intervalo de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 12. Mz es el peso molecular promedio z. De acuerdo con un aspecto, Mz/Mw de los polímeros de etileno de esta invención puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 10, de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 6, de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5.

35 Generalmente, los polímeros de olefina de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de 0,05 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono totales es menor que aproximadamente 0,02, menor que aproximadamente 0,01 o menor que aproximadamente 0,008. Además, los polímeros de olefina de la presente invención (p.ej., polímeros de etileno) pueden tener menos de aproximadamente 0,005, menos de aproximadamente 0,004, menos de aproximadamente 0,003, menos de aproximadamente 0,002 o menos de aproximadamente 0,001 LCB por 1000 átomos de carbono totales, en otros aspectos de esta invención.

40 Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden formar en diversos artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente de envasado de alimentos, un artículo de servicio de alimentos, un depósito de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un forro, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta adhesiva, un juguete y similares. Se pueden emplear diversos procedimientos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformación y similares. Adicionalmente, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros con el fin de proporcionar un procesamiento del polímero o atributos del producto de uso final beneficiosos.

Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de esta invención. Se pueden sugerir otros diversos aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos, después de leer la descripción en la presente memoria, a un 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.

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

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron utilizando 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 utilizó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/L como estabilizador 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 utilizadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8x300 mm) y se calibraron con un patrón de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

SEC-MALS combina los métodos de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con la detección de dispersión de luz multiangular (MALS). Un fotómetro de dispersión de luz DAWN EOS de 18 ángulos (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) se conectó a un sistema PL-210 SEC (Polymer Labs, UK) o un sistema Waters 150 CV Plus (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, controlada térmicamente a la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice de refracción diferencial (DRI) (145°C). A una velocidad de flujo de 0,7 mL/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas de Mixed A-LS de 20 µm, 7,5 mm x 300 mm, (Polymer Labs). Las soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/ml, dependiendo de las muestras, se prepararon a 150°C durante 4 h antes de transferirse a los viales de inyección SEC que se encontraban en un carrusel calentado a 145°C. Para polímeros de mayor peso molecular, fueron necesarios tiempos de calentamiento más largos para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de concentración, se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz a diferentes ángulos para cada inyección utilizando el soporte lógico Astra® de Wyatt. En cada corte cromatográfico, tanto el peso molecular absoluto (M) como el radio del cuadrado medio de la raíz (RMS), también conocido como radio de giro (Rg), se obtuvieron a partir de una intersección y pendiente de la gráfica de Debye, respectivamente. Los métodos para este procedimiento son detallados por Wyatt, P.J., Anal Chim. Acta, 272, 1 (1993), que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

Se utilizó el enfoque Zimm-Stockmayer para determinar la cantidad de LCB. Puesto que SEC-MALS mide M y Rg en cada corte de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación, g_M, como una función de M podrían determinarse en cada corte directamente determinando la razón entre el cuadrado medio Rg de las moléculas ramificadas con respecto al de las lineales, en la misma M, como se muestra en la siguiente ecuación (los subíndices *br* y *lin* representan polímeros ramificados y lineales, respectivamente).

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

A un g_M dado, el número medio ponderado de LCB por molécula (B_{3w}) se calculó utilizando la ecuación de Zimm-Stockmayer, que se muestra en la siguiente ecuación, donde se suponía que las ramas eran trifuncionales o en forma de Y.

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

La frecuencia LCB (LCB)_{Mi}, el número de LCB por 1000 C, del corte *i* se calculó directamente utilizando la siguiente ecuación (M_i es el MW del corte *i*):

$$LCB_{Mi} = 1000^{1/2} \cdot 14 \cdot B_{3w} / M_i .$$

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

Los datos de distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) se obtuvieron utilizando una celda de flujo calentada a alta temperatura SEC-FTIR (Polymer Laboratories) como describen P. J. DesLauriers, D. C. Rohlifing, y E.T. Hsieh, en *Polymer*, 43, 159 (2002).

- 5 Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron de la siguiente manera. Se realizaron mediciones de cizallamiento oscilatorio de tensión pequeña (10%) en un reómetro Rhees de Rheometrics Scientific, Inc. con geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190°C. La viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a la frecuencia (ω) los datos se ajustaron a continuación utilizando el modelo empírico modificado de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros para obtener la viscosidad de cizallamiento cero - η_0 , el tiempo de relajación del componente viscoso característico - τ_η y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es el siguiente.

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

en donde:

- $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizallamiento compleja;
- η_0 = viscosidad de cizallamiento cero;
- 15 τ_η = tiempo de relajación del componente viscoso;
- a = parámetro "amplitud";
- n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada en 2/11; y
- ω = frecuencia angular de la deformación de cizallamiento oscilatorio.

- 20 Los detalles de la importancia e interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hasseger, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª Edition, John Wiley & Sons (1987); cada una de los cuales se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

- 25 Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se obtuvieron en un espectrómetro de RMN Varian Mercury Plus 300. CDCl_3 y C_6D_6 se adquirieron de Cambridge Isotope Laboratories, se desgasificaron y se almacenaron sobre tamices moleculares 13X activados en nitrógeno. Los espectros de RMN se registraron utilizando tubos de RMN con tapa o J. Young en condiciones de sonda ambiente. Los desplazamientos químicos ^1H son referidos frente a SiMe_4 y fueron determinados mediante referencia a los picos de ^1H y disolvente residual. Las constantes de acoplamiento son referidas en Hz.

- 30 La cromatografía de gases se realizó utilizando un analizador Varian 3800 GC equipado con columnas capilares universales de factor cuatro dual (30 m x 0,25 mm), detector de ionización de llama y unidad de automuestreador Varian 8400. El análisis espectral de masas se realizó junto con un aparato Varian 320 MS utilizando ionización de electrones a 70 eV.

- 35 El soporte activador de alúmina sulfatada (abreviado ACT1) empleado en algunos de los ejemplos se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace Company bajo la designación "Alumina A" y tiene una superficie de aproximadamente 300 m^2/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 a humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente 15% de sulfato. Esta mezcla se colocó después en una bandeja plana y se dejó secar a vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

- 45 Para calcinar el soporte, se colocaron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 4,45 cm equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras que el polvo estaba soportado en el disco, el aire (el nitrógeno puede ser sustituido) 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 45,31 a 50,97 litros por hora. Se encendió a continuación 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. Después, el soporte activador de alúmina sulfatada (ACT1) se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

- 50 El soporte-activador de sílice-alúmina fluorurada (abreviado ACT2) empleado en algunos de los ejemplos se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se obtuvo una sílice-alúmina de W.R. Grace Company que contenía aproximadamente 13% en peso de alúmina y que tenía un área superficial de aproximadamente 400 m^2/g y un

volumen de poro de aproximadamente 1,2 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo que tenía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 70 micras. Aproximadamente 100 gramos de este material se impregnaron con una solución que contenía aproximadamente 200 mL de agua y aproximadamente 10 gramos de hidrogenofluoruro de amonio, dando como resultado un polvo húmedo que tenía la consistencia de arena húmeda. Esta mezcla se colocó a continuación en una bandeja plana y se dejó secar a vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

Para calcinar el soporte, se colocaron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 4,45 cm equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras que el polvo estaba soportado en el disco, el aire (el nitrógeno puede ser sustituido) 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 45,31 a 50,97 litros por hora. Se encendió a continuación 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 450°C. A esta temperatura, el polvo se dejó fluidificar durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Después, el soporte activador de sílice-alúmina fluorurada (ACT2) se recogió y almacenó en nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

El soporte activador de sílice-alúmina fluorurada (abreviado ACT4) empleado en algunos de los ejemplos se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se obtuvo una alúmina recubierta de sílice de Sasol Company bajo la denominación "Siral 28M" que contiene aproximadamente 72% en peso de alúmina, y que tiene un área superficial de aproximadamente 340 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 1,6 mL/g, y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 90 micras. Se calcinaron aproximadamente 20 g de Siral 28M a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 8 horas, a continuación se impregnaron a humedad incipiente con 60 mL de una solución de metanol que contenía 2 g de bifluoruro de amonio. Esta mezcla se colocó después en una bandeja plana y se dejó secar a vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 12 horas.

Para calcinar el soporte, la mezcla en polvo se colocó en un lecho de 5,08 cm fluidificado con nitrógeno seco. La temperatura se amplificó a 600°C durante un período de 1,5 horas, y a continuación se mantuvo a 600°C durante tres horas. Después, la alúmina recubierta con sílice fluorurada (ACT4) se recogió y se almacenó en nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

El soporte-activador de sílice-alúmina fluorurada titanada (abreviado ACT3) empleado en algunos de los ejemplos se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se obtuvo una alúmina recubierta de sílice de Sasol Company bajo la denominación "Siral 28M" que contiene aproximadamente 72% en peso de alúmina, y que tiene un área superficial de aproximadamente 340 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 1,6 mL/g, y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 90 micras. Aproximadamente 682 g de Siral 28M se calcinaron primero a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 8 horas, a continuación se impregnaron a humedad incipiente con 2200 mL de una solución de metanol que contenía 147 g de una solución que contenía 60% de H₂TiF₆. Esta mezcla, con la consistencia de arena húmeda, se colocó después en una bandeja plana y se dejó secar a vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 12 horas.

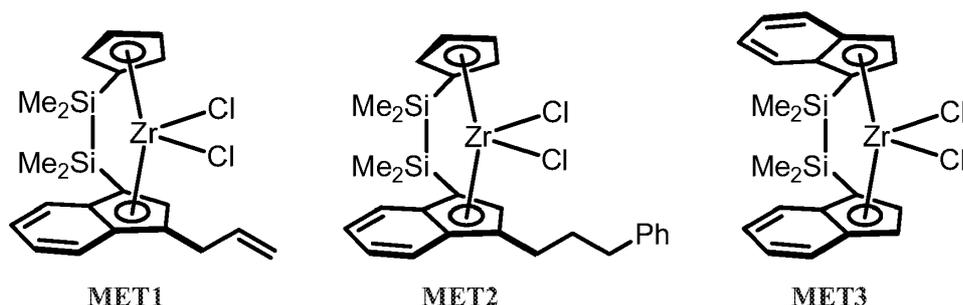
Para calcinar el soporte, la mezcla en polvo se colocó en un lecho de 5,08 cm fluidificado con nitrógeno seco. La temperatura se amplificó a 600°C durante un período de 1,5 horas, y a continuación se mantuvo a 600°C durante tres horas. Posteriormente, la alúmina recubierta de sílice fluorurada titanada (ACT3) se recogió y almacenó en nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Las rondas de polimerización se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 3,8 litros (1 galón) de la siguiente manera. Primero, el reactor se purgó con nitrógeno y a continuación con vapor de isobutano. Se añadieron aproximadamente 0,5 mL de una solución 1M en heptano de triisobutilaluminio (TIBA) o trietilaluminio (TEA), el soporte activador (ACT1, ACT2, ACT3 o ACT4) y el metaloceno (MET1, MET2 o MET3; estructuras proporcionadas más abajo) a través de un puerto de carga mientras se purgaba el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron aproximadamente 2 L de isobutano. La mezcla resultante se agitó durante 5 minutos y a continuación se calentó a la temperatura de polimerización deseada. Al acercarse a la temperatura del reactor de polimerización, se cargó etileno en el reactor para lograr la presión total deseada del reactor, junto con una cantidad deseada de comonomero de 1-hexeno (si se utilizara). Se alimentó etileno a demanda a medida que proseguía la reacción de polimerización para mantener la presión del reactor constante. Cuando se utilizó, se añadió hidrógeno a una razón de masa fija con respecto al flujo de etileno. El reactor se mantuvo y se controló a la temperatura deseada y a la presión del reactor durante todo el tiempo de ejecución de la polimerización de 60 minutos. Al finalizar, el isobutano y el etileno se purgaron del reactor, el reactor se abrió y se enfrió, y el producto polimérico se recogió y se secó.

Ejemplos 1-99

Polímeros producidos utilizando un ansa-metaloceno que tiene la fórmula (I)

Los compuestos de metaloceno utilizados en estos ejemplos tenían las siguientes estructuras y abreviaturas:



Síntesis de MET1: Se preparó una solución de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrametildisilano (2,29 g, 12,3 mmoles) en Et₂O (25 mL). Se preparó una solución de Li(alil-indenilo) (1,00 g, 6,17 mmoles) en Et₂O (25 mL) y se añadió gota a gota mediante una cánula a la solución de disilano agitada a aproximadamente 22°C durante 1 hora. La mezcla se agitó durante la noche y se evaporó al vacío. El residuo se suspendió en tolueno (20 mL), se filtró a través de un lecho de Celite y se separó una alícuota del producto filtrado. El análisis de RMN mostró la presencia de Me₄Si₂(alil-indenil)Cl y disilano de partida. Datos de RMN ¹H para Me₄Si₂(alil-indenil)Cl (C₆D₆): δ 7,31 (d, *J*= 8, 2H, C₆-Ind), 7,19 (t, *J*=8, 1H, C₆-Ind), 7,08 (t, *J*=8, 1H, C₆-Ind), 6,22 (m, 1H, C₅-Ind), 5,96 (m, 1H, CH=CH₂), 5,14 (m, 1H, CH-CH₂), 5,06 (m, 1H, CH=CH₂), 3,30 (m, C₅-Ind), 3,20 (m, 2H, CH₂), 0,21 (s, 3H, SiMe), 0,15 (s, 3H, SiMe), 0,12 (s, 3H, SiMe), -0,09 (s, 3H, SiMe). El producto filtrado se evaporó y se secó a vacío durante la noche para obtener un aceite de color amarillo (1,9 g). Se añadió THF (20 mL) mediante una cánula, y se añadió gota a gota una solución de ciclopentadienil-MgCl (7,0 mL, 1,0 M en THF, 7,0 mmoles) mediante una jeringa a la solución agitada a aproximadamente 22°C durante 15 minutos. La mezcla se agitó durante 2 horas y se separó una alícuota con una jeringa. El análisis GC-MS mostró una conversión de aproximadamente 95% al ligando Me₄Si₂(alil-indenil)(ciclopentadienil) esperado (*m/z*, 337 (M⁺)), con el resto compuesto por productos derivados de las sustancias de partida. La mezcla se agitó durante 1 hora adicional y se evaporó al vacío. El residuo se secó a vacío a 35°C durante 1 hora y se añadió tolueno (20 mL). La suspensión se filtró a través de un lecho de Celite y el Celite se lavó con tolueno (2 x 20 mL). Las soluciones de tolueno se combinaron y se evaporaron a vacío para obtener un aceite de color amarillo (2,05 g). Se añadió Et₂O (50 mL) y la solución resultante se enfrió en un baño de agua con hielo. Se añadió una solución de n-BuLi (5,1 mL, 2,5 M en hexanos, 13 mmoles) mediante una jeringa durante 3 minutos y la mezcla agitada se calentó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se preparó una suspensión de ZrCl₄ (1,49 g, 6,39 mmoles) en heptano (50 mL) y se enfrió en un baño de agua con hielo. La solución de litio se añadió gota a gota mediante una cánula a la suspensión agitada de zirconio durante 30 minutos, y la mezcla se agitó en el baño durante la noche. La suspensión espesa de color amarillo brillante se evaporó a vacío y se añadió CH₂Cl₂ (50 mL) mediante cánula. La suspensión se filtró a través de un lecho de Celite y el Celite se lavó con CH₂Cl₂ (2 x 20 mL). Las soluciones resultantes se combinaron y se evaporaron a vacío para obtener un sólido de color amarillo oscuro (2,76 g). El residuo se recrystalizó en tolueno (10 mL) a -30°C para obtener MET1 en forma de un sólido cristalino de color amarillo, que se secó a vacío (900 mg, 29% de rendimiento recrystalizado basado en Li(alil-indenilo). RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,73 (d, *J*=8, 1H, C₆-Ind), 7,63 (d, *J*=8, 1H, C₆-Ind), 7,32 (t, *J*=8, 1H, C₆-Ind), 7,24 (t, *J*=8, 1H, C₆-Ind), 6,73 (m, 1H, Cp), 6,72 (s, 1H, C₅-Ind), 6,41 (m, 1H, Cp), 6,18 (m, 1H, Cp), 6,13 (m, 1H, Cp), 6,01 (m, 1H, CH=CH₂), 5,16 (m, 1H, CH-CH₂), 5,11 (m, 1H, CH=CH₂), 3,72 (d, *J*=7, 2H, CH₂), 0,62 (s, 3H, SiMe), 0,58 (s, 3H, SiMe), 0,55 (s, 3H, SiMe), 0,52 (s, 3H, SiMe).

Síntesis de MET2: Se preparó una solución de indeno (10,0 mL, 86,1 mmoles) en Et₂O (200 mL) y se enfrió en hielo seco/acetona. Se añadió una solución de n-BuLi (34,5 mL, 2,5 M, 86 mmoles) con una jeringa durante 3 minutos. El baño se retiró y la mezcla se agitó durante 4 horas, y a continuación se enfrió de nuevo en hielo seco/acetona. Se añadió 1-bromo-3-fenilpropano puro (13,1 mL, 86,1 mmoles) con una jeringa durante 1 minuto y la mezcla agitada se calentó lentamente fuera del baño a aproximadamente 22°C durante la noche. La mezcla se sofocó lentamente con agua (5 mL) y a continuación se añadió agua adicional (50 mL). La mezcla bifásica se sometió a movimiento oscilante, la capa orgánica se separó, se secó sobre MgSO₄, se filtró y se evaporó a vacío para obtener (3-fenilpropil)-1*H*-indeno en forma de un aceite de color amarillo (18,61 g, pureza de 95% en moles basada en el análisis de GC). GC-MS: *m/z*, 234 (M⁺). Se preparó una solución de (3-fenilpropil)-1*H*-indeno (3,00 g, 12,8 mmoles) en Et₂O (50 mL) y se enfrió en un baño de agua con hielo. Se añadió una solución de n-BuLi (5,1 mL, 2,5 M, 13 mmoles) con una jeringa durante 30 segundos, se retiró el baño y la mezcla se agitó durante 1,5 horas. Se preparó una solución de Me₄Si₂Cl₂ (4,92 g, 26,2 mmoles) en Et₂O (25 mL) y la solución de Li(indenilo) se añadió gota a gota mediante una cánula a la solución de disilano agitada a aproximadamente 22°C durante 1 hora. La mezcla se agitó durante la noche, y a continuación se evaporó y se secó a vacío durante 4 horas para obtener un aceite de color amarillo. Se añadió THF (50 mL) mediante una cánula y se añadió una solución de ciclopentadienil-MgCl (14,0 mL, 1,0 M en THF, 14 mmoles) a la solución agitada mediante una jeringa durante 5 minutos. La mezcla se agitó durante la noche, se evaporó a vacío, se trituró con tolueno (20 mL), se dejó sedimentar y el sobrenadante se decantó. Se repitió el procedimiento de trituración y las soluciones de tolueno se combinaron y se evaporaron a vacío para obtener un aceite de color naranja (4,11 g). Se añadió Et₂O (75 mL) mediante cánula, y la mezcla resultante se enfrió en un baño de hielo. Se añadió una solución de n-BuLi (8,1 mL, 2,5 M en hexanos, 20 mmoles) con una jeringa durante 1 minuto para obtener una suspensión fina. El baño se retiró y la suspensión agitada se calentó a aproximadamente 22°C durante 2 horas. Se añadió THF (1,6 mL) con una jeringa. Se preparó una suspensión de

ZrCl₄ (2,37 g, 10,2 mmoles) en heptano (75 mL) y se enfrió en un baño de agua con hielo. La solución de litio se añadió gota a gota mediante una cánula a la suspensión agitada de zirconio durante 20 min, y la mezcla se calentó a aproximadamente 22°C durante la noche. Las sustancias volátiles se eliminaron a vacío y se añadió CH₂Cl₂ (100 mL) mediante cánula. La suspensión se filtró a través de un lecho de Celite y el Celite se lavó con CH₂Cl₂ (2 x 20 mL). El producto filtrado y los lavados se combinaron y se evaporaron a vacío para obtener un sólido de color amarillo oscuro (5,79 g). El residuo se trituró en tolueno/heptano 1/1 (20 mL) se almacenó a -30°C para precipitar las impurezas. El sobrenadante se decantó y se evaporó a vacío, y se repitió el procedimiento de trituración. El sobrenadante se decantó y se evaporó para obtener MET2 en forma de un aceite de color naranja (3,03 g).

Síntesis de MET3: Algunas partes del siguiente procedimiento de síntesis se basaron en un método descrito en el Journal of Organometallic Chemistry, 1999, 585, 18-25, cuya descripción se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad. Se preparó una solución de indeno (pureza de 95 por ciento en moles, 10 mL, 81,8 mmoles) en Et₂O (200 mL), se enfrió en hielo seco/acetona y se cargó con una solución de n-BuLi (33 mL, 2,5 M en hexanos, 83 mmoles) mediante una jeringa durante 1 minuto. La solución se agitó y se dejó calentar lentamente hasta aproximadamente 22°C durante 16 horas. Se preparó una solución separada de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrametildisilano (7,54 g, 40,3 mmoles) en Et₂O (100 mL) y se enfrió en agua con hielo. La solución de Li-Ind preparada se añadió gota a gota mediante una cánula a la solución de disilano durante 1 hora. La suspensión resultante de color amarillo pálido se agitó y se calentó lentamente hasta aproximadamente 22°C durante 16 horas. La solución se evaporó a vacío dando como resultado un sólido de color beige. Se añadió tolueno (75 mL) mediante una cánula y la suspensión resultante se centrifugó. La solución sobrenadante se retiró mediante una cánula, y este procedimiento de extracción con tolueno se repitió para producir dos extractos de tolueno. Los dos extractos se combinaron y se evaporaron hasta un volumen de aproximadamente 75 mL. La suspensión resultante se calentó a 40°C en un baño de agua caliente, y se agitó para disolver el sólido precipitado. La agitación se detuvo con la disolución completa del sólido, y a continuación la solución se dejó enfriar lentamente a aproximadamente 22°C durante aproximadamente 16 horas. La solución sobrenadante se decantó con una cánula y el precipitado resultante se secó a vacío para obtener *rac/meso*-1,2-bis(inden-1-il)-1,1,2,2-tetrametildisilano en forma de un sólido cristalino de color ámbar (5,55 g). La solución sobrenadante se concentró y se repitió dos veces un procedimiento de recristalización análogo al anteriormente mencionado para obtener dos cantidades adicionales del ligando puenteado *rac/meso* (2,83 g y 1,52 g, respectivamente) que presentaba una pureza mediante RMN comparable a la del primero. El rendimiento total aislado de *rac/meso*-1,2-bis(inden-1-il)-1,1,2,2-tetrametildisilano fue de 9,90 g, 71%. Los datos de RMN ¹H indicaron la presencia de una mezcla 2/1 de diastereómeros, ninguno de los cuales podría caracterizarse inequívocamente como *rac* o *meso* debido a la presencia de elementos de simetría en ambos casos. Datos clave de RMN ¹H para el isómero principal (CDCl₃): δ 6,28 (dd, J=5, 2; 2H, C₅-Ind), 3,16 (s, 2H, C₅-Ind), -0,18 (s, 6H, SiMe₂), -0,30 (s, 6H, SiMe₂). Datos clave de RMN ¹H para el isómero minoritario (CDCl₃): δ 6,42 (dd, J=5, 2; 2H, C₅-Ind), 3,27 (s, 2H, C₅-Ind), -0,10 (s, 6H, SiMe₂), -0,45 (s, 6H, SiMe₂). Se preparó una solución de *rac/meso*-1,2-bis(inden-1-il)-1,1,2,2-tetrametildisilano (2,82 g, 8,14 mmoles) en Et₂O (75 mL), se enfrió a -5°C y se cargó con una solución de n-BuLi (6,7 mL, 2,5 M en hexanos, 17 mmoles) mediante una jeringa durante 30 segundos. La mezcla se agitó durante 10 minutos, y a continuación se dejó calentar a aproximadamente 22°C durante 16 horas mientras se agitaba. Se preparó una suspensión de ZrCl₄ (1,90 g, 8,14 mmoles) en tolueno (50 mL) y se enfrió a -5°C. La solución litiada de bis(indenuro) obtenida del ligando puenteado *rac/meso* se añadió a la suspensión de zirconio agitada mediante una cánula durante 30 segundos. El baño refrigerante se retiró y la suspensión resultante de color amarillo anaranjado se agitó y calentó a aproximadamente 22°C durante 16 horas. La suspensión de color amarillo se evaporó a vacío y se añadió tolueno (50 mL) mediante una cánula. La suspensión se centrifugó y la solución sobrenadante se retiró mediante una cánula y se evaporó a vacío a 40°C para obtener *rac/meso*-MET3 (*rac/meso* 1:1) en forma de un sólido de color amarillo. El sólido se recristalizó dos veces en tolueno para obtener *meso*-MET3 puro. Los datos de RMN para estas muestras en solución CDCl₃ coincidieron con los referidos en el Journal of Organometallic Chemistry, 1999, 585, 18-25, para el compuesto MET3.

Experimentos de polimerización: Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultante para los Ejemplos 1-99 se resumen en **Tabla I**. Se pretende que cualquier listado de MET3 en la **Tabla I** indique el isómero *meso* de MET3, es decir, *meso*-MET3. El H₂ alimentado en etileno se enumera en ppm en peso (ppmw). Los solicitantes creen que un problema de calidad con el lote de co-catalizador utilizado en los Ejemplos 91-93 puede haber afectado adversamente la actividad catalizadora y las propiedades del polímero de estos ejemplos.

La **FIG. 1** ilustra las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 3, 5 y 7. Para los copolímeros de estos ejemplos, la **FIG. 1** demuestra que el Mw era sustancialmente constante a lo largo de un intervalo de cantidades de hidrógeno añadido.

La **FIG. 2** ilustra las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 2, 6 y 15. Para los homopolímeros de estos ejemplos, la **FIG. 2** demuestra que el Mw disminuía a medida que aumentaba la cantidad de hidrógeno añadido.

La **FIG. 3** ilustra las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 2-3 y 16. Para los polímeros de estos ejemplos, la **FIG. 3** demuestra que Mw/Mn aumentaba a medida que aumentaba el contenido de comonomero, en ausencia de hidrógeno añadido.

La **FIG. 4** ilustra las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 6-7 y 44-45 a 250 ppm de

hidrógeno añadido. La **FIG. 4** demuestra que el Mw y Mw/Mn de los copolímeros fueron significativamente mayores que los del homopolímero.

La **FIG. 5** ilustra el radio de giro versus el logaritmo del peso molecular para un patrón lineal y los polímeros de los Ejemplos 2-3 y 6-7, con datos de SEC-MALS. La **FIG. 5** demuestra que estos polímeros eran polímeros sustancialmente lineales con cantidades mínimas de LCB (ramificaciones de cadena larga).

La **FIG. 6** ilustra Delta frente al log G* (módulo complejo) para los polímeros de los Ejemplos 2-3 y 6-7. De manera similar a la **FIG. 5**, los datos de reología en la **FIG. 6** demuestran que estos polímeros eran sustancialmente lineales.

La **FIG. 7** ilustra la actividad catalizadora frente a la concentración de co-monomero de 1-hexeno inicial para los Ejemplos 2-7 y 40-45 a cantidades variables de hidrógeno añadido. La **FIG. 7** demuestra que las actividades del catalizador para estos ejemplos fueron sustancialmente constantes a una concentración de co-monomero dada, incluso cuando se añadió hidrógeno. Adicionalmente, la **FIG. 7** demuestra que la actividad catalizadora generalmente disminuía a medida que aumentaba el contenido de co-monomero.

La **FIG. 8** ilustra gráficas de modelos de primer orden de actividad catalizadora frente a la concentración de co-monomero de 1-hexeno inicial para los Ejemplos 2-7 y 40-45. La **FIG. 8** demuestra que las actividades del catalizador (abreviado A) de estos ejemplos variaron uniformemente con la concentración de co-monomero (1-hexeno) a un contenido de hidrógeno dado, siguiendo el perfil exponencial de primer orden de (**eq.1**) a continuación, donde k es la pendiente.

$$\ln\left(\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}}\right) = -kC_{\text{hexeno}} \quad (\text{eq.1})$$

La **FIG. 9** ilustra gráficas del logaritmo del índice de fusión frente al logaritmo de la concentración de la alimentación de hidrógeno (hidrógeno/etileno) para los polímeros de los Ejemplos 4-5, 7 y 17-24. La **FIG. 9** demuestra la diferencia en la respuesta de hidrógeno cuando se estaba produciendo un copolímero en comparación con cuando se estaba produciendo un homopolímero.

La **FIG. 10** ilustra un gráfico del índice de fusión de alta carga frente al índice de fusión para los polímeros de los Ejemplos 4 y 17-24. La **FIG. 10** demuestra que la razón de velocidad de cizallamiento (HLMI/MI) era sustancialmente constante a lo largo de un intervalo de concentraciones de hidrógeno en condiciones de homopolímero.

La **FIG. 11** ilustra un gráfico de viscosidad de cizallamiento cero frente a peso molecular medio ponderado, específicamente, $\log(\eta_0)$ frente a $\log(\text{Mw})$, para los polímeros de los Ejemplos 2-3, 5-7, 18, 44-45 y 66-67. La **FIG. 11** demuestra los bajos niveles de ramificaciones de cadena larga (LCB) alcanzables con esta invención. Se observa que los polímeros lineales de polietileno siguen una razón de leyes de potencia entre su viscosidad de corte cero, η_0 , y su peso molecular medio ponderado, Mw, con una potencia muy cercana a 3,4. Esta razón se muestra por una línea recta con una pendiente de 3,4 cuando el logaritmo de η_0 se traza frente al logaritmo de Mw (marcado como PE lineal en La **FIG. 11**). Las desviaciones de esta línea de polímero lineal generalmente se aceptan como causadas por la presencia de LCB. Janzen y Colby presentaron un modelo que predice la desviación esperada de la gráfica lineal del $\log(\eta_0)$ vs. $\log(\text{Mw})$ para cantidades dadas de contenido de LCB, como una función del Mw del polímero. Véase "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes", J. Mol. Struct. 485-486, 569-584 (1999), que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad. Los polímeros de los Ejemplos 2-3, 5-7, 18, 44-45 y 66-67 se desviaron solo ligeramente de la bien conocida ley de potencia 3,4 "línea Arnett" que se utiliza como una indicación de un polímero lineal (J. Phys. Chem. 1980, 84, 649). Todos estos polímeros tenían niveles de LCB en o por debajo de la línea que representa 1×10^{-6} LCB por átomo de carbono, que es equivalente a 0,001 LCB por 1000 átomos de carbono totales.

Tabla I. Condiciones de Polimerización y Propiedades de los Polímeros para los Ejemplos 1-99.

Ej.	Catalizador	Catalizador	Activador	Activador	Temp	Presión del Reactor	H2 Alimentado en Etileno	1-hexano	1-hexano/etileno	Rendimiento de PE	Actividad del Catalizador	Actividad del Activador
Nº	Tipo	Peso (mg)	Tipo	Peso (mg)	(°C)	(bar)	(ppmw)	(g)	(mol/mol)	(g)	(g/μmol/h)	(g/g/hr)
1	MET1	3,4	ACT1	200	90	31,03	0	0	0,00	404	59,0	2020
2	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	0	0	0,00	264	38,6	1320
3	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	0	30	0,20	160	23,4	800
4	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	125	0	0,00	325	47,5	1625
5	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	125	30	0,20	162	23,7	810
6	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	250	0	0,00	224	32,7	1120
7	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	250	30	0,20	150	21,9	750
8	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	0	0	0,00	288	42,1	1440
9	MET1	3,4	ACT2	200	90	26,89	0	0	0,00	17,4	2,5	87
10	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	0	0	0,00	127	18,6	635
11	MET1	1,7	ACT1	200	90	26,89	0	0	0,00	180	52,6	900
12	MET1	1,7	ACT1	100	90	26,89	0	0	0,00	115	33,6	1150
13	MET1	3,4	ACT1	200	85	24,96	0	0	0,00	260	38,0	1300
14	MET1	3,4	ACT1	200	95	28,96	0	0	0,00	300	43,8	1500
15	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	500	0	0,00	130	19,0	650
16	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	0	50	0,32	137	20,0	685
17	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	170	0	0,00	297	43,4	1485
18	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	185	0	0,00	245	35,8	1225
19	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	200	0	0,00	205	30,0	1025
20	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	215	0	0,00	235	34,3	1175
21	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	230	0	0,00	195	28,5	975
22	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	245	0	0,00	200	29,2	1000
23	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	260	0	0,00	180	26,3	900
24	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	275	0	0,00	167	24,4	835
25	MET1	3,4	ACT1	200	100	30,89	0	0	0,00	258	37,7	1290
26	MET1	3,4	ACT1	200	80	23,10	0	0	0,00	240	35,1	1200
27	MET1	3,4	ACT1	200	80	23,10	0	0	0,00	225	32,9	1125
28	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	60	0	0,00	205	30,0	1025
29	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	300	0	0,00	215	31,4	1075
30	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	0	10	0,07	185	27,0	925
31	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	0	20	0,14	160	23,4	800
32	MET1	3,4	ACT1	200	90	26,89	125	10	0,07	180	26,3	900
33	MET1	3,4	ACT1	200	80	23,10	185	0	0,00	268	39,2	1340

Tabla I. Condiciones de Polimerización y Propiedades de los Polímeros para los Ejemplos 1-99 (continuación).

Ej.	Nº	Actividad del Catalizador	Actividad del Catalizador	Activador	Peso (mg)	Co-catalizador	Temp	Presión del Reactor	H2 Alimentado en Etileno	1-hexano	1-hexano/etileno	Rendimiento de PE	Actividad del Catalizador	Actividad del Activador
		Tipo	Peso (mg)	Tipo	Peso (mg)	Tipo	(°C)	(bar)	(ppmw)	(g)	(mol/mol)	(g)	(g/μmol/h)	(g/g/hr)
34	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	85	24,96	185	0	0,00	252	36,8	1260
35	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	185	0	0,00	257	37,5	1285
36	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	95	28,96	185	0	0,00	235	34,3	1175
37	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	100	30,89	185	0	0,00	170	24,8	850
38	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	60	0	0,00	235	34,3	1175
39	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	300	0	0,00	233	34,0	1165
40	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	0	10	0,07	180	26,3	900
41	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	0	20	0,14	167	24,4	835
42	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	125	10	0,07	190	27,8	950
43	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	125	20	0,14	165	24,1	825
44	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	250	10	0,07	175	25,6	875
45	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	250	20	0,14	157	22,9	785
46	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	185	10	0,07	155	22,6	775
47	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	185	20	0,14	160	23,4	800
48	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	185	30	0,20	142	20,7	710
49	MET1		3,4	ACT1	200	TIBA	90	26,89	250	10	0,07	175	25,6	875
50	MET2		4,0	ACT1	200	TIBA	90	31,03	0	0	0,00	342	49,1	1710
51	MET2		4,0	ACT1	200	TIBA	90	31,03	0	0	0,00	340	48,9	1700
52	MET2		4,0	ACT2	200	TIBA	90	31,03	0	0	0,00	32	4,6	160
53	MET2		4,0	ACT1	200	TEA	90	31,03	0	0	0,00	165	23,7	825
54	MET2		4,0	ACT1	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	175	25,1	875
55	MET2		4,0	ACT1	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	260	37,4	1300
56	MET2		2,0	ACT1	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	185	53,2	925
57	MET2		2,0	ACT1	100	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	125	35,9	1250
58	MET2		4,0	ACT3	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	330	47,4	1650
59	MET2		2,0	ACT3	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	330	94,9	1650
60	MET2		1,0	ACT3	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	280	161,0	1400
61	MET2		0,5	ACT3	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	180	206,9	900
62	MET2		1,0	ACT3	200	TIBA	90	26,89	300	0	0,00	242	139,1	1210
63	MET1		4,0	ACT3	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	420	52,2	2100
64	MET1		2,0	ACT3	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	240	59,6	1200
65	MET1		1,0	ACT3	200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	200	99,3	1000

Tabla I. Condiciones de Polimerización y Propiedades de los Polímeros para los Ejemplos 1-99 (continuación).

Ej.	Actividad del Catalizador	Peso (mg)	Actividad del Catalizador	Activador	Peso (mg)	Co-catalizador	Temp	Presión del Reactor	Alimentado en Etileno	1-hexano	1-hexano/etileno	Rendimiento de PE	Actividad del Catalizador	Actividad del Activador
Núm.	Tipo		Tipo			Tipo	(°C)	(bar)	(ppmw)	(g)	(mol/mol)	(g)	(g/μmol/h)	(g/g/hr)
66	MET1	0,5	ACT3		200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	140	139,1	700
67	MET1	0,5	ACT3		200	TIBA	90	26,89	190	0	0,00	215	213,6	1075
68	MET1	0,5	ACT3		200	TIBA	80	23,10	0	0	0,00	215	213,6	1075
69	MET1	0,5	ACT3		200	TIBA	85	24,96	0	0	0,00	180	178,8	900
70	MET1	0,5	ACT3		200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	195	193,7	975
71	MET1	0,5	ACT3		200	TIBA	95	28,96	0	0	0,00	225	223,5	1125
72	MET1	0,5	ACT3		200	TIBA	100	30,89	0	0	0,00	210	208,6	1050
73	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	300	0	0,00	240	138,0	1200
74	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	325	0	0,00	176	101,2	880
75	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	350	0	0,00	182	104,6	910
76	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	375	0	0,00	170	97,7	850
77	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	400	0	0,00	154	88,5	770
78	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	300	10	0,07	235	135,1	1175
79	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	325	10	0,07	180	103,5	900
80	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	350	10	0,07	185	106,3	925
81	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	375	10	0,07	150	86,2	750
82	MET2	1,0	ACT3		200	TIBA	90	26,89	400	10	0,07	176	101,2	880
83	MET1	3,4	ACT1		200	TIBA	90	26,89	185	0	0,00	312	45,6	1560
84	MET1	3,4	ACT1		200	TIBA	90	26,89	190	0	0,00	272	39,7	1360
85	MET1	3,4	ACT1		200	TIBA	90	26,89	190	0	0,00	214	31,3	1070
86	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	150	44,7	750
87	MET1	3,4	ACT1		200	TIBA	90	26,89	190	0	0,00	260	38,0	1300
88	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	100	0	0,00	191	56,9	955
89	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	250	0	0,00	235	70,0	1175
90	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	500	0	0,00	100	29,8	500
91	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	100	30	0,20	120	35,8	600
92	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	250	30	0,20	180	53,7	900
93	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	500	30	0,20	192	57,2	960
94	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	500	30	0,21	291	86,9	1455
95	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	500	0	0,00	155	46,3	775
96	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	230	68,7	1150
97	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	0	0	0,00	166	49,6	830
98	MET3	1,7	ACT1		200	TIBA	90	26,89	250	10	0,07	412	123,0	2060
99	MET3	1,7	ACT4		200	TIBA	90	26,89	250	10	0,07	176	52,5	880

Tabla I. Condiciones de Polimerización y Propiedades del Polímero para los Ejemplos 1-99 (continuación).

Ej.	MI	HLMi	HLMi/MI	Densidad	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	η_0	τ_η	a	SCB/1000 Carbonos
Núm.	(g/10 min)	(g/10 min)		(g/cc)	(kg/mol)	(kg/mol)	(kg/mol)						
1	0,000	0,000	-	-	192,9	462,7	978,5	2,40	2,11	-	-	-	-
2	0,000	0,000	-	0,9378	257,6	547,2	959,9	2,12	1,75	1883000	0,8807	0,4268	0,86
3	0,000	0,222	-	0,9269	162,9	396,0	676,4	2,43	1,71	505800	0,2626	0,4394	2,95
4	0,040	1,310	32,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0,018	0,730	40,56	-	45,1	286,7	567,8	6,35	1,98	197300	0,1485	0,4469	-
6	9,960	186,600	18,73	0,9671	20,1	71,6	153,7	3,56	2,15	720	0,0014	0,6335	0,83
7	0,030	0,950	31,67	0,9354	37,0	283,9	582,3	7,67	2,05	159900	0,1264	0,4486	2,38
8	0,000	0,050	-	-	245,7	543,2	943,2	2,21	1,74	-	-	-	-
9	0,000	0,054	-	-	214,7	586,8	1219,1	2,73	2,08	-	-	-	-
10	0,000	0,069	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	0,000	0,030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	0,000	0,030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0,000	0,040	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	0,000	0,067	-	-	234,7	503,7	847,1	2,15	1,68	-	-	-	-
15	148,500	836,000	5,63	-	8,8	33,1	70,1	3,74	2,12	-	-	-	-
16	0,017	0,346	20,35	-	108,8	337,9	598,9	3,11	1,77	-	-	-	-
17	1,140	26,400	23,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	0,900	18,600	20,67	-	26,8	136,7	330,7	5,10	2,42	9567	0,0210	0,5045	-
19	2,060	38,800	18,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	3,500	70,400	20,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	8,150	159,400	19,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	10,300	202,600	19,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	18,300	320,000	17,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	20,100	364,000	18,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	0,000	0,140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	4,020	90,700	22,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	0,710	17,300	24,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla I. Condiciones de Polimerización y Propiedades del Polímero para los Ejemplos 1-99 (continuación).

Ej.	MI	HLMI	HLM/MI	Densidad	Min	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	η_0	ϵ_η	a	SCB/1000 Carbonos
Núm.	(g/10 min)	(g/10 min)		(g/cc)	(kg/mol)	(kg/mol)	(kg/mol)						
34	0,840	20,600	24,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	0,960	21,700	22,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	0,400	9,030	22,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	0,053	1,640	30,94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	0,000	0,220	22000,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	13,100	46,700	3,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	0,000	0,120	12000,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	0,000	0	18000,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	0,000	0,310	31000,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	0,012	0,730	60,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	0,005	0,490	98,00	-	49,1	319,6	632,7	6,51	1,98	274500	0,1960	0,4470	-
45	0,029	0,930	32,07	-	42,7	279,5	577,8	6,54	2,07	169700	0,1383	0,4478	-
46	0,022	0,790	35,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
51	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
52	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
56	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
57	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
58	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
59	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
61	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	0,630	30,500	48,41	-	23,0	146,8	1569,8	6,39	10,70	2694000	0,0000008	0,0564	-
63	0,000	0,170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
64	0,000	0,520	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla I. Condiciones de Polimerización y Propiedades del Polímero para los Ejemplos 1-99 (continuación).

Ej.	MI	HLMi	HLMi/MI	Densidad	Min	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	η_0	ϵ_7	a	SCB/1000 Carbonos
Núm.	(g/10 min)	(g/10 min)		(g/cc)	(kg/mol)	(kg/mol)	(kg/mol)						
66	0,000	0,000	-	-	266,1	605,2	1368,9	2,27	2,26	5674000	2,5790	0,3349	-
67	0,000	0,042	-	-	216,6	570,5	1433,3	2,63	2,51	2877000	1,4030	0,3856	-
68	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
69	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
71	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
72	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
73	0,042	6,600	157,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
74	0,054	33,500	620,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
75	0,640	53,500	83,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
76	0,790	50,700	64,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
77	0,620	56,000	90,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
78	0,018	0,910	50,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
79	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
81	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
82	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
83	0,270	8,170	30,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
84	0,025	0,980	39,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
85	0,000	0,165	1650,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
86	0,107	3,640	34,02	-	22,4	211,7	587,4	9,45	2,78	-	-	-	-
87	0,660	17,700	26,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
88	0,079	2,610	33,04	-	40,2	225,9	568,0	5,62	2,51	-	-	-	-
89	2,830	78,050	27,58	-	15,5	99,0	291,3	6,37	2,94	-	-	-	-
90	35,300	833,000	23,60	-	6,7	48,7	157,2	7,26	3,22	-	-	-	-
91	0,280	7,780	27,79	-	19,1	171,6	430,4	8,96	2,51	-	-	-	-
92	0,335	9,380	28,00	-	29,3	162,6	418,7	5,56	2,57	-	-	-	-
93	0,870	22,900	26,32	-	21,3	129,8	342,1	6,08	2,64	-	-	-	-
94	5,910	191,0	32,31	-	11,4	80,0	256,7	6,99	3,21	-	-	-	-
95	39,600	833,0	21,04	-	7,7	48,9	158,2	6,40	3,23	-	-	-	-
96	0,064	2,9	45,94	-	33,0	235,2	603,6	7,13	2,57	-	-	-	-
97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende:

(i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones; y

(ii) un compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I):



en donde:

M es Ti, Zr, Hf, Cr, Sc, Y, La o un lantánido;

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

10 cada uno de R^A y R^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbílmino o hidrocarbílóxido que tiene hasta 18 átomos de carbono;

E es una cadena puente de 2 a 8 átomos de silicio, germanio o estaño, en donde cualquier sustituyente en los átomos de la cadena puente es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

15 cada X es 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 hidrocarbílóxido, un grupo hidrocarbílmino o un grupo hidrocarbilsililo, cada uno de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

m es 0, 1, 2, 3 o 4;

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

q es 2 cuando M es Ti, Zr o Hf; y

20 q es 1 cuando M es Cr, Sc, Y, La o un lantánido.

25 2. La composición de la reivindicación 1, en donde el soporte activador comprende alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorurada, alúmina recubierta de sílice fluorurada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada o cualquier combinación de las mismas.

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

30 4. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador comprende adicionalmente un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde:

M es Ti, Zr o Hf;

35 cada uno de R^A y R^B es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

E es una cadena puente de 2 a 4 átomos de silicio, en donde cualquier sustituyente en los átomos de la cadena puente es independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo;

m es 0, 1 o 2;

40 n es 0, 1 o 2; y

q es 2.

6. La composición de la reivindicación 5, en donde:

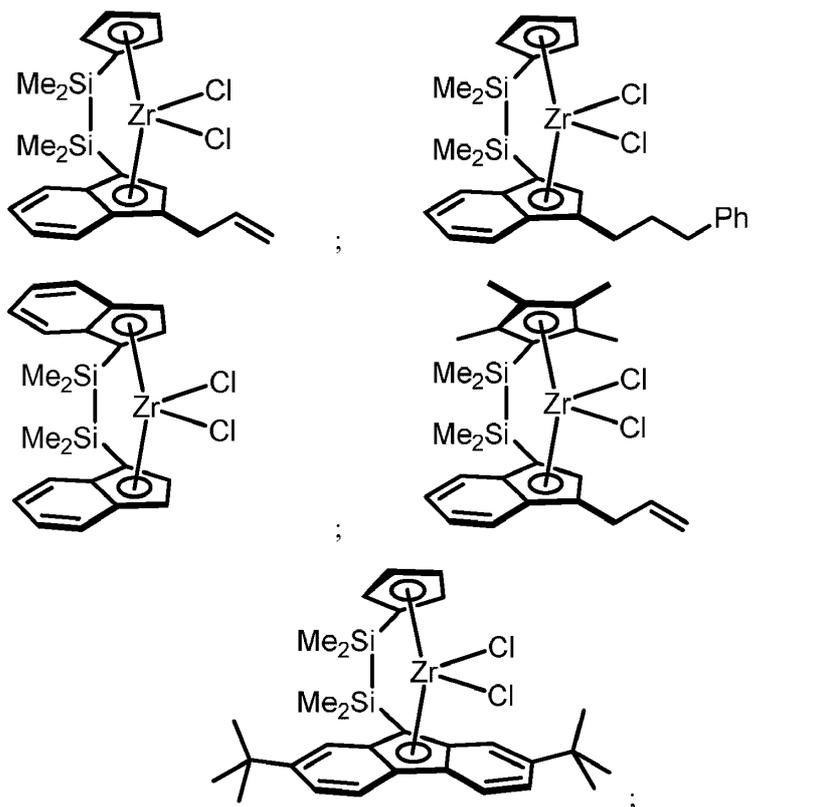
M es Zr o Hf;

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

cada uno de R^A y R^B es independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo o bencilo; y

E es -SiMe₂-SiMe₂-.

- 5 7. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto de *ansa*-metaloceno que tiene la fórmula (I) comprende:

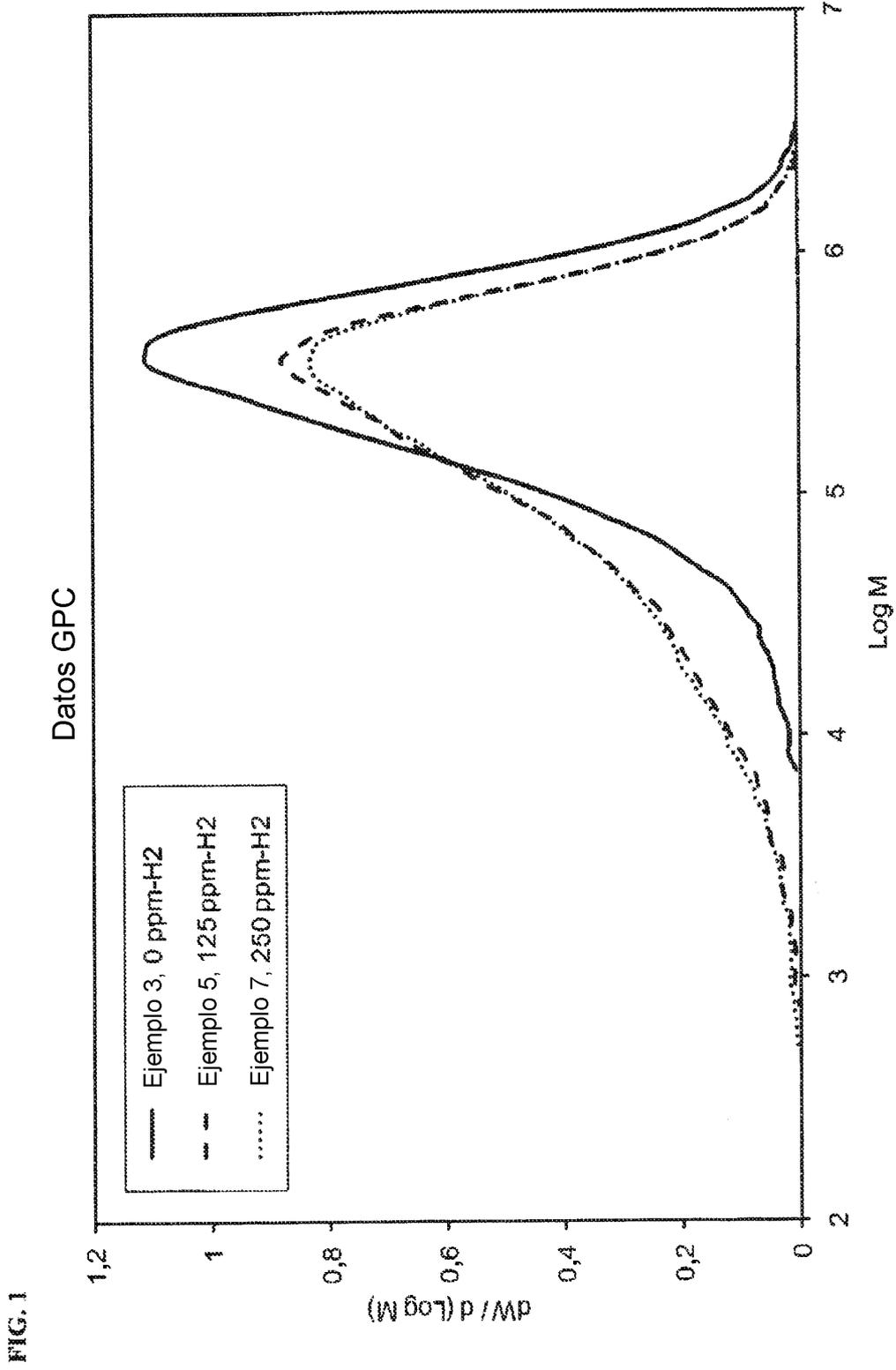


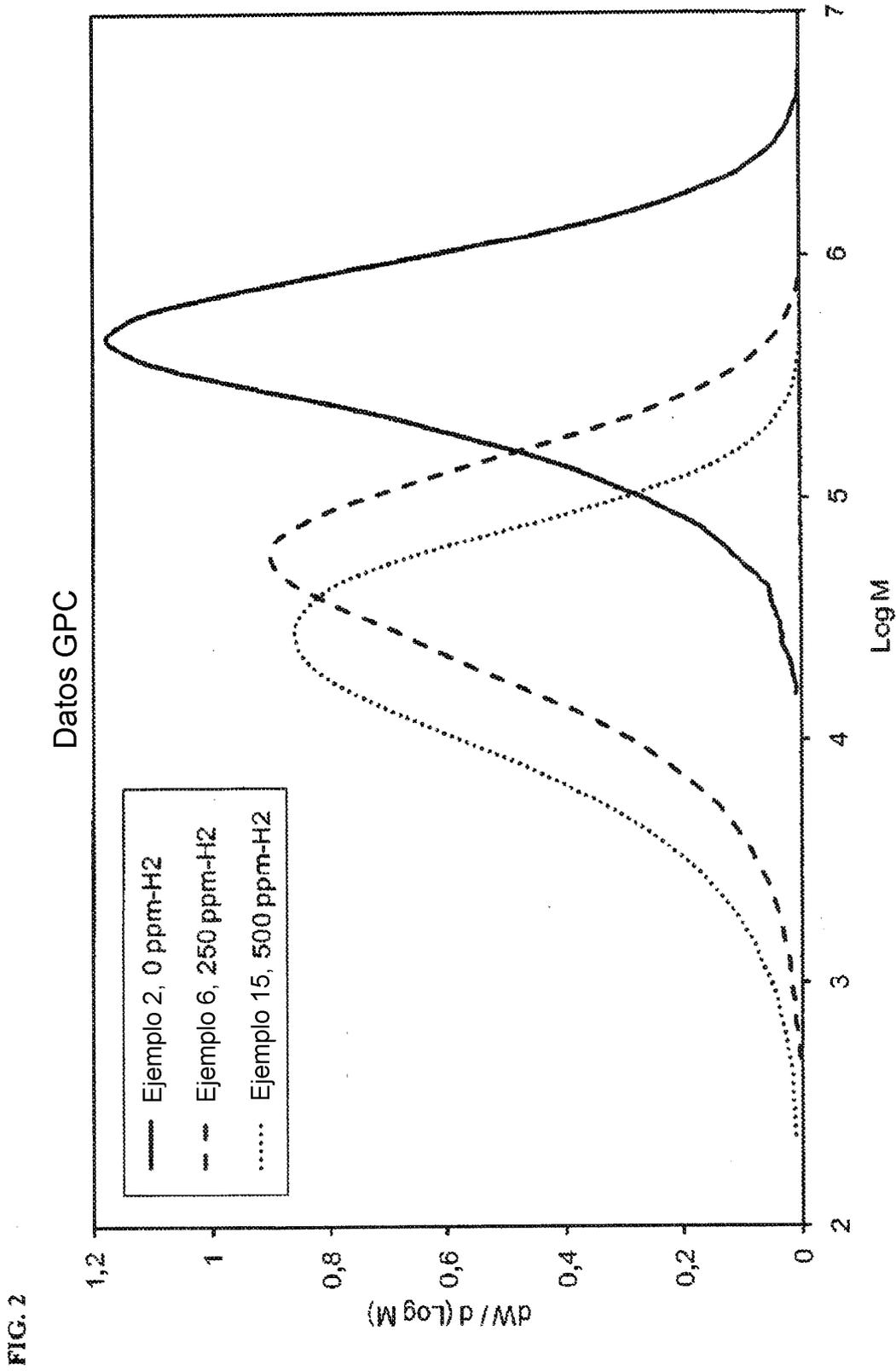
- 10 o una combinación de los mismos

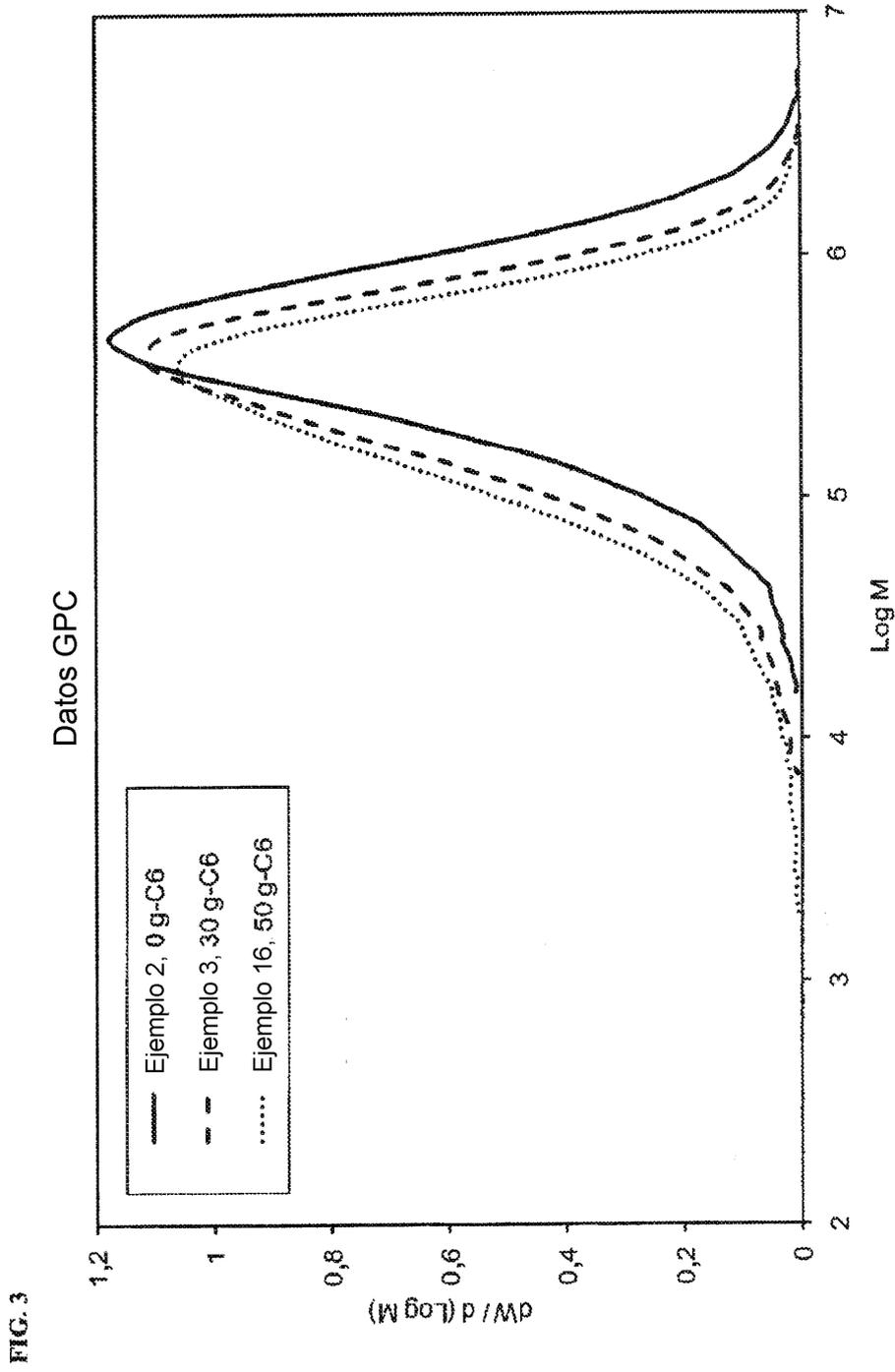
8. La composición de la reivindicación 1, en donde E es una cadena puente que tiene la fórmula - (SiR^{11A}R^{11B})_v -, en donde v es un número entero de 2 a 8, y R^{11A} y R^{11B} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o hasta 12 átomos de carbono.

- 15 9. La composición de la reivindicación 1, en donde el anión aceptor de electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfotungstato o combinaciones de los mismos.

10. La composición de la reivindicación 1, en donde el anión aceptor de electrones se selecciona entre fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o combinaciones de los mismos.







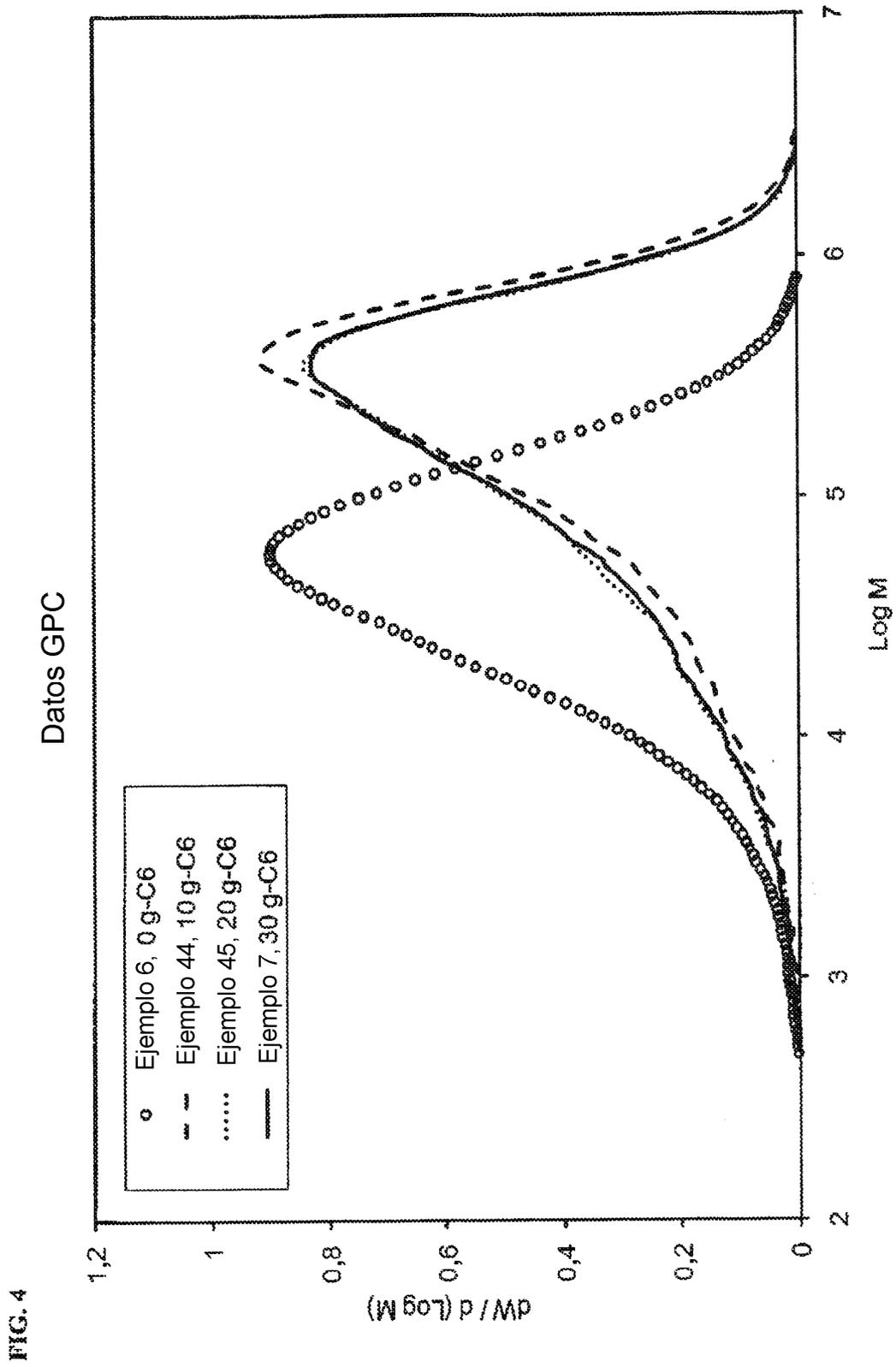
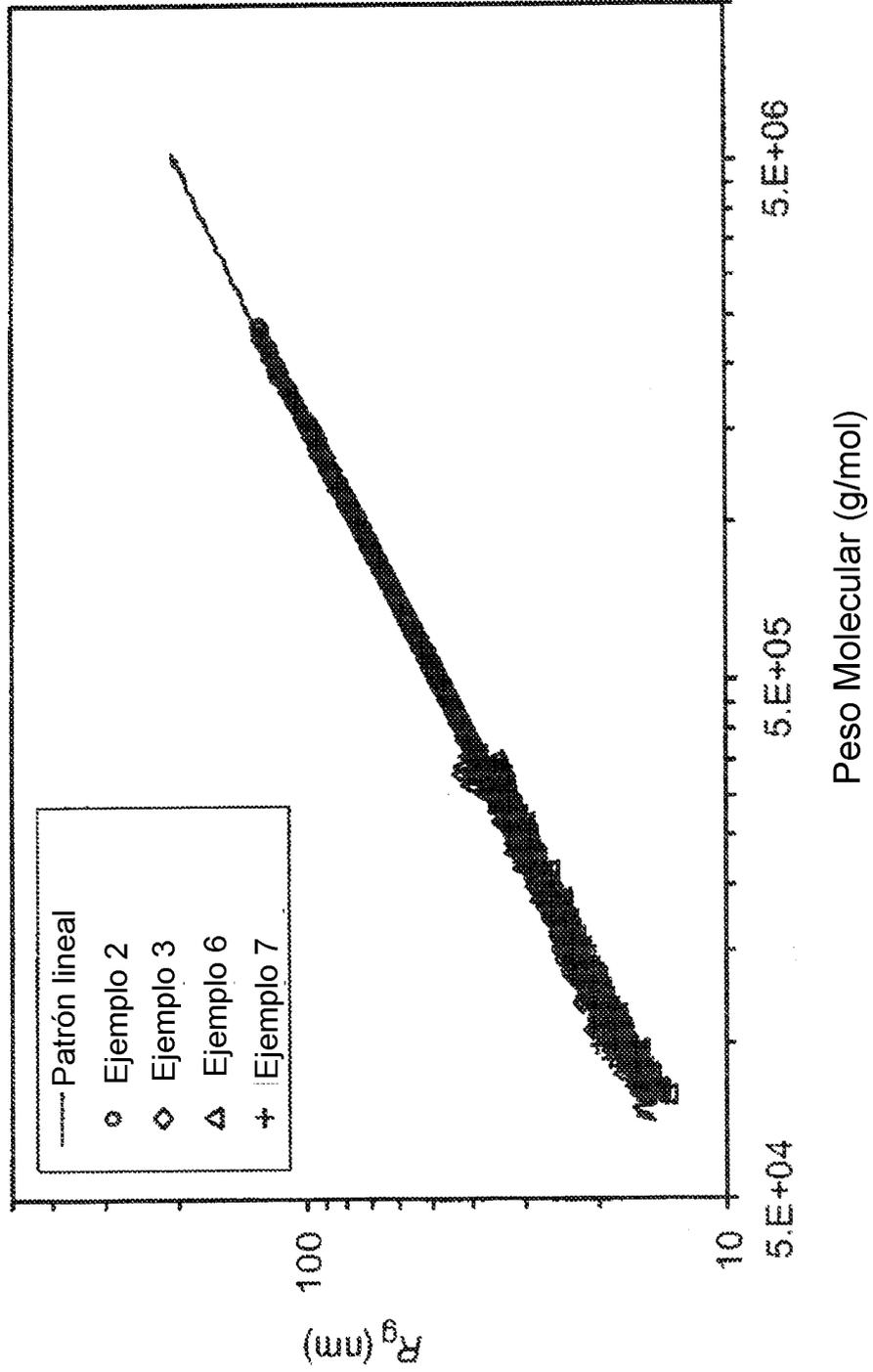


FIG. 5



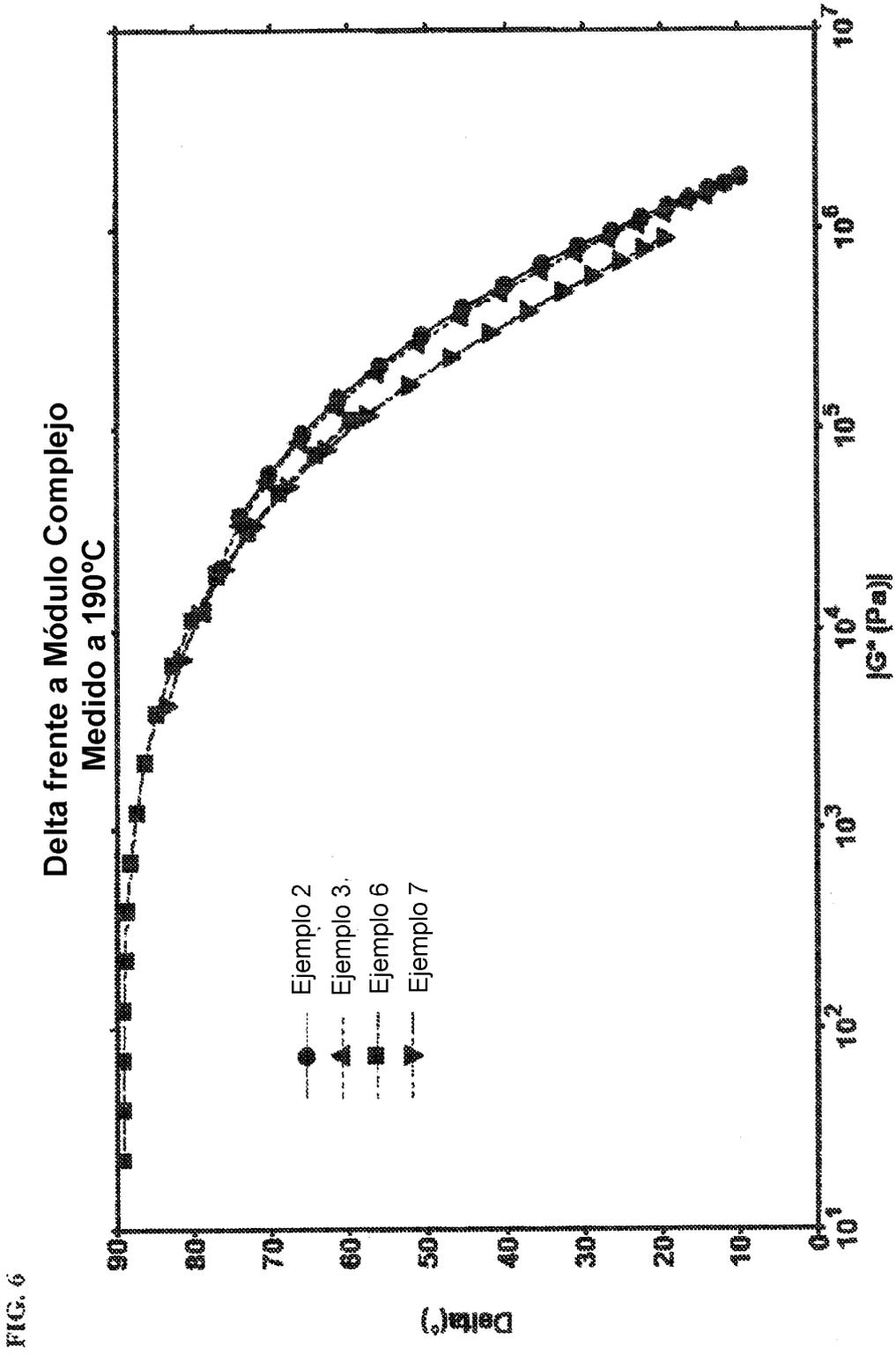


FIG. 6

FIG. 7

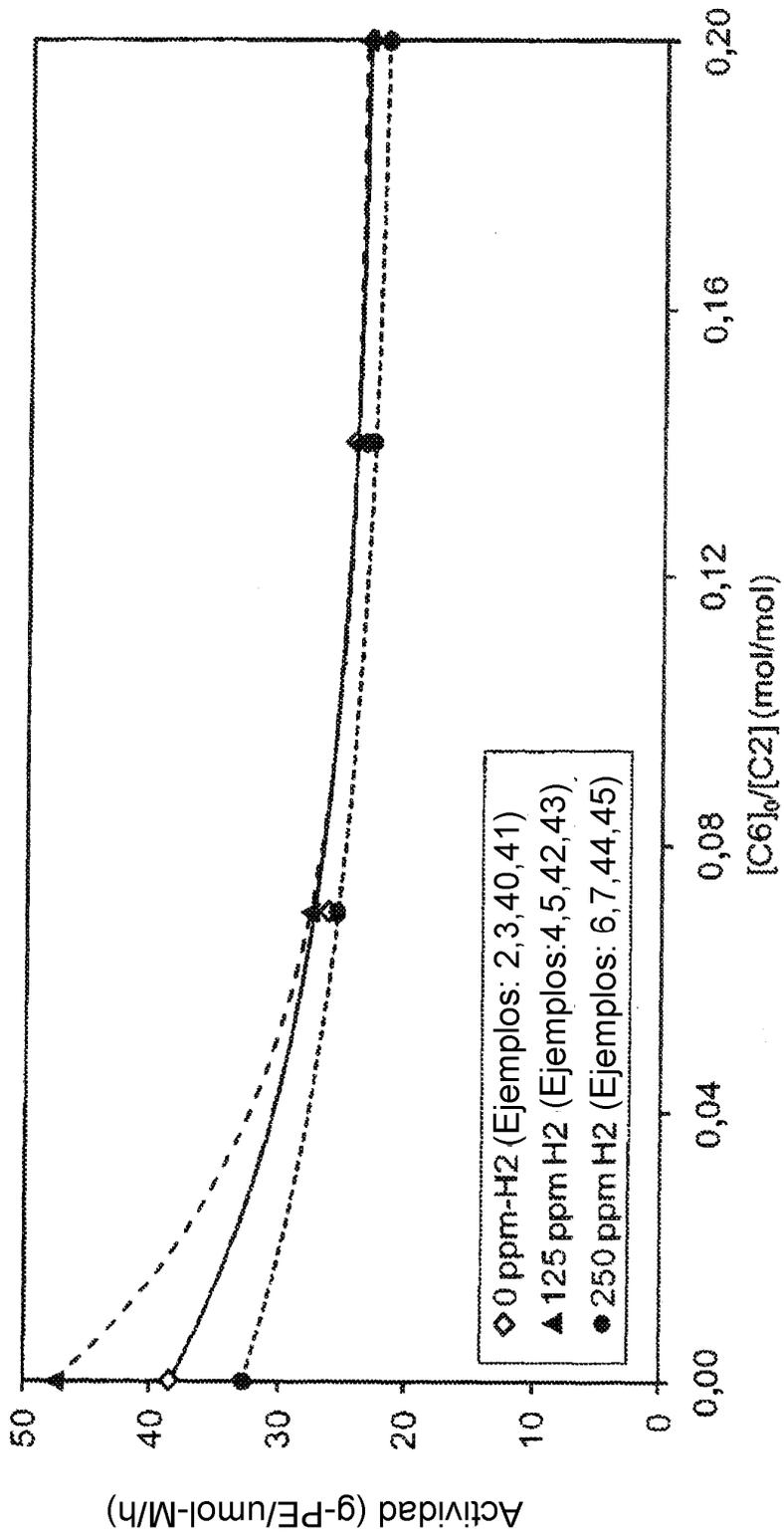


FIG. 8

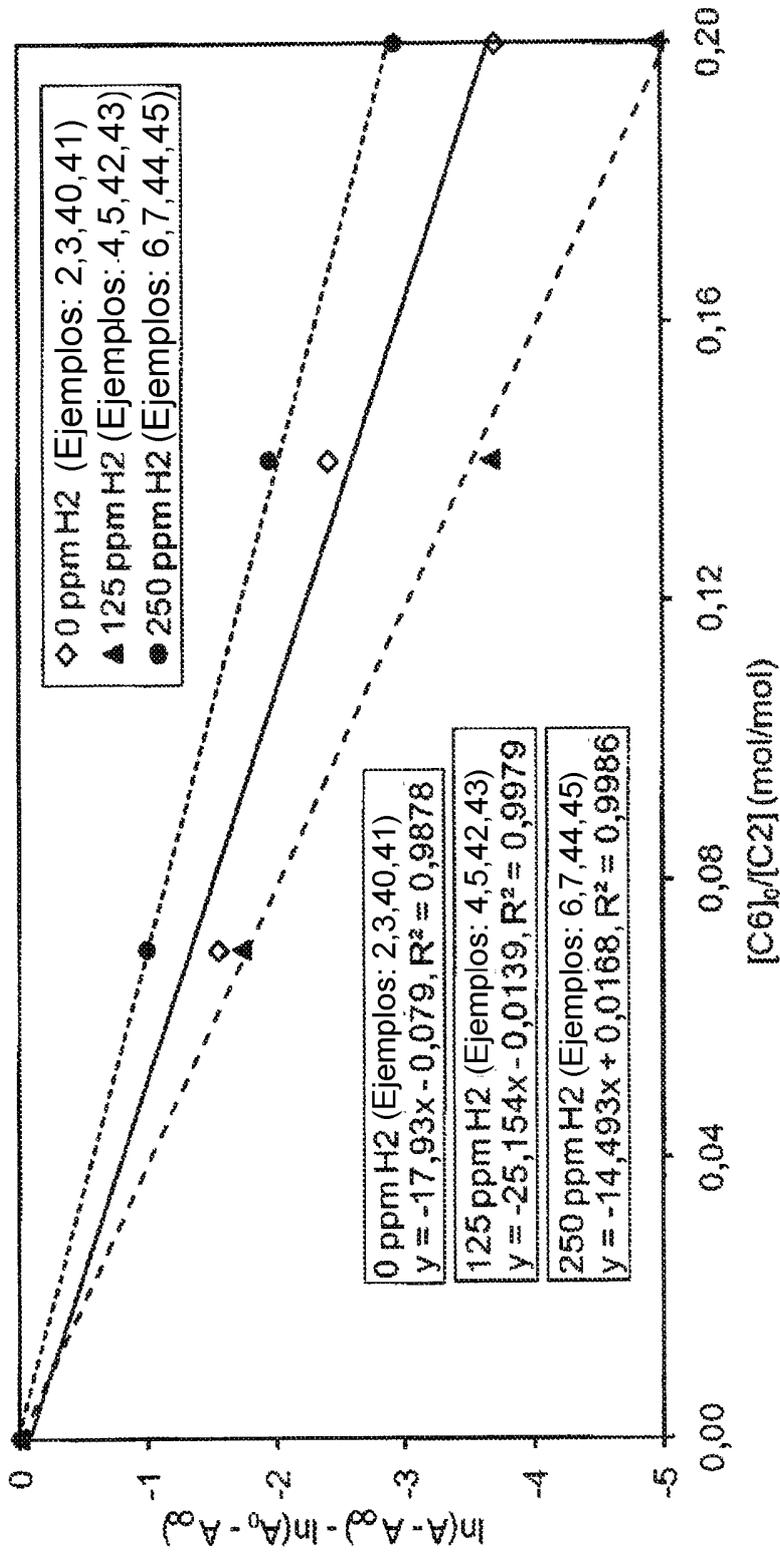


FIG. 9

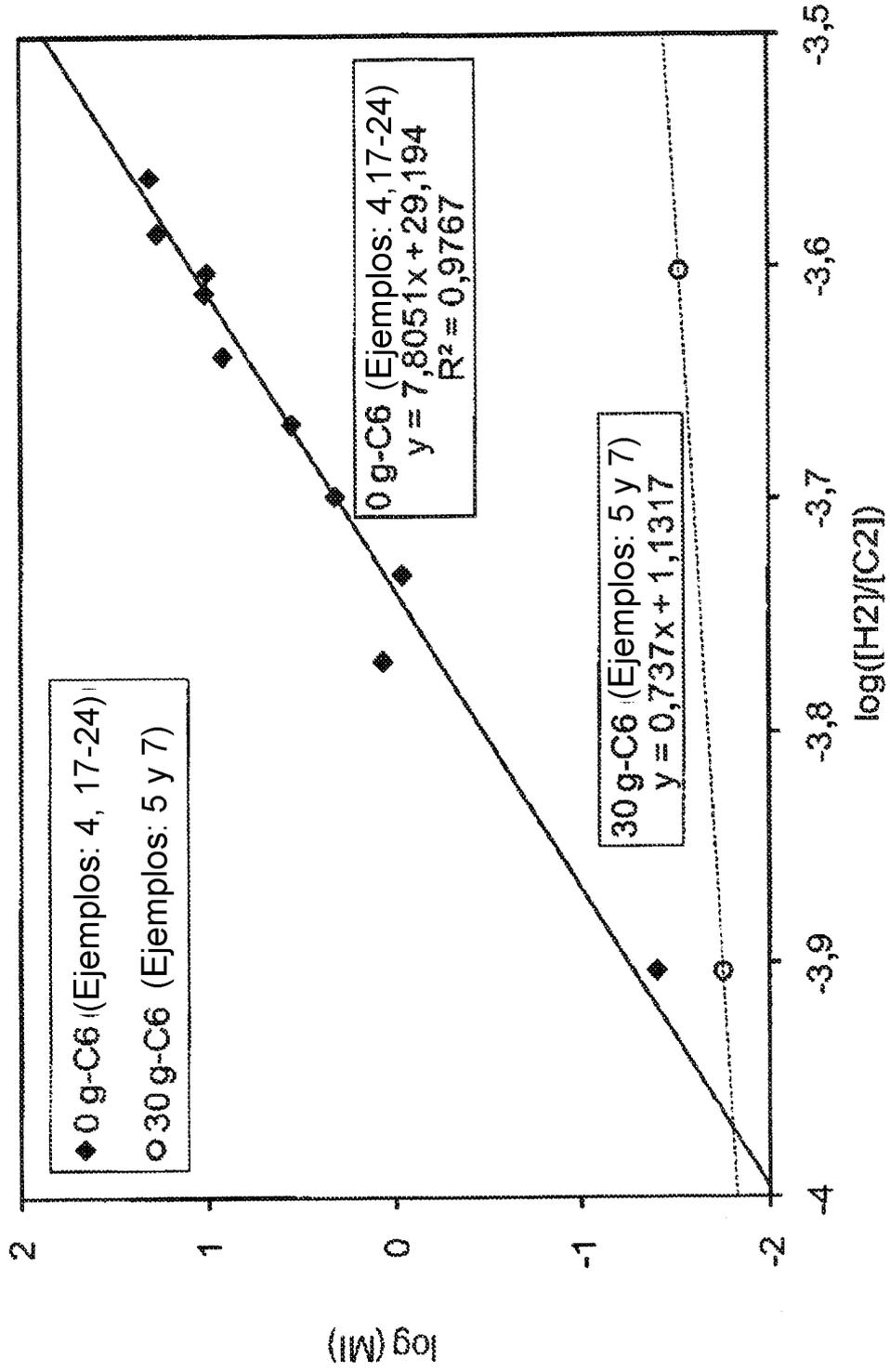
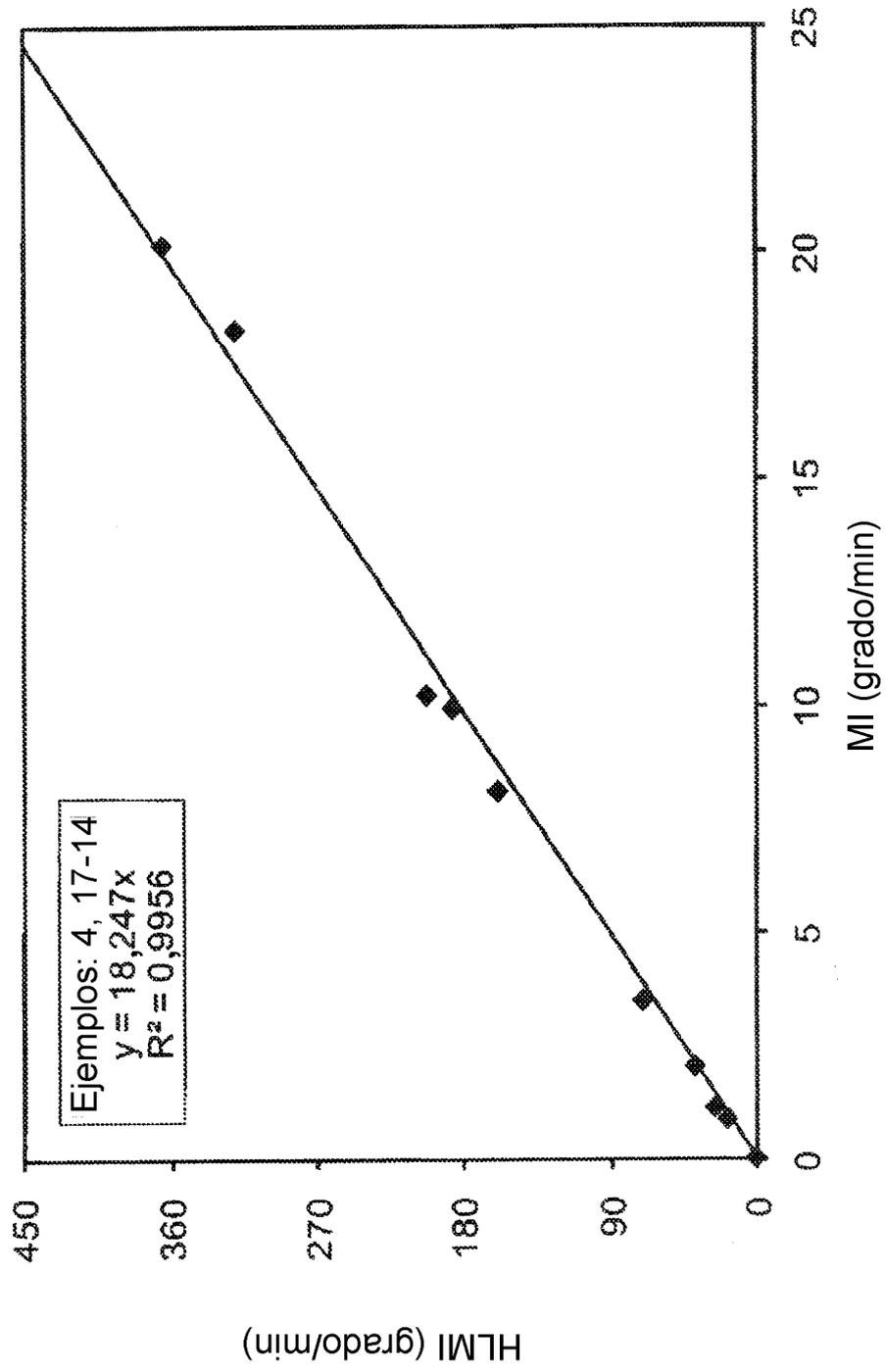


FIG. 10



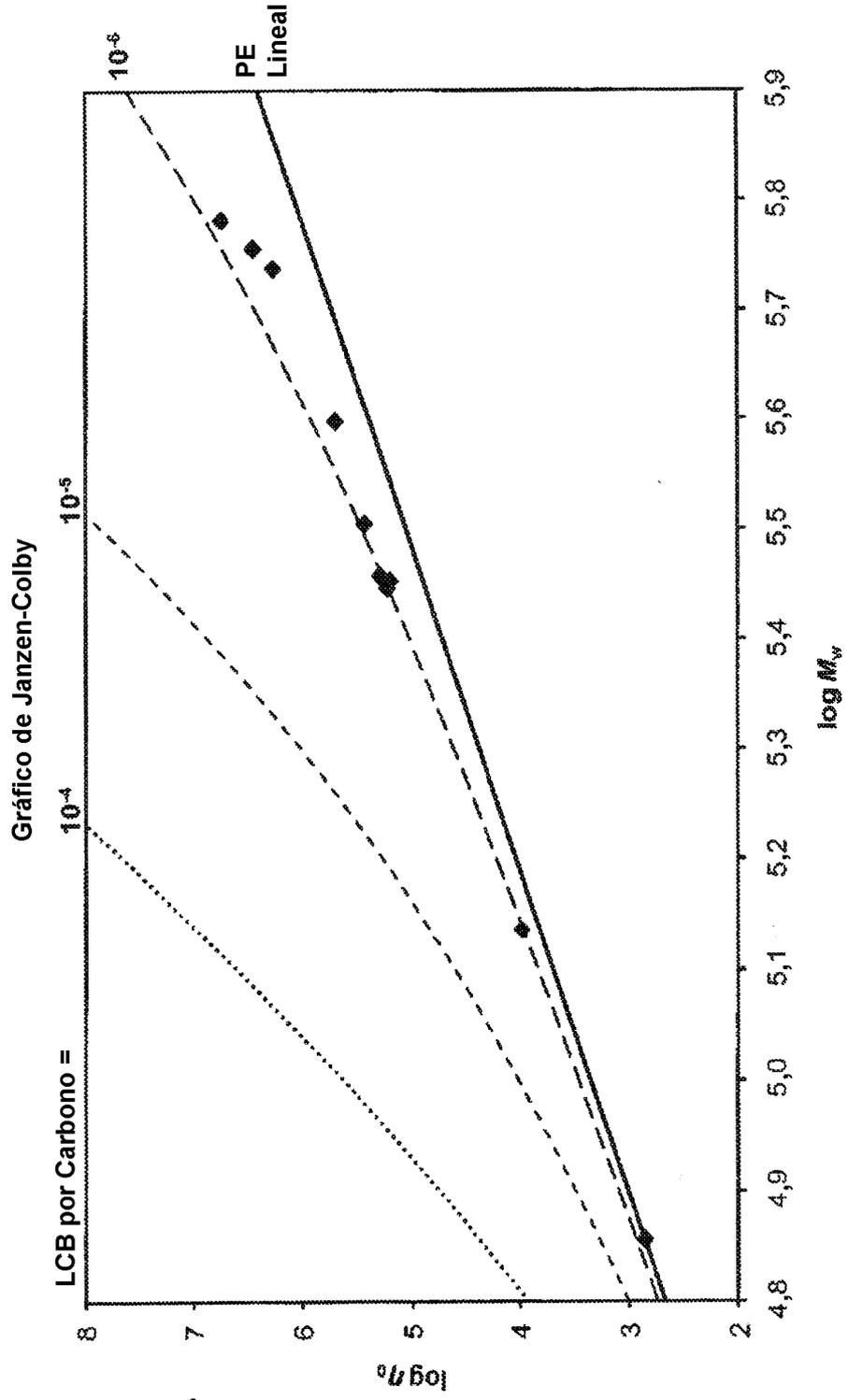


FIG. 11