

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 344**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2014** **PCT/US2014/045532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015** **WO15009472**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2014** **E 14826302 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018** **EP 3022237**

54 Título: **Metalocenos y composiciones catalíticas derivadas de ellos**

30 Prioridad:

17.07.2013 US 201361847456 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2019

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520-2101, US

72 Inventor/es:

YANG, JIAN;
HOLTCAMP, MATTHEW W.;
GIESBRECHT, GARTH, R.;
DAY, GREGORY, S.;
CANICH, JO ANN, M. y
LIAN, XIONGDONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 344 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

Metalocenos y composiciones catalíticas derivadas de ellos

Campo de la invención

Esta invención se refiere a nuevos compuestos catalíticos y sistemas catalíticos que comprenden grupos indenilo sustituidos simétricamente y a sus usos.

Antecedentes de la invención

Los catalizadores para la polimerización de olefinas son de gran uso en la industria. Por tanto, hay interés en encontrar nuevos sistemas catalíticos que aumenten la utilidad comercial del catalizador y permitan la producción de polímeros que tengan mejores propiedades.

Los catalizadores para la polimerización de olefinas se basan frecuentemente en metallocenos como precursores de catalizadores, que son activados generalmente con un alumoxano o con un activador que contiene un anión no coordinante.

El ciclopropil-ciclopentadieno está descrito en "Chemistry of Polyhalocyclopentadienes and related compounds: XVII Reaction of Hexachlorocyclopentadiene with unsaturated compounds", Reimschneider, R. et al., Univ Berlin-Dahlem, Monatshefte fuer Chemie (1960).

El 2-ciclopropil-indeno está descrito en: 1) "Nickel Catalyzed Carboannulation Reaction of o-Bromobenzyl Zinc Bromide with Unsaturated Compounds", Deng, Ruixue, et al., Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin, People's Republic of China, Organic Letters (2007) 9(25) pp. 5207-5210; y 2) "Are Perpendicular Alkene Triplets Just 1,2 Biradicals? Studies with the Cyclopropylcarbinyl Clock", Caldwell, Richard A. et al., Program in Chemistry, The University of Texas, Dallas, Richardson, TX, USA, Journals of the American Chemical Society (1994) 116(6), pp. 2271-2275.

El 1- y 3-ciclopropil-indeno están descritos con referencia a la fotólisis de 2-ciclopropil-indeno (y no han sido preparados a gran escala) en Upper Excited State Photochemistry: Solution and Gas Phase Photochemistry and Photophysics of 2- and 3-Cyclopropylindene. Waugh, Tim; Morrison, Harry. Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, IN, USA. Journal of the American Chemical Society (1999), 121(13), pp. 3083-3092.

Los fluorenilos sustituidos con ciclopropilo están descritos en "Transformations of arylcyclopropanes under the action of dinitrogen tetroxide" Mochalov, S. S.; Kuz'min, Ya. I.; Fedotov, A. N.; Trofimova, E. V.; Gazzaeva, R. A.; Shabarov, Yu. S.; Zefirov, N. S., Russian Journal of Organic Chemistry (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimii) (1998), 34(9), pp. 1322-1330, MAIK Nauka/Interperiodica Publishing.

El 2-ciclopropilfluoreno está descrito en el resumen de "Reaction of 2-cyclopropylfluorene with mercury acetate", Shabarov, Yu. S.; Bandaev, S. G.; Sychkova, L. D., Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya, (1976), 17(5), pp. 620-1.

La nitración de 2-ciclopropilbifenilo está descrita en "Nitration of biphenylcyclopropanes" Mochalov, S. S.; Novokreshchennykh, V. D.; Shabarov, Yu. S., Zhurnal Organicheskoi Khimii (1976), 12(5), pp. 1008-14.

Otras referencias de interés incluyen: 1) "An efficient three-step synthesis of cyclopenta[b]pyrans via 2-donor-substituted Fischer ethenylcarbenechromium complexes", de Meijere, Armin; Schirmer, Heiko; Stein, Frank; Funke, Frank; Duetsch, Michael; Wu, Yao-Ting; Noltemeyer, Mathias; Belgardt, Thomas; Knieriem, Burkhard, Chemistry--A European Journal (2005), 11(14), pp. 4132-4148; 2) "Novel Pi Systems Possessing Cyclopropenilidene Moiety", Yoshida, Zenichi, Pure and Applied Chemistry (1982), 54(5), pp. 1059-74; 3) JP 55010596 B (1980); 4) "An efficient three-step synthesis of cyclopenta[b]pyrans via 2-donor-substituted Fischer ethenylcarbene-chromium complexes", de Meijere, Armin; Schirmer, Heiko; Stein, Frank; Funke, Frank; Duetsch, Michael; Wu, Yao-Ting; Noltemeyer, Mathias; Belgardt, Thomas; Knieriem, Burkhard, Chemistry--An European Journal (2005), 11(14), pp. 4132-4148; y 5) "Novel Pi Systems Possessing Cyclopropenilidene Moiety," Yoshida, Zenichi, Pure and Applied Chemistry (1982), 54(5), pp. 1059-74.

La patente US 7.829.495 describe metallocenos sustituidos con alquilo que tienen un "sustituyente... hidrocarbilo de C₃ o mayor ... unido al anillo L^A o L^B por medio de un átomo de carbono primario ... preferiblemente un sustituyente n-alquilo ..." (véase la columna 4, líneas 9-12). Además, en el apartado Ejemplos, se usa dicloruro de (n-propilciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil)zirconio combinado con metilalumoxano y sílice Davison™ 948 para la polimerización de etileno y yhexeno; se usa dicloruro de bis(n-propil-ciclopentadienil)zirconio combinado con metilalumoxano y sílice Davison™ 948 para la polimerización de etileno y hexeno; y se usa dicloruro de dimetilsilil(flourenil)(n-propil-ciclopentadienil)zirconio combinado con metilalumoxano y sílice Davison para la polimerización de etileno y hexeno.

Otras referencias de interés incluyen los documentos de patentes US 6.051.727, US 6.255.506, EP 0576970, US 5.459.117, US 5.532.396, US 5.543.373, US 5.585.509, US 5.631.202, US 5.696.045, US 5.700.886, US 6.492.465,

US 6.150.481, US 5.770.753, US 5.786.432, US 5.840.644, US 6.242.544, US 5.869.584, US 6.399.533, US 6.444.833, US 6.559.252, US 6.608.224, US 6.635.779, US 6.841.501, US 6.878.786, US 6.949.614, US 6.953.829, US 7.034.173, US 7.141.527, US 7.314.903, US 7.342.078, US 7.405.261, US 7.452.949, US 7.569.651, US 7.615.597, US 7.799.880, US 7.964.679, US 7.985.799, US 8.222.356, US 5.278.264, US 5.276.208, US 5.049.535, US 2011/0230630, WO 02/022576, WO 02/022575, WO 2003/002583, US 7.122.498, US 2011/0230630, US 2010/0267907, EP 1250365, WO 97/9740075 y WO 03/045551.

Todavía existe la necesidad en la técnica de sistemas catalíticos nuevos y mejorados para la polimerización de olefinas, con el fin de lograr propiedades específicas de los polímeros, tales como alto punto de fusión, altos pesos moleculares, para aumentar la conversión o la incorporación de comonómeros, o para alterar la distribución de los comonómeros sin deteriorar las propiedades del polímero resultante.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención nuevos compuestos catalíticos, sistemas catalíticos que comprendan dichos compuestos y procesos para la polimerización de olefinas que utilicen dichos compuestos y sistemas.

Sumario de la invención

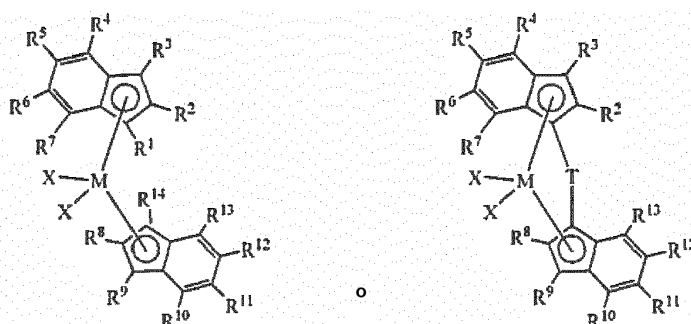
Esta invención se refiere a un nuevo compuesto catalítico de metalloceno de metales de transición del grupo 4 como se define en la reivindicación 1, siendo dicho compuesto simétrico y teniendo dos ligandos indenilo idénticos con: 1) sustitución idéntica que incluye, por ejemplo, grupos ciclopropilo en las posiciones 2 y 8 del anillo de indenilo; y 2) grupos fenilo sustituidos en las posiciones 4 y 10 del anillo de indenilo, donde los sustituyentes están en las posiciones 3' y 5' de los grupos fenilo.

En ciertos aspectos, se ha encontrado sorprendentemente que los catalizadores de metalloceno descritos en la presente memoria producen polímeros de propileno con altos puntos de fusión y altos pesos moleculares al tiempo que mantienen una buena actividad/productividad a temperaturas y condiciones de funcionamiento industriales.

En otros aspectos, el dimetilsililbis(2-metil, 4-fenilindenil)ZrCl₂ produce polímeros de propileno de punto de fusión y peso molecular más altos pero con una actividad/productividad catalíticas muy bajas, posiblemente debido al grupo alquilo α -ramificado voluminoso en la posición 2. La presente invención combina el sustituyente 3,5-di-*tert*-butilfenilo en la posición 4 con grupos cicloalquilo más rígidos y menos exigentes estéricamente, tal como el sustituyente ciclopropilo (en comparación con, por ejemplo, 2-isopropilo) en la posición 2 para facilitar el aislamiento del *rac*-metalloceno, que puede producir polímeros de propileno con alto punto de fusión y altos pesos moleculares manteniendo mientras buenas actividad/productividad.

En otros aspectos, se han utilizado uno o más de los siguientes factores para preparar catalizadores de indenil-metalloceno con buena productividad, que producen polímeros con alto peso molecular y puntos de fusión (T_m) más altos que los polímeros preparados convencionalmente. Estos factores incluyen, por ejemplo, 1) un pequeño puente entre los grupos indenilo, 2) sustitución meta en los grupos fenilo en las posiciones 4 y 10 del anillo de indenilo, 3) grupos cíclicos en la posición 2 y 8 del anillo de indenilo, 4) y mejor relación *rac:meso*, y/o 5) sustitución "simétrica" (lo que significa que los dos anillos de indenilo tienen las mismas sustituciones en las mismas posiciones).

La invención se refiere a un compuesto catalítico de metalloceno representado por la fórmula:



en donde,

cada uno de los anillos de indenilo está sustituido con los mismos sustituyentes en las mismas posiciones;

R⁴ y R¹⁰ son fenilos sustituidos que tienen sustituciones en las posiciones 3' y 5' de los anillos de fenilo, en donde los sustituyentes en las posiciones 3' y 5' de los anillos de fenilo son grupos alquilo de C₁ a C₁₀;

R² y R⁸ son grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo;

M es un metal de transición del grupo 2, 3 o 4;

T es un grupo de puente representado por la fórmula, $(R^*_2G)_g$, donde cada G es Si o Ge, g es 1 o 2 y cada R^* es, independientemente, hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo de C_1 a C_{20} o un hidrocarbilo sustituido de C_1 a C_{20} , y dos o más R^* pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillos aromáticos, cíclicos saturados o parcialmente saturados o fusionados;

5 cada X es un grupo lábil aniónico; y

cada R^1 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} es, independientemente, hidrógeno o uno de los sustituyentes hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, sililcarbilo, sililcarbilo sustituido, germilcarbilo o germilcarbilo sustituido.

10 Esta invención se refiere además a un sistema catalítico que comprende dicho(s) compuesto(s) catalítico(s) de metalloceno y un activador.

Esta invención se refiere además a un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto olefinas con un sistema catalítico que comprende dicho(s) compuesto(s) catalítico(s) de metalloceno descrito anteriormente y un activador.

Se describe también un método para preparar dicho(s) compuesto(s) catalítico(s) de metalloceno.

15 Se describe también composiciones poliméricas producidas por los métodos descritos en la presente memoria.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una fórmula del catalizador de metalloceno: dicloruro de dimetilsilil-bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)zirconio.

20 La Figura 2 es un gráfico del módulo de flexión secante al 1% del polímero frente al índice de flujo de fusión (MFR, dg/min) del polipropileno producido de acuerdo con los ejemplos de polimerización mostrados en la Tabla 3.

Descripción detallada

Para los fines de esta invención y sus reivindicaciones, se utiliza el nuevo esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica que se describe en *Chemical and Engineering News*, 63 (5), p. 27 (1985). Por tanto, un "metal del grupo 4" es un elemento del grupo 4 de la Tabla Periódica.

25 Salvo indicación contraria, la "productividad catalítica" es una medida de cuántos gramos de polímero (P) se producen usando un catalizador para la polimerización que comprende W g de catalizador (cat), durante un período de tiempo de T horas; puede expresarse por la siguiente fórmula: $P/(T \times W)$ y expresarse en unidades de $gP/gcat \cdot h^{-1}$. Salvo indicación contraria, la "actividad catalítica" es una medida de cuán activo es el catalizador y se representa como la masa del producto polimérico (P) producida por mol de catalizador (cat) utilizado ($kgP/molcat$). Salvo indicación contraria, "conversión" es la cantidad de monómero que se convierte en producto polimérico, y se representa como % en moles y se calcula en base al rendimiento del polímero y la cantidad de monómero alimentado al reactor.

Una "olefina", denominada alternativamente "alqueno", es un compuesto de carbono e hidrógeno lineal, ramificado o cíclico que tiene al menos un doble enlace. Para los fines de esta memoria descriptiva y sus reivindicaciones adjuntas, cuando se dice que un polímero o copolímero comprende una olefina, la olefina presente en dicho polímero o copolímero es la forma polimerizada de la olefina. Por ejemplo, cuando se dice que un copolímero tiene un contenido de "etileno" de 35% en peso a 55% en peso, se entiende que la unidad mérica en el copolímero se deriva del etileno en la reacción de polimerización y dichas unidades derivadas están presentes en un 35% en peso a 55% en peso, basado en el peso del copolímero. Un "polímero" tiene dos o más unidades méricas iguales o diferentes. Un "homopolímero" es un polímero que tiene unidades méricas que son iguales. Un "copolímero" es un polímero que tiene dos o más unidades méricas que son diferentes unas de otras. Un "terpolímero" es un polímero que tiene tres unidades méricas que son diferentes unas de otras. "Diferente" como se usa para referirse a las unidades méricas indica que las unidades méricas difieren unas de otras en al menos un átomo o son isoméricamente diferentes. Por consiguiente, la definición de copolímero, como se usa en la presente memoria, incluye terpolímeros y similares. Un oligómero es típicamente un polímero que tiene un peso molecular bajo (tal como un M_n menor que 25.000 g/mol, preferiblemente menor que 2.500 g/mol) o un bajo número de unidades méricas (tales como 75 unidades méricas o menos). Un "polímero de etileno" o "copolímero de etileno" es un polímero o copolímero que comprende al menos 50% en moles de unidades derivadas de etileno, un "polímero de propileno" o "copolímero de propileno" es un polímero o copolímero que comprende al menos 50% en moles de unidades derivadas de propileno, y así sucesivamente.

Para los fines de esta invención, el etileno debe considerarse una α -olefina.

Para los fines de esta invención y sus reivindicaciones, el término "sustituido" significa que un grupo hidrógeno ha sido reemplazado por un heteroátomo, o un grupo que contiene heteroátomo. Por ejemplo, un "hidrocarbilo sustituido" es un radical formado por carbono e hidrógeno en el que al menos un hidrógeno está reemplazado por un

heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo.

Salvo indicación contraria, la temperatura ambiente es 23°C.

"Diferente" o "no es igual" que se usa para referirse a los grupos R en cualquier fórmula de la presente memoria (por ejemplo, R² y R⁸ o R⁴ y R¹⁰) o cualquier sustituyente en la presente memoria indica que los grupos o sustituyentes difieren entre sí en al menos un átomo o son isoméricamente diferentes. Del mismo modo, "igual" significa que los grupos o sustituyentes no difieren entre sí en al menos un átomo o no difieren isoméricamente. "Sustituido en las mismas posiciones" significa que los grupos indenilo están sustituidos en la misma posición en ambos anillos de indenilo respecto al puente para especies con puentes o respecto al anillo de ciclopentadienilo para especies sin puentes.

Como se usa en la presente memoria, Mn es el peso molecular medio numérico, Mw es el peso molecular medio ponderal y Mz es el peso molecular medio z, % en peso es el porcentaje en peso y % en moles es el porcentaje en moles. La distribución de pesos moleculares (MWD), también denominada polidispersidad, se define como Mw dividido por Mn. Salvo indicación contraria, todas las unidades de pesos moleculares (por ejemplo, Mw, Mn, Mz) son g/mol. En la presente memoria se pueden usar las siguientes abreviaturas: Me es metilo, Et es etilo, Pr es propilo, cPr es ciclopropilo, nPr es n-propilo, iPr es isopropilo, Bu es butilo, nBu es butilo normal, iBu es isobutilo, sBu es sec-butilo, tBu es terc-butilo, Oct es octilo, Ph es fenilo, Bn es bencilo, MAO es metilalumoxano.

Un "sistema catalítico" es una combinación de al menos un compuesto catalítico, al menos un activador, un coactivador opcional y un material de soporte opcional. Para los fines de esta invención y sus reivindicaciones, cuando se describe que los sistemas catalíticos comprenden formas estables neutras de los componentes, un experto en la técnica entenderá bien que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros.

En la descripción de la presente memoria, el catalizador de metaloceno se puede describir como un precursor catalítico, un compuesto precatalítico, un compuesto catalítico de metaloceno o un compuesto de un metal de transición, y estos términos se usan de manera intercambiable. Un sistema catalítico para polimerización es un sistema catalítico que puede polimerizar monómeros a polímeros. Un "ligando aniónico" es un ligando cargado negativamente que dona uno o más pares de electrones a un ion metálico. Un "ligando donador neutro" es un ligando de carga neutra que dona uno o más pares de electrones a un ion metálico.

Un catalizador de metalocenos se define como un compuesto organometálico con al menos un resto ciclopentadienilo π -unido (o resto ciclopentadienilo sustituido) y más frecuentemente dos restos ciclopentadienilos π -unidos o restos ciclopentadienilos sustituidos.

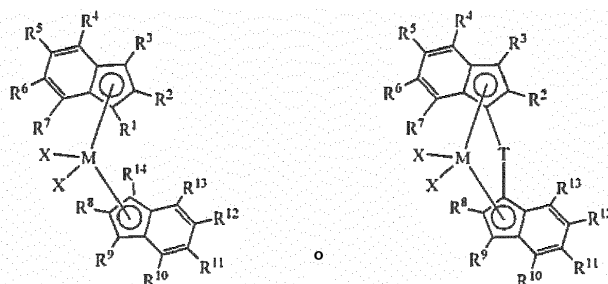
Para los fines de esta invención y sus reivindicaciones en relación con los compuestos catalíticos de metaloceno, el término "sustituido" significa que un grupo hidrógeno ha sido reemplazado por un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo que contiene un heteroátomo. Por ejemplo, metilciclopentadieno (Cp) es un grupo Cp sustituido con un grupo metilo.

Para los fines de esta invención y sus reivindicaciones, los "alcóxidos" incluyen aquellos en los que el grupo alquilo es un hidrocarbilo de C₁ a C₁₀. El grupo alquilo puede ser de cadena lineal, ramificada o cíclica. El grupo alquilo puede ser saturado o insaturado. En algunas realizaciones, el grupo alquilo puede comprender al menos un grupo aromático.

Compuestos catalíticos de metaloceno

Esta invención se refiere a un nuevo compuesto catalítico de metaloceno de metales de transición del grupo 4 que tiene dos ligandos indenilo con: 1) la misma sustitución que incluye, por ejemplo, grupos ciclopropilo en las posiciones 2 y 8, y 2) grupos fenilo sustituidos en las posiciones 4 y 10 del catalizador, donde los sustituyentes están en las posiciones 3' y 5' de los grupos fenilo.

La invención se refiere a un compuesto catalítico de metaloceno representado por la fórmula:



donde,

cada uno de los anillos de indenilo está sustituido con los mismos sustituyentes en las mismas posiciones;

R^4 y R^{10} son fenilos que tienen sustituciones en las posiciones 3' y 5' de los anillos de fenilo, en donde los sustituyentes en las posiciones 3' y 5' de los anillos de fenilo son grupos alquilo de C_1 a C_{10} ;

5 R^2 y R^8 son grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo;

M es un metal de transición del grupo 2, 3 o 4;

10 T es un grupo de puente representado por la fórmula, $(R^*_2G)_g$, donde cada G es Si o Ge, g es 1 o 2 y cada R^* es, independientemente, hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo de C_1 a C_{20} o un hidrocarbilo sustituido de C_1 a C_{20} , y dos o más R^* pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillos aromáticos, cíclicos saturados o parcialmente saturados o fusionados;

cada X es un grupo lábil aniónico; y

cada R^1 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} es, independientemente, hidrógeno o uno de los sustituyentes hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, sililcarbilo, sililcarbilo sustituido, germilcarbilo o germilcarbilo sustituido.

15 En una realización, preferiblemente R^2 y R^8 son grupos ciclopropilo.

En otra realización, R^4 y R^{10} están sustituidos en las posiciones 3' y 5' de los anillos de fenilo con preferiblemente grupos t-butilo, sec-butilo, n-butilo, isopropilo o n-propilo, preferiblemente grupos t-butilo.

20 Los radicales adecuados para cada uno de los grupos R^1 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{11} , R^{12} , R^{13} and R^{14} se seleccionan de hidrógeno o radicales hidrocarbilo incluyendo metilo, etilo, etenilo y todos los isómeros (incluidos los cíclicos, tales como ciclohexilo) de propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, propenilo, butenilo, y de halocarbilos y todos los isómeros de halocarbilos incluyendo perfluoropropilo, perfluorobutilo, perfluoroetilo, perfluorometilo, y de radicales hidrocarbilo sustituidos y todos los isómeros de los radicales hidrocarbilo sustituidos incluyendo trimetilsililpropilo, trimetilsililmetilo, trimetilsililetilo, y de fenilo, y todos los isómeros de fenilo sustituidos con hidrocarbilo incluyendo metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, tetrametilfenilo, pentametilfenilo, dietilfenilo, trietilfenilo, propilfenilo, dipropilfenilo, tripropilfenilo, dimetiletilfenilo, dimetilpropilfenilo, dimetilbutilfenilo, dipropilmetilfenilo y similares; de todos los isómeros de fenilo sustituido con halógeno (donde halógeno es, independientemente, flúor, cloro, bromo y yodo) incluyendo halofenilo, dihalofenilo, trihalofenilo, tetrahalofenilo y pentahalofenilo; y de todos los isómeros de fenilo sustituido con hidrocarbilo sustituido con halógeno (donde halógeno es, independientemente, flúor, cloro, bromo y yodo) incluyendo halometilfenilo, dihalometilfenilo, (trifluorometil)fenilo, bis(trifluorometil)fenilo; y de todos los isómeros de bencilo, y todos los isómeros de bencilo sustituido con hidrocarbilo, incluyendo metilbencilo y dimetilbencilo.

Todavía en otra realización, M es Hf, Ti y/o Zr, preferiblemente Hf y/o Zr, preferiblemente Zr.

35 En otras realizaciones, cada X se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, haluros, dienos, aminas, fosfinas, éteres y una de sus combinaciones, (dos de los X pueden formar una parte de un anillo fusionado o un sistema de anillos).

40 Ejemplos adecuados para X incluyen cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro, hidruro e hidrocarbilos de C_1 a C_{20} , preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, fenilo, bencilo y todos sus isómeros, o dos X juntos se seleccionan de dienos C_4 a C_{10} , preferiblemente butadieno, metilbutadieno, pentadieno, metilpentadieno, dimetilpentadieno, hexadieno, metilhexadieno, dimetilhexadieno o de alquilidenos de C_1 a C_{10} , preferiblemente metilideno, etilideno, propilideno o de alquildilos de C_3 a C_{10} , preferiblemente propandiilo, butandiilo, pentandiilo y hexandiilo. En particular, X es cloruro o metilo.

45 Ejemplos adecuados para el grupo de puente T incluyen dihidrocarbilsililenos incluyendo dimetilsilileno, dietilsilileno, dipropilsilileno, dibutilsilileno, dipentilsilileno, ciclotrimetilsilileno, ciclotetrametilsilileno, ciclopentametilsilileno, dimetilgermileno, dietilgermileno, dipropilgermileno, dibutilgermileno, ciclotrimetilengermileno, ciclotetrametilengermileno, ciclopentametilengermileno; y sus combinaciones.

En particular, T es $SiMe_2$, $SiPh_2$, $SiMePh$, $Si(CH_2)_3$, $Si(CH_2)_4$, $Si(Me_3SiPh)_2$ o $Si(CH_2)_5$.

50 En otra realización, T está representado por la fórmula R^a_2J , donde J es Si o Ge, y cada R^a es, independientemente, hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo de C_1 a C_{20} o un hidrocarbilo sustituido de C_1 a C_{20} , y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillos aromáticos, cíclicos saturados o parcialmente saturados o fusionados.

De acuerdo con la presente invención en cualquier fórmula descrita en la presente memoria, T está representado por

la fórmula, $(R^*_2G)_g$, donde cada G es Si o Ge, g es 1 o 2 y cada R^* es, independientemente, hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo de C_1 a C_{20} o un hidrocarbilo sustituido de C_1 a C_{20} , y dos o más R^* pueden formar una estructura cíclica incluyendo un sistema de anillos aromáticos, cíclicos saturados o parcialmente saturados o fusionados.

En una realización, el catalizador es uno o más de:

- 5 dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-butilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-butilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-isopropilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-isopropilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-metilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-metilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-hexilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-hexilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-n-butilfenil)indenil)HfCl₂, y/o
10 dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-n-butilfenil)indenil)ZrCl₂.

En realizaciones particulares, la relación *rac/meso* del catalizador de metaloceno es 100:1 o mayor, o 90:1 o mayor, o 50:1 o mayor, o 40:1 o mayor, o 30:1 o mayor, o 20:1 o mayor, o 15:1 o mayor, o 10:1 o mayor, o 7:1 o mayor, o 5:1 o mayor.

- 15 En una realización de la invención, el catalizador de metaloceno comprende más de 55% en moles del isómero racémico o más de 60% en moles del isómero racémico o más de 65% en moles del isómero racémico o más de 70% en moles del isómero racémico o más de 75% en moles del isómero racémico o más de 80% en moles del isómero racémico o más de 85% en moles del isómero racémico o más de 90% en moles del isómero racémico o más de 92% en moles del isómero racémico o más de 95% en moles de isómero racémico o más de 98% en moles del isómero racémico, basado en la cantidad total del isómero racémico y meso, si se ha formado alguno. En una
20 realización particular de la invención, el compuesto de metal de transición bis(indenil)metaloceno con puentes formado consiste esencialmente en el isómero racémico.

- Las cantidades de los isómeros *rac* y *meso* se determinan por RMN de protones. Los datos de RMN ¹H se recogen a 23°C en una sonda de 5 mm utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz con cloruro de metileno deuterado o benceno deuterado. Los datos se registran utilizando una amplitud de impulsos máxima de 45°, 8 segundos entre impulsos y señal que dan por término medio 16 transiciones. El espectro se normaliza a cloruro de metileno protonado en el cloruro de metileno deuterado, que se espera que muestre un pico a 5,32 ppm.
25

- En una realización preferida en cualesquiera de los procesos descritos en la presente memoria se usa un compuesto catalítico, por ejemplo los compuestos catalíticos no son diferentes. Para los fines de esta invención, un compuesto catalítico de metaloceno se considera diferente de otro si difieren en al menos un átomo. Por ejemplo, el "dicloruro de bisindenil-zirconio" es diferente del dicloruro de (indenil)(2-metilindenil)zirconio que es diferente de "dicloruro de (indenil)(2-metilindenil)hafnio". Los compuestos catalíticos que se diferencian solo en la isomería se consideran iguales para fines de esta invención, por ejemplo, *rac*-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio-dimetilo se considera que es el mismo que *meso*-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio-dimetilo.
30

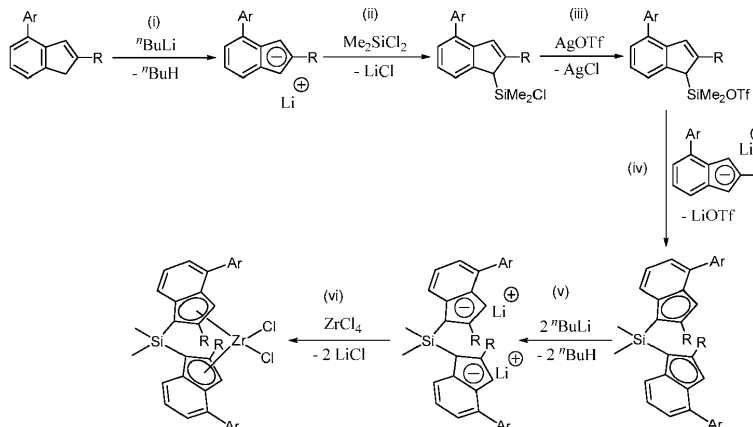
- En algunas realizaciones, dos o más compuestos catalíticos diferentes están presentes en el sistema catalítico utilizado en la presente invención. En algunas realizaciones, dos o más compuestos catalíticos diferentes están presentes en la zona de reacción donde ocurre(n) el(los) proceso(s) descrito(s) en la presente memoria. Cuando se usan en un reactor dos catalizadores basados en compuestos de metales de transición como un sistema catalítico mixto, los dos compuestos de metales de transición se deben elegir de tal manera que los dos sean compatibles. Se puede usar un método de selección sencillo, tal como por RMN ¹H o ¹³C, conocido por los expertos en la técnica, para determinar qué compuestos de metales de transición son compatibles. Es preferible usar el mismo activador para los compuestos de metales de transición, sin embargo, se pueden usar en combinación dos activadores diferentes, tal como un activador de aniones no coordinante y un alumoxano. Si uno o más de los compuestos de metales de transición contienen un ligando X₁ o X₂ que no es un hidruro, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, entonces el alumoxano se pone en contacto típicamente con los compuestos de metales de transición antes de la adición del activador de aniones no coordinante.
35
40
45

- Los compuestos de metales de transición (precatalizadores) se pueden usar en cualquier relación. Las relaciones molares preferidas entre (A) compuesto de metal de transición y (B) compuesto de metal de transición se encuentran en el intervalo de (A:B) 1:1000 a 1000:1, alternativamente 1:100 a 500:1, alternativamente 1:10 a 200:1, alternativamente 1:1 a 100:1, y alternativamente 1:1 a 75:1 y alternativamente 5:1 a 50:1. La relación particular elegida dependerá de los precatalizadores exactos elegidos, el método de activación y el producto final deseado. En una realización particular, cuando se usan los dos precatalizadores, siendo ambos activados por el mismo activador, los porcentajes en moles útiles, basados en el peso molecular de los precatalizadores, son 10 a 99,9% de A a 0,1 a 90% de B, alternativamente 25 a 99% de A a 0,5 a 50% de B, alternativamente 50 a 99% de A a 1 a 25% de B y alternativamente 75 a 99% de A a 1 a 10% de B.
50

- 55 Métodos para preparar los compuestos catalíticos

Generalmente, los metalocenos de este tipo se sintetizan como se muestra a continuación, donde (i) es una desprotonación por medio de una sal metálica del anión alquilo (por ejemplo, ⁿBuLi) para formar un indenuro; (ii) reacción del indenuro con un precursor formador de puentes apropiado (por ejemplo, Me₂SiCl₂); (iii) reacción del

producto anterior con AgOTf; (iv) reacción del compuesto triflato anterior con otro equivalente de indenuro; (v) doble desprotonación por medio de un anión alquilo (por ejemplo, $^n\text{BuLi}$) para formar un dianión; (vi) reacción del dianión con un haluro metálico (por ejemplo, ZrCl_4). Los productos finales se obtienen por recrystalización de los sólidos en bruto.



5

Activadores

Los términos "cocatalizador" y "activador" se usan indistintamente en la presente memoria y se definen como cualquier compuesto que pueda activar uno cualquiera de los compuestos catalíticos descritos anteriormente convirtiendo el compuesto catalítico neutro en un catión del compuesto catalítico activo catalíticamente. Los activadores no limitantes incluyen, por ejemplo, alumoxanos, aluminio-alquilo, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional. Los activadores preferidos incluyen típicamente compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificados y compuestos precursores de aniones ionizantes que extraen un ligando metálico reactivo σ -unido que hace catiónico al complejo metálico y que proporciona un anión no coordinante que equilibra la carga o débilmente coordinante.

10

En una realización, los activadores de alumoxano se utilizan como activador en la composición catalítica. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades $-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-$, donde R^1 es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores catalíticos, particularmente cuando el ligando extraíble es un alquilo, haluro, alcóxido o amida. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Puede ser preferible usar un metilalumoxano transparente visualmente. Un alumoxano turbio o gelificado se puede filtrar para producir una solución transparente o el alumoxano transparente se puede decantar de la solución turbia. Un alumoxano útil es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (disponible comercialmente en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial de Modified Metilalumoxano type 3A, protegido por la patente US N° 5.041.584).

20

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador en un exceso molar de Al/M de 5000 veces sobre el compuesto catalítico (por sitio catalítico metálico). La relación mínima entre el activador y el compuesto catalítico es una relación molar de 1:1. Los intervalos alternativos preferidos incluyen de 1:1 a 1000:1, alternativamente de 1:1 a 500:1, alternativamente de 1:1 a 200:1, alternativamente de 1:1 a 100:1 o alternativamente de 1:1 a 50:1.

25

En una realización alternativa, en los procesos de polimerización descritos en la presente memoria se usa poco o nada de alumoxano. Preferiblemente, el alumoxano está presente en un porcentaje de cero por ciento en moles, alternativamente, el alumoxano está presente en una relación molar entre aluminio y metal de transición del compuesto catalítico menor que 500:1, preferiblemente menor que 300:1, preferiblemente menor que 100:1, preferiblemente menor que 1:1.

30

El término "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que no se coordina con un catión o que solo está débilmente coordinado con un catión por lo que permanece lo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Los aniones no coordinantes "compatibles" son los que no se degradan hasta neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión haciendo que forme un compuesto de metal de transición neutro y un subproducto neutro del anión. Los aniones no coordinantes útiles de acuerdo con esta invención son los que son compatibles, estabilizan el catión de metal de transición en el sentido de equilibrar su carga iónica en +1 e incluso conservan la suficiente labilidad para permitir su desplazamiento durante la polimerización.

35

40

Dentro del alcance de esta invención está el uso de un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, un precursor del metaloide tris-perfluorofenil-boro o un precursor del metaloide tris-perfluoronaftil-boro, aniones heteroborano polihalogenados (WO 98/43983), ácido bórico

45

(patente US N° 5.942.459), o sus combinaciones. También está dentro del alcance de esta invención el uso de activadores neutros o iónicos solos o en combinación con alumoxano o activadores de alumoxano modificados.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituídos o sus mezclas. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alquénilos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, compuestos arilos, alquilos y alquénilos mono- o multi-cíclicos (incluyendo sustituidos con halógeno) y sus mezclas, prefiriéndose los grupos alquénilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo o sus mezclas. Incluso más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Un activador estequiométrico neutro preferido es tris-perfluorofenil-boro o tris-perfluoronaftil-boro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado, pero no coordinado, o solo coordinado ligeramente al ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos y similares están descritos en las publicaciones de patentes europeas EP 0570982 A; EP 0520732 A; EP 0495375 A; EP 0500944 B1; EP 0277003 A; EP 0277004 A; las patentes US N° 5.153.157; 5.198.401; 5.066.741; 5.206.197; 5.241.025; 5.384.299; 5.502.124; y la solicitud de patente US N° de serie 08/285,380, presentada el 3 de agosto de 1994.

Los compuestos preferidos útiles como activador en el proceso de esta invención comprenden un catión, que es preferiblemente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible que es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar la especie catalítica activa (el catión del Grupo 4) que se forma cuando se combinan los dos compuestos, y siendo dicho anión suficientemente lábil para ser desplazado por sustratos olefínica, diolefínica y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras, tales como éteres, aminas y similares. En los documentos EP 0277003 A1 y EP 0277004 A1 se han descrito dos clases de aniones no coordinantes compatibles útiles: 1) complejos de coordinación aniónicos que comprenden una pluralidad de radicales lipófilos coordinados covalentemente y que protegen un núcleo central de metal o metaloide que lleva la carga; y 2) aniones que comprenden una pluralidad de átomos de boro, tales como carboranos, metalacarboranos y boranos.

En una realización preferida, los activadores estequiométricos incluyen un catión y un componente aniónico y se representan preferiblemente por la siguiente fórmula (II):



en donde Z es (L-H) o un ácido de Lewis reducible, L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H)⁺ es un ácido de Bronsted; A^{d-} es un anión no coordinante que tiene la carga d-; y d es un número entero de 1 a 3.

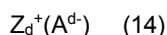
Cuando Z es (L-H) de tal modo que el componente catiónico es (L-H)_d⁺, el componente catiónico puede incluir ácidos de Bronsted, tales como bases de Lewis protonadas capaces de protonar un resto, tal como un alquilo o arilo, a partir del ligando voluminoso de metaloceno que contiene un precursor catalítico de metal de transición, dando como resultado una especie catiónica de metal de transición. Preferiblemente, el catión activador (L-H)_d⁺ es un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón al precursor catalítico del metal de transición, dando como resultado un catión de metal de transición, que incluye amonios, oxonios, fosfonios, sililios y sus mezclas, preferiblemente amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilnilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina, oxonios de éteres, tales como éter dimetilico, éter dietílico, tetrahydrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietil-tioéteres y tetrahidrotiofeno, y sus mezclas.

Cuando Z es un ácido de Lewis reducible, se representa preferiblemente por la fórmula: (Ar₃C⁺), donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C₁ a C₄₀ o un hidrocarbilo de C₁ a C₄₀ sustituido, preferiblemente el ácido de Lewis reducible se representa por la fórmula: (Ph₃C⁺), donde Ph es fenilo o fenilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C₁ a C₄₀ o un hidrocarbilo de C₁ a C₄₀ sustituido. En una realización preferida, el ácido de Lewis reducible es trifenil-carbenio.

El componente aniónico A^{d-} incluye los que tienen la fórmula [M^{k+}Q_n]^{d-}, en donde k es 1, 2 o 3; n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6, preferiblemente 3, 4, 5 o 6; n - k = d; M es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, radicales dialquilamido con puente o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbil, halocarbil sustituido e hidrocarbilo sustituido con halógeno, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que en no más de un caso Q sea un haluro, y dos grupos Q pueden formar una estructura de anillo. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente cada Q es un grupo arilo fluorado, y lo más preferiblemente cada Q es un grupo pentafluoril-arilo. Los ejemplos de componentes A^{d-} adecuados también incluyen compuestos de diboro, tales como los descritos en la Patente US N° 5.447.895.

En una realización preferida, esta invención se refiere a un método para polimerizar olefinas que comprende poner

en contacto olefinas (preferiblemente etileno) con un compuesto catalítico amidinato, un agente de transferencia de cadenas y un activador NCA que contiene boro representado por la fórmula (14):



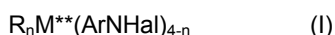
donde: Z es (L-H) o un ácido de Lewis reducible; L es una base de Lewis neutra (como se ha descrito antes); H es hidrógeno; (L-H) es un ácido de Bronsted (como se ha descrito antes); A^{d-} es un anión no coordinante que contiene boro que tiene la carga d^- (como se ha descrito antes); d es 1, 2 o 3.

En una realización preferida en cualesquiera de los NCA representados por la fórmula 14 descrita anteriormente, el ácido de Lewis reducible está representado por la fórmula: (Ar_3C^+) , donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} o un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} sustituido, preferiblemente el ácido de Lewis reducible está representado por la fórmula: (Ph_3C^+) , donde Ph es fenilo o fenilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} o un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} sustituido.

En una realización preferida en cualesquiera de los NCA representados por la fórmula 14 descrita anteriormente, Z_d^+ se representa por la fórmula: $(L-H)_d^+$, en donde L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H) es un ácido de Bronsted; y d es 1, 2 o 3, preferiblemente $(L-H)_d^+$ es un ácido de Bronsted seleccionado de amonios, oxonios, fosfonios, sililios y sus mezclas.

En una realización preferida en cualesquiera de los NCA representados por la fórmula 14 descrita anteriormente, el componente aniónico A^{d-} está representado por la fórmula $[M^{k*}Q^{n*}]^{d-}$, en donde k^* es 1, 2 o 3; n^* es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 (preferiblemente 1, 2, 3 o 4); $n^* - k^* = d^*$; M^* es boro; y Q^* se selecciona independientemente de los radicales hidruro, dialquilamido con puente o sin puente, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido e hidrocarbilo sustituido con halógeno, teniendo dicho Q^* hasta 20 átomos de carbono con la condición de que en no más de 1 caso Q^* sea un haluro.

También se describe un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto olefinas (tal como etileno) con un compuesto catalítico amidinato, un agente de transferencia de cadenas y un activador NCA representado por la fórmula (I):



donde R es un ligando monoaniónico; M^{**} es un metal o metaloide del Grupo 13; $ArNHal$ es un anillo aromático halogenado, que contiene nitrógeno, un anillo aromático policíclico o un conjunto de anillos aromáticos en el que dos o más anillos (o sistemas de anillos fusionados) están unidos directamente entre sí o juntos; y n es 0, 1, 2 o 3. Típicamente, el NCA que comprende un anión de fórmula I también comprende un catión adecuado que no interfiere esencialmente con los complejos catalíticos iónicos formados con los compuestos de los metales de transición, preferiblemente el catión es Z_d^+ como se ha descrito antes.

En una realización preferida en cualesquiera de los NCA que comprende un anión representado por la fórmula I descrita anteriormente, R se selecciona del grupo que consiste en grupos aromáticos o alifáticos de hidrocarbilo de C_1 a C_{30} sustituidos o no sustituidos, donde sustituido significa que al menos un hidrógeno en un átomo de carbono está reemplazado por un hidrocarbilo, haluro, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo o halocarbilo, dialquilamido, alcoxi, ariloxi, alquilsulfido, arilsulfido, alquifosfido, arilfosfuro u otro sustituyente aniónico; fluoruro; alcóxidos voluminosos, donde voluminoso significa grupos hidrocarbilo de C_4 a C_{20} ; $-SR^1$, $-NR^2_2$ y $-PR^3_3$, donde cada R^1 , R^2 o R^3 es independientemente un hidrocarbilo sustituido o no sustituido como se ha definido anteriormente; o un organometaloide sustituido con hidrocarbilo de C_1 a C_{30} .

En una realización preferida en cualesquiera de los NCA que comprende un anión representado por la fórmula I descrita anteriormente, el NCA también comprende un catión que comprende un ácido de Lewis reducible representado por la fórmula: (Ar_3C^+) , donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} , o un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} sustituido, preferiblemente el ácido de Lewis reducible representado por la fórmula: (Ph_3C^+) , donde Ph es fenilo o fenilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} o un hidrocarbilo de C_1 a C_{40} sustituido.

En una realización preferida en cualesquiera de los NCA que comprende un anión representado por la fórmula I descrita anteriormente, el NCA también comprende un catión representado por la fórmula $(L-H)_d^+$, en donde L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H) es un ácido de Bronsted; y d es 1, 2 o 3, preferiblemente $(L-H)_d^+$ es un ácido de Bronsted seleccionado entre amonios, oxonios, fosfonios, sililios y sus mezclas.

Otros ejemplos de activadores útiles incluyen los descritos en las patentes US Nº 7.297.653 y 7.799.879.

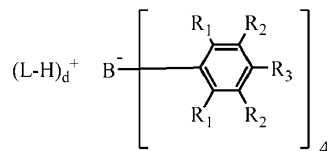
Otro activador útil en la presente memoria comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula (16):



en donde OX^{e+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e^+ ; e es 1, 2 o 3; d es 1, 2 o 3; y A^{d-} es un

anión no coordinante que tiene la carga de d- (como se ha descrito antes). Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ o Pb^{+2} . Las realizaciones preferidas de A^{d-} incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato.

- 5 En otra realización, los compuestos catalíticos descritos en la presente memoria se pueden usar con activadores voluminosos. Un "activador voluminoso", como se usa en la presente memoria, se refiere a activadores aniónicos representados por la fórmula:



dónde:

cada R_1 es, independientemente, un haluro, preferiblemente un fluoruro;

- 10 cada R_2 es, independientemente, un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de la fórmula $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}_a$, donde R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo de C_1 a C_{20} (preferiblemente R_2 es un fluoruro o un grupo fenilo perfluorado);

cada R_3 es un haluro, un grupo hidrocarbilo aromático sustituido de C_6 a C_{20} o un grupo siloxi de fórmula $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}_a$, donde R_a es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo de C_1 a C_{20} (preferiblemente R_3 es un fluoruro o un grupo hidrocarbilo aromático perfluorado de C_6); en donde R_2 y R_3 pueden formar uno o más anillos saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos (preferiblemente R_2 y R_3 forman un anillo fenilo perfluorado);

- 15

L es una base de Lewis neutra; $(\text{L-H})^+$ es un ácido de Bronsted; d es 1, 2 o 3;

en donde el anión tiene un peso molecular mayor que 1020 g/mol; y

- 20 en donde al menos tres de los sustituyentes en el átomo B tiene cada uno un volumen molecular mayor que 250 Å³ cúbicos, alternativamente mayor que 300 Å³ cúbicos o alternativamente mayor que 500 Å³ cúbicos.

El "volumen molecular" se usa en la presente memoria como una aproximación del volumen estérico espacial de una molécula activadora en solución. La comparación de los sustituyentes con diferentes volúmenes moleculares permite que el sustituyente con el menor volumen molecular sea considerado "menos voluminoso" en comparación con el sustituyente con el mayor volumen molecular. Inversamente, un sustituyente con un mayor volumen molecular se puede considerar "más voluminoso" que un sustituyente con un menor volumen molecular.

- 25

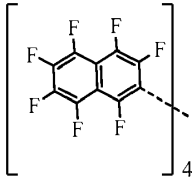
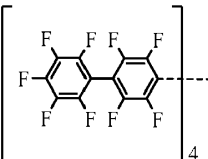
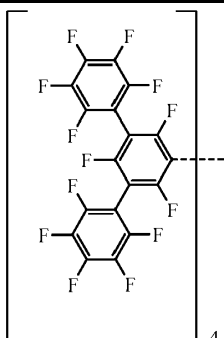
El volumen molecular se puede calcular como se indica en "A Simple "Back of the Envelope" Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids", Journal of Chemical Education, vol. 71, No. 11, noviembre de 1994, pp. 962-964. El volumen molecular (MV), en unidades de Å³ cúbico, se calcula utilizando la fórmula: $\text{MV} = 8,3\text{V}_s$, donde V_s es el volumen a escala. V_s es la suma de los volúmenes relativos de los átomos constituyentes, y se calcula a partir de la fórmula molecular del sustituyente utilizando la siguiente tabla de volúmenes relativos. Para los anillos fusionados, el V_s se disminuye en 7,5% por anillo fusionado.

- 30

Elemento	Volumen relativo
H	1
1 ^{er} periodo corto, Li a F	2
2 ^o periodo corto, Na a Cl	4
1 ^{er} periodo largo, K a Br	5
2 ^o periodo largo, Rb a I	7,5
3 ^{er} periodo largo, Cs a Bi	9

En la tabla siguiente se muestran sustituyentes voluminosos ilustrativos de activadores adecuados de la presente invención y sus volúmenes a escala y volúmenes moleculares respectivos. Los enlaces discontinuos indican la unión al boro, como en la fórmula general anterior.

- 35

Activador	Estructura de los sustituyentes de boro	Fórmula molecular de cada sustituyente	V _s	MV por sust. (Å ³)	MV total (Å ³)
Tetrakis(perfluoronaftil)borato de dimetilanilinio		C ₁₀ F ₇	34	261	1044
Tetrakis(perfluorobifenil)borato de dimetilanilinio		C ₁₂ F ₉	42	349	1396
[4-tButil-PhNMe ₂ H][(C ₆ F ₃ (C ₆ F ₅) ₂) ₄ B]		C ₁₈ F ₁₃	62	515	2060

Los activadores voluminosos ilustrativos útiles en los sistemas catalíticos de la presente invención incluyen: tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), y los tipos descritos en la patente US N° 7.297.653.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de boro que se pueden usar como activador en los procedimientos de esta invención son:

tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrafenilborato de tropilio, tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetrafenilborato de trifenilfosfonio, tetrafenilborato de trietilsililio, tetrafenilborato de benceno(diazonio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluoro-fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilsililio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluoronaftil)borato de tropilio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(perfluorobifenil)borato de tropilio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trietilsililio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de benceno(diazonio), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tri(t-butil)amonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trietilsililio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de benceno(diazonio), y sales de dialquil-amonio, tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio; y sales de fosfonio tri-sustituido adicionales, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

Los activadores preferidos incluyen:

tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio, $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$, $[\text{Me}_3\text{NH}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$; 1-(4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)pirrolidinio; tetrakis(pentafluorofenil)borato, y 4-(tris(pentafluorofenil)borato)-2,3,5,6-tetrafluoropiridina.

En una realización preferida, el activador comprende un triaril-carbonio tal como

tetrafenilborato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trifenilcarbenio).

En otra realización, el activador comprende uno o más de:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trialquilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trialquilamonio, tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trialquilamonio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de trialquilamonio, tetrakis(perfluorobifenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de trialquilamonio,

tetrakis (3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dialquilanilinio, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato de N,N-dialquil-(2,4,6-trimetilanilinio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio, (donde alquil es metil, etil, propil, n-butil, sec-butil o t-butil).

En una realización preferida, cualesquiera de los activadores descritos en la presente memoria se pueden mezclar antes o después de la combinación con el compuesto catalítico, preferiblemente antes de ser mezclado con el compuesto catalítico.

En algunas realizaciones, se pueden usar en la polimerización dos activadores de NCA y la relación molar entre el primer activador de NCA y el segundo activador de NCA puede ser cualquier relación. En algunas realizaciones, la relación molar entre el primer activador de NCA y el segundo activador de NCA es de 0,01:1 a 10.000:1, preferiblemente de 0,1:1 a 1000:1, preferiblemente de 1:1 a 100:1.

Además, la relación típica entre activador y catalizador, por ejemplo, todas las relaciones entre activadores de NCA y

catalizadores es una relación molar 1:1. Los intervalos alternativos preferidos incluyen desde 0,1:1 hasta 100:1, alternativamente desde 0,5:1 hasta 200:1, alternativamente desde 1:1 hasta 500:1 alternativamente desde 1:1 hasta 1000:1. Un intervalo particularmente útil es desde 0,5:1 hasta 10:1, preferiblemente 1:1 a 5:1.

- 5 También está dentro del alcance de esta invención que los compuestos catalíticos se puedan combinar con combinaciones de alumoxanos y NCA (véase, por ejemplo, los documentos de patentes US 5.153.157, US 5.453.410, EP 0573120 B1, WO 94/07928 y WO 95/14044 que describen el uso de un alumoxano en combinación con un activador ionizante).

Agentes eliminadores y coactivadores opcionales

- 10 Además de estos compuestos activadores, se pueden usar agentes eliminadores o coactivadores. Los compuestos de aluminio-alquilo o de organoaluminio que se pueden utilizar como agentes eliminadores o coactivadores incluyen, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y dietil-zinc.

Materiales de soporte opcionales

- 15 En realizaciones de la presente invención, el sistema catalítico puede comprender un material de soporte inerte. Preferiblemente, el material de soporte es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco y óxidos inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen zeolitas, arcillas, organoarcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o sus mezclas.

- 20 Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en forma finamente dividida. Los materiales de óxidos inorgánicos adecuados para uso en sistemas catalíticos de metaloceno en la presente invención incluyen los óxidos metálicos de los grupos 2, 4, 13 y 14, tales como sílice, alúmina y sus mezclas. Otros óxidos inorgánicos que se pueden emplear solos o en combinación con la sílice o la alúmina son magnesita, titania, zirconia y similares. Sin embargo, se pueden emplear otros materiales de soporte adecuados, por ejemplo, poliolefinas funcionalizadas finamente divididas, tal como polietileno finamente dividido. Los soportes particularmente útiles incluyen magnesita, titania, zirconia, montmorillonita, filosilicato, zeolitas, talco, arcillas y similares. También se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares.
- 25 Los materiales de soporte preferidos incluyen Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 y sus combinaciones, más preferiblemente SiO_2 , Al_2O_3 o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

- 30 Se prefiere que el material de soporte, más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm^3/g y un tamaño medio de partículas en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 μm . Más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g , un volumen de poros de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm^3/g y un tamaño medio de partículas de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm . Lo más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g , el volumen de poros de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm^3/g y el tamaño medio de partículas es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm .
- 35 El tamaño medio de poros del material de soporte útil en la invención está en el intervalo de 10 a 1000 Å, preferiblemente de 50 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente de 75 a aproximadamente 350 Å. En algunas realizaciones, el material de soporte es una sílice amorfa con una superficie específica alta (superficie específica = 300 m^2/g ; volumen de poros de 1,65 cm^3/g). Las sílices preferidas se comercializan con los nombres comerciales de DAVISON 952 o DAVISON 955 por Davison Chemical Division de W.R. Grace and Company. En otras realizaciones se utiliza DAVISON 948.
- 40

- 45 El material de soporte debe estar seco, es decir, libre de agua absorbida. El secado del material de soporte se puede efectuar calentando o calcinando de aproximadamente 100°C a aproximadamente 1000°C, preferiblemente al menos aproximadamente 600°C. Cuando el material de soporte es sílice, se calienta hasta al menos 200°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 850°C, y lo más preferiblemente a aproximadamente 600°C; y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas, desde aproximadamente 12 horas hasta aproximadamente 72 horas, o desde aproximadamente 24 horas hasta aproximadamente 60 horas. El material de soporte calcinado debe tener al menos algunos grupos hidroxilo (OH) reactivos para producir los sistemas catalíticos sobre soporte de esta invención. El material de soporte calcinado se pone en contacto luego con al menos un catalizador para polimerización que comprende al menos un compuesto de metaloceno y un activador.
- 50

- 55 El material de soporte, que tiene grupos superficiales reactivos, típicamente grupos hidroxilo, se pone en suspensión en un disolvente no polar y la suspensión resultante se pone en contacto con una solución de un compuesto de metaloceno y un activador. En algunas realizaciones, la suspensión del material de soporte se pone primero en contacto con el activador durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 16 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8 horas. La solución del compuesto de metaloceno se pone luego en contacto con el soporte/activador aislado. En algunas realizaciones, el sistema catalítico sobre soporte se genera in situ. En una realización alternativa, la suspensión del material de soporte se pone primero en contacto con el compuesto

catalítico durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 16 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8 horas. La suspensión del compuesto de metaloceno sobre soporte se pone luego en contacto con la solución del activador.

5 La mezcla de metaloceno, activador y soporte se calienta de aproximadamente 0°C a aproximadamente 70°C, preferiblemente de aproximadamente 23°C a aproximadamente 60°C, preferiblemente a la temperatura ambiente. Los tiempos de contacto varían típicamente de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 16 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8 horas.

10 Los disolventes no polares adecuados son materiales en los que todos los reaccionantes utilizados en la presente invención, es decir, el activador y el compuesto de metaloceno, son al menos parcialmente solubles y que son líquidos a temperaturas de reacción. Los disolventes no polares preferidos son alcanos, tal como isopentano, hexano, n-heptano, octano, nonano y decano, aunque también se puede emplear una variedad de otros materiales incluyendo cicloalcanos, tal como ciclohexano, aromáticos, tales como benceno, tolueno y etilbenceno.

15 Procesos de polimerización

En realizaciones de la presente memoria, la invención se refiere a procesos de polimerización en los que un monómero (tal como propileno), y opcionalmente un comonómero, se pone en contacto con un sistema catalítico que comprende un activador y al menos un compuesto de metaloceno, como se ha descrito anteriormente. El compuesto catalítico y el activador se pueden combinar en cualquier orden y se combinan típicamente antes de ser puestos en

20 contacto con el monómero.

Los monómeros útiles en la presente invención incluyen alfa-olefinas de C₂ a C₄₀ sustituidas o no sustituidas, preferiblemente alfa-olefinas de C₂ a C₂₀, preferiblemente alfa-olefinas de C₂ a C₁₂, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno y sus isómeros. En una realización preferida de la invención, el monómero comprende propileno y comonómeros opcionales que comprenden uno o más de etileno u olefinas de C₄ a C₄₀, preferiblemente olefinas de C₄ a C₂₀, o preferiblemente olefinas de C₆ a C₁₂. Los monómeros de olefinas de C₄ a C₄₀ pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Las olefinas cíclicas de C₄ a C₄₀ pueden ser tensas o no tensas, monocíclicas o policíclicas, y pueden incluir opcionalmente heteroátomos y/o uno o más grupos funcionales. En otra realización preferida, el monómero comprende etileno y un comonómero opcional que comprende una o más olefinas de C₃ a C₄₀, preferiblemente olefinas de C₄ a C₂₀, o preferiblemente olefinas de C₆ a C₁₂. Los monómeros de olefinas de C₃ a C₄₀ pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Las olefinas cíclicas de C₃ a C₄₀ pueden ser tensas o no tensas, monocíclicas o policíclicas, y pueden incluir opcionalmente heteroátomos y/o uno o más grupos funcionales. Los monómeros de olefinas de C₂ a C₄₀ ilustrativos y los comonómeros opcionales incluyen etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, norborneno, norbornadieno, dicitropentadieno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclooctadieno, ciclododeceno, 7-oxanorborneno, 7-oxanorbornadieno, sus derivados sustituidos y sus isómeros, preferiblemente hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, cicloocteno, 1,5-ciclooctadieno, 1-hidroxi-4-cicloocteno, 1-acetoxi-4-cicloocteno, 5-metilciclopenteno, ciclopenteno, dicitropentadieno, norborneno, norbornadieno y sus homólogos y derivados respectivos, preferiblemente norborneno, norbornadieno y dicitropentadieno.

40 En una realización preferida, en el polímero producido en la presente invención están presentes uno o más dienos hasta un 10% en peso, preferiblemente de 0,00001 a 1,0% en peso, preferiblemente de 0,002 a 0,5% en peso, incluso más preferiblemente de 0,003 a 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, se añaden a la polimerización 500 ppm o menos de dieno, preferiblemente 400 ppm o menos, preferiblemente 300 ppm o menos. En otras realizaciones, se añaden a la polimerización al menos 50 ppm de dieno, 45 o 100 ppm o más, o 150 ppm o más.

Los monómeros de diolefinas preferidos útiles en esta invención incluyen cualquier estructura hidrocarbonada, preferiblemente de C₄ a C₃₀, que tiene al menos dos enlaces insaturados, en donde al menos dos de los enlaces insaturados son incorporados fácilmente a un polímero por un(unos) catalizador(s) estereoespecífico(s) o no estereoespecífico(s). Además, se prefiere que los monómeros de diolefinas se seleccionen de monómeros alfa-, omega-dienos (es decir, monómeros di-vinílicos). Más preferiblemente, los monómeros de diolefinas son monómeros di-vinílicos lineales, más preferiblemente los que contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos de los dienos preferidos incluyen butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, dienos particularmente preferidos incluyen 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno y polibutadienos de bajos pesos moleculares (Mw menor que 1000 g/mol). Los dienos cíclicos preferidos incluyen ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden-norborneno, divinilbenceno, dicitropentadieno o diolefinas que contiene anillos superiores con o sin sustituyentes en varias 60 posiciones de los anillos.

En algunas realizaciones, cuando el comonómero es buteno, la fuente de buteno puede ser una corriente mixta de butenos que comprende varios isómeros de buteno. Se espera que los monómeros 1-buteno sean consumidos preferentemente por el proceso de polimerización. El uso de dichas corrientes mixtas de butenos proporcionará un beneficio económico, ya que estas corrientes mixtas son con frecuencia corrientes residuales de procesos de refino, por ejemplo, corrientes de residuos de refino de C₄, y por lo tanto pueden ser sustancialmente menos costosas que el 1-buteno puro.

Los procedimientos de polimerización de esta invención se pueden realizar de cualquier manera conocida en la técnica. Se puede utilizar cualquier proceso de polimerización en suspensión, homogénea, en masa, en solución (incluida la supercrítica) o en fase gaseosa conocido en la técnica. Dichos procesos pueden realizarse en modo discontinuo, semi-discontinuo o continuo. Se prefieren procesos de polimerización homogénea y procesos en suspensión. (Un proceso de polimerización homogénea se define como un proceso en el que al menos el 90% en peso del producto es soluble en el medio de reacción). Se prefiere particularmente un proceso homogéneo en masa. (Un proceso en masa se define como un proceso en el que la concentración de monómeros en todas las alimentaciones al reactor es 70% en volumen o mayor). Alternativamente, no está presente ningún disolvente ni diluyente ni se añade al medio de reacción, (excepto las pequeñas cantidades utilizadas como vehículo para el sistema catalítico u otros aditivos, o cantidades encontradas típicamente con el monómero; por ejemplo, propano en propileno). En otra realización, el proceso es un proceso en suspensión. Como se usa en la presente memoria, el término "proceso de polimerización en suspensión" significa un proceso de polimerización en el que se emplea un catalizador sobre soporte y los monómeros se polimerizan sobre las partículas del catalizador sobre soporte. Al menos el 95% en peso de productos poliméricos derivados del catalizador sobre soporte están en forma granular como partículas sólidas (no disueltas en el diluyente).

Los diluyentes/disolventes adecuados para polimerización incluyen líquidos inertes no coordinantes. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas, tales como los que se pueden encontrar comercialmente (Isopar™); hidrocarburos perhalogenados, tales como alcanos de C₄₋₁₀ perfluorados, clorobenceno y compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, mesitileno y xileno. Los disolventes adecuados incluyen también olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros incluyendo etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno y sus mezclas. En una realización preferida, se utilizan disolventes hidrocarbonados alifáticos como disolvente, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas. En otra realización, el disolvente no es aromático, preferiblemente los aromáticos están presentes en el disolvente en menos del 1% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0% en peso basado en el peso de los disolventes.

En una realización preferida, la concentración de alimentación de los monómeros y comonómeros para la polimerización es 60% en volumen de disolvente o menos, preferiblemente 40% en volumen o menos, o preferiblemente 20% en volumen o menos, basado en el volumen total de la corriente de alimentación. Preferiblemente, la polimerización se realiza en un proceso en masa.

Las polimerizaciones preferidas se pueden realizar a cualquier temperatura y/o presión adecuadas para obtener los polímeros de etileno deseados. Las temperaturas y/o presiones típicas incluyen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 300°C, preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de aproximadamente 35°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente desde aproximadamente 45°C a aproximadamente 80°C; y a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,35 MPa a aproximadamente 10 MPa, preferiblemente de aproximadamente 0,45 MPa a aproximadamente 6 MPa, o preferiblemente de aproximadamente 0,5 MPa a aproximadamente 4 MPa.

En una polimerización típica, el tiempo de realización de la reacción es de hasta 300 minutos, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a 250 minutos, o preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta 120 minutos.

En algunas realizaciones, está presente hidrógeno en el reactor de polimerización a una presión parcial de 0,007 a 345 kPa (0,001 a 50 psig), preferiblemente de 0,07 a 172 kPa (0,01 a 25 psig), más preferiblemente de 0,7 a 70 kPa (0,1 a 10 psig). En algunas realizaciones, no se añade hidrógeno al reactor de polimerización, es decir, el hidrógeno puede estar presente a partir de otras fuentes, tal como un catalizador generador de hidrógeno, pero no se añade nada al reactor.

En una realización de la invención, la actividad del catalizador es al menos 50 g/mmol/hora, preferiblemente 500 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 5000 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 50.000 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 100.000 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 150.000 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 200.000 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 250.000 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 300.000 g/mmol/hora o mayor, preferiblemente 350.000 g/mmol/hora o mayor. En una realización alternativa, la conversión del monómero de olefina es al menos 10%, basado en el rendimiento del polímero y el peso del monómero que entra en la zona de

reacción, preferiblemente 20% o mayor, preferiblemente 30% o mayor, preferiblemente 50% o mayor, preferiblemente 80% o mayor.

En una realización preferida, se usa poco o ningún agente eliminador en el proceso para producir el polímero de etileno. Preferiblemente, el agente eliminador (tal como tri-alquil-aluminio) está presente al cero por ciento en moles, 5
alternativamente el agente eliminador está presente en una relación molar entre el metal eliminador y el metal de transición menor que 100:1, preferiblemente menor que 50:1, preferiblemente menor que 15:1, preferiblemente menor que 10:1.

En una realización preferida, la polimerización: 1) se realiza a temperaturas de 0 a 300°C (preferiblemente de 25 a 150°C, preferiblemente de 40 a 120°C, preferiblemente de 45 a 80°C); 2) se realiza a una presión atmosférica de 10 MPa (preferiblemente de 0,35 a 10 MPa, preferiblemente de 0,45 a 6 MPa, preferiblemente de 0,5 a 4 MPa); 3) se realiza en un disolvente hidrocarbonado alifático (tal como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexanos, isohexano, heptano, octano, dodecano y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas; preferiblemente cuando están presentes compuestos aromáticos en el disolvente lo están en una cantidad menor del 1% en peso, preferiblemente menor del 0,5% en peso, preferiblemente al 0% en peso basado en el peso de los disolventes); 4) en donde el sistema catalítico usado en la polimerización comprende menos de 0,5% en moles, preferiblemente 0% en moles de alumoxano, 10
alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar entre el aluminio y el metal de transición menor que 500:1, preferiblemente menor que 300:1, preferiblemente menor que 100:1, preferiblemente menor que 1:1; 5) la polimerización ocurre preferiblemente en una zona de reacción; 6) la productividad del compuesto catalítico es al menos 80.000 g/mmol/hora (preferiblemente al menos 150.000 g/mmol/hora, preferiblemente al menos 200.000 g/mmol/hora, preferiblemente al menos 250.000 g/mmol/hora, preferiblemente al menos 300.000 g/mmol/hora); 7) opcionalmente, están ausentes agentes eliminadores (tales como compuestos de tri-20
alquil-aluminio) (por ejemplo, están presentes al cero por ciento en moles, alternativamente el agente eliminador está presente en una relación molar entre el agente eliminador y el metal de transición menor que 100:1, preferiblemente menor que 50:1, preferiblemente menor que 15:1, preferiblemente menor que 10:1); y 8) opcionalmente, el hidrógeno está presente en el reactor de polimerización a una presión parcial de 0,007 a 345 kPa (0,001 a 50 psig) (preferiblemente de 0,07 a 172 kPa (0,01 a 25 psig), más preferiblemente de 0,7 a 70 kPa (0,1 a 10 psig)). En una realización preferida, el sistema catalítico usado en la polimerización comprende no más de un compuesto catalítico. Una "zona de reacción" denominada también "zona de polimerización" es un recipiente donde 30
tiene lugar la polimerización, por ejemplo, un reactor discontinuo. Cuando se usan múltiples reactores en configuración en serie o en paralelo, cada reactor se considera como una zona de polimerización separada. Para una polimerización de múltiples etapas tanto en un reactor discontinuo como en un reactor continuo, cada etapa de polimerización se considera como una zona de polimerización separada. En una realización preferida, la polimerización se produce en una zona de reacción. La temperatura ambiente es de 23°C a menos que se indique lo contrario. 35

También se pueden usar en la polimerización otros aditivos, según se desee, tal como uno o más agentes eliminadores, promotores, modificadores, agentes de transferencia de cadenas (tal como dietil-zinc), agentes reductores, agentes oxidantes, hidrógeno, aluminio-alquilos o silanos.

Polimerización en fase gaseosa

En general, en un proceso para producir polímeros en fase gaseosa fluidizada, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se recicla continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor y se añade monómero de nueva aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Los procesos de polimerización en fase gaseosa ilustrativos pueden ser 40
como los expuestos y descritos en las Patentes US N° 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.317.036; 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; 5.453.471; 5.462.999; 5.616.661; y 5.668.228.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente 69 kPa a aproximadamente 3.450 kPa, aproximadamente 690 kPa a aproximadamente 3.450 kPa, aproximadamente 1.380 kPa a aproximadamente 2.759 kPa o aproximadamente 1.724 kPa a aproximadamente 2.414 kPa.

La temperatura del reactor en el proceso en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 120°C, preferiblemente desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 115°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 65°C hasta 110°C, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C. En otra realización, cuando se desea polietileno de alta densidad, la temperatura del reactor está típicamente entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 105°C.

La productividad del catalizador o sistema catalítico en un sistema en fase gaseosa está influenciada por la presión parcial del monómero principal. El porcentaje en moles preferido del monómero principal, etileno o propileno, preferiblemente etileno, es de aproximadamente 25% en moles a aproximadamente 90% en moles y la presión parcial del comonómero es de aproximadamente 138 kPa a aproximadamente 5.000 kPa, preferiblemente de aproximadamente 517 kPa a aproximadamente 2.069 kPa, que son condiciones típicas en un proceso de 55

polimerización en fase gaseosa. También en algunos sistemas la presencia de comonómero puede aumentar la productividad.

En una realización preferida, el reactor puede ser capaz de producir más de 227 kilogramos de polímero por hora (kg/h) hasta aproximadamente 90.900 kg/h o mayor, preferiblemente más de 455 kg/h, más preferiblemente más de 4.540 kg/h, incluso más preferiblemente más de 11.300 kg/h, aún más preferiblemente más de 15.900 kg/h, aún más preferiblemente más de 22.700 kg/h, y preferiblemente más de 29.000 kg/h a más de 45.500 kg/h, y lo más preferiblemente más de 45.500 kg/h.

La polimerización en un lecho agitado puede tener lugar en uno o dos recipientes agitados horizontales de acuerdo con el modo de polimerización. Los reactores pueden estar subdivididos en compartimentos para la polimerización controlables individualmente por la composición de los gases y/o controlables por la temperatura de polimerización. Con la inyección continua de catalizador, esencialmente en un extremo del reactor, y la retirada del polvo en el otro extremo, la distribución del tiempo de permanencia se aproxima a la del reactor de flujo de pistón. Preferiblemente, el fluorocarbono, si está presente, se introduce en el primer recipiente agitado.

Otros procesos en fase gaseosa contemplados por los procesos expuestos y descritos en la presente memoria pueden incluir los descritos en las patentes US N° 5.627.242; 5.665.818; y 5.677.375; y en las Publicaciones de Solicitud de Patente Europea EP-A-0794200; EP-A-0802202; y EP-B-634421.

En otra realización preferida, el sistema catalítico está en forma de líquido, dispersión y/o suspensión y se puede introducir en el reactor en fase gaseosa en una zona pobre en partículas de resina. La introducción de un sistema catalítico líquido, en dispersión y/o en suspensión en una polimerización en lecho fluidizado en una zona pobre en partículas puede ser como se expone y describe en la Patente US N° 5.693.727.

En algunas realizaciones, la polimerización en fase gaseosa puede funcionar en ausencia de fluorocarbono. En algunas realizaciones, la polimerización en fase gaseosa se puede realizar en presencia de un fluorocarbono. En términos generales, los fluorocarbonos se pueden usar como medios de polimerización y/o como agentes de condensación.

Polimerización en fase de suspensión

Un proceso de polimerización en suspensión generalmente opera en un intervalo de presión entre aproximadamente 103 kPa y aproximadamente 5.068 kPa o incluso mayor y una temperatura desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente líquido de polimerización al que se añaden el monómero y los comonómeros junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se retira de forma intermitente o continua del reactor, donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un medio de alcano que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado puede ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso puede ser realizado por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio de hexano o de isobutano.

En una realización, una técnica de polimerización preferida, denominada polimerización en forma de partículas o un proceso en suspensión, puede incluir mantener la temperatura por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Dicho método es bien conocido en la técnica, y puede ser como se expone y describe en la Patente US N° 3.248.179. La temperatura preferida en el proceso en forma de partículas puede ser de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 110°C. Dos procesos de polimerización preferidos para el proceso en suspensión pueden incluir los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o en sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o de mezcla total. Además, otros ejemplos de procesos en suspensión pueden ser los expuestos y descritos en la Patente US N° 4.613.484.

En otra realización, el proceso en suspensión se puede llevar a cabo de forma continua en un reactor de bucle. El catalizador, en forma de una suspensión en aceite mineral y/o hidrocarburo paraafínico o en forma de un polvo seco que fluye libremente, se puede inyectar regularmente en el bucle del reactor, que se puede llenar con una suspensión circulante de partículas de polímero en crecimiento en un diluyente que contiene monómero y comonómero. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno como control del peso molecular. El reactor se puede hacer funcionar a una presión de aproximadamente 3.620 kPa a aproximadamente 4.309 kPa y a una temperatura desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 115°C, dependiendo de las características deseadas de fusión del polímero. El calor de reacción se puede eliminar a través de la pared del bucle, ya que gran parte del reactor tiene la forma de una tubería de doble envolvente. Se deja que la suspensión salga del reactor a intervalos regulares o continuamente hasta un recipiente de expansión súbita calentado a baja presión, un secador rotatorio y una columna de purga de nitrógeno en serie para retirar el diluyente y al menos una porción de cualquier monómero y/o comonómeros sin reaccionar. El polvo resultante libre de hidrocarburos se puede combinar para su uso en diversas aplicaciones.

El reactor utilizado en el proceso en suspensión puede producir más de 907 kg/h, más preferiblemente más de 2.268 kg/h, y lo más preferiblemente más que 4.540 kg/h de polímero. En otra realización, el reactor de suspensión puede producir más de 6.804 kg/h, preferiblemente más de 11.340 kg/h hasta aproximadamente 45.500 kg/h. El reactor utilizado en el proceso en suspensión puede estar a una presión desde aproximadamente 2.758 kPa hasta aproximadamente 5.516 kPa, preferiblemente aproximadamente 3.103 kPa a aproximadamente 4.827 kPa, más preferiblemente desde aproximadamente 3.448 kPa hasta aproximadamente 4.482 kPa, más preferiblemente desde aproximadamente 3.620 kPa hasta alrededor de 4.309 kPa.

La concentración del monómero predominante en el medio líquido del reactor en el proceso en suspensión puede ser desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 30% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 2% en peso hasta aproximadamente 15% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 2,5% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 3% en peso hasta aproximadamente 20% en peso.

En una o más realizaciones, la polimerización en suspensión y/o en fase gaseosa se puede realizar en ausencia o esencialmente libre de cualesquiera agentes eliminadores, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dibutil-zinc y similares. El funcionamiento de los reactores de fase en suspensión y/o gaseosa en ausencia o esencialmente libre de cualesquiera agentes eliminadores puede ser como se expone y describe en la publicación WO N° WO 96/08520 y en la patente US N° 5.712.352. En otra realización, los procesos de polimerización se pueden realizar con agentes eliminadores. Los agentes eliminadores típicos incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-octilaluminio, y un exceso de alumoxano y/o alumoxano modificado.

En algunas realizaciones, la polimerización en fase de suspensión se puede realizar en ausencia de un fluorocarbono. En algunas realizaciones, la polimerización en fase de suspensión se puede llevar a cabo en presencia de un fluorocarbono. En general, los fluorocarbonos se pueden utilizar como medios de polimerización.

Polimerización en fase de solución

Como se usa en la presente memoria, la frase "polimerización en fase de solución" se refiere a un sistema de polimerización en el que el polímero producido es soluble en el medio de polimerización. En general, esto implica la polimerización en un reactor continuo en el que el polímero formado y los materiales de partida suministrados, monómero y catalizador, se agitan para reducir o evitar los gradientes de concentración y en el que el monómero actúa como diluyente o disolvente o en el que se utiliza un hidrocarburo como diluyente o disolvente. Los procesos adecuados suelen funcionar a temperaturas desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 250°C, preferiblemente desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 150°C, más preferiblemente desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 140°C, más preferiblemente desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 120°C y a presiones de aproximadamente 0,1 MPa o mayor, preferiblemente 2 MPa o mayor. El límite de presión superior no está restringido críticamente, pero generalmente puede ser aproximadamente 200 MPa o menor, preferiblemente 120 MPa o menor. El control de la temperatura en el reactor se puede obtener generalmente equilibrando el calor de polimerización con el enfriamiento del reactor por envoltantes o serpentines de enfriamiento para enfriar el contenido del reactor, auto- refrigeración automática, alimentaciones previamente enfriadas, vaporización del medio líquido (diluyente, monómeros o disolvente) o combinaciones de los tres. También se pueden utilizar reactores adiabáticos con alimentaciones previamente enfriadas. La pureza, el tipo y la cantidad de disolvente se pueden optimizar para la productividad máxima del catalizador para un tipo particular de polimerización. El disolvente se puede introducir también en forma de un vehículo del catalizador. El disolvente se puede introducir en forma de fase gaseosa o en forma de fase líquida dependiendo de la presión y la temperatura. Ventajosamente, el disolvente se puede mantener en fase líquida y ser introducido en forma de líquido. El disolvente se puede introducir en la alimentación a los reactores de polimerización.

En una realización preferida, el proceso de polimerización se puede describir como un proceso continuo, no por lotes que, en su operación de estado estacionario, se ilustra por la separación de cantidades de polímero obtenidas por unidad de tiempo, siendo sustancialmente igual a la cantidad de polímero retirado del recipiente de reacción por unidad de tiempo. Por "sustancialmente igual" se pretende que estas cantidades, el polímero producido por unidad de tiempo y el polímero retirado por unidad de tiempo, estén en relaciones de unos a otros, desde 0,9:1; o 0,95:1; o 0,97:1; o 1:1. En un reactor de este tipo, habrá una distribución de monómeros sustancialmente homogénea

Preferiblemente, en un proceso continuo, el tiempo medio de permanencia del catalizador y el polímero en el reactor generalmente puede ser desde aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 8 horas, y preferiblemente desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 6 horas, más preferiblemente desde 10 minutos hasta 1 hora. En algunas realizaciones, se puede añadir comonómero (tal como etileno) al recipiente de reacción en una cantidad que mantenga una presión diferencial en exceso de la presión de vapor combinada del monómero principal (tal como propileno) y cualesquiera monómeros de dieno opcionales presentes.

En otra realización, el proceso de polimerización se puede llevar a cabo a una presión de etileno desde aproximadamente 68 kPa hasta aproximadamente 6.800 kPa, más preferiblemente desde aproximadamente 272 hasta aproximadamente 5.440 kPa. La polimerización generalmente se realiza a una temperatura desde

aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 250°C, preferiblemente desde aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 200°C, y más preferiblemente desde aproximadamente 95°C hasta aproximadamente 200°C.

La adición de una pequeña cantidad de hidrocarburo a un proceso típico en fase de solución puede hacer que disminuya la viscosidad de la solución del polímero y/o que aumente la cantidad de soluto del polímero. La adición de una mayor cantidad de disolvente en un proceso en solución tradicional puede causar la separación del polímero en una fase separada (que puede ser sólida o líquida, dependiendo de las condiciones de reacción, tal como la temperatura o la presión).

Los procesos expuestos y descritos en la presente memoria se pueden llevar a cabo en reactores de mezcla total continuo, reactores discontinuos o reactores de flujo de pistón. Se puede usar un reactor incluso si se están realizando polimerizaciones secuenciales, preferiblemente siempre que haya separación en el tiempo o el espacio de las dos reacciones. Del mismo modo, también se pueden utilizar dos o más reactores que funcionan en serie o en paralelo. Estos reactores pueden tener o no enfriamiento interno y la alimentación del monómero puede o no estar refrigerada. Véase la descripción general de la patente US N° 5.001.205 para conocer las condiciones generales del proceso. Véanse también las publicaciones WO N° 96/33227 y WO 97/22639.

Como se señaló previamente, los procesos descritos anteriormente pueden usar opcionalmente más de un reactor. El uso de un segundo reactor es especialmente útil en las realizaciones en las que por el empleo de un catalizador adicional, especialmente un catalizador de Ziegler-Natta o de cromo, o por selección adecuada de las condiciones del proceso, incluida la selección del catalizador, se pueden producir polímeros con propiedades adaptadas. Los cocatalizadores y los componentes de eliminadores opcionales en el proceso se pueden mezclar independientemente con el componente catalítico antes de la introducción en el reactor, o cada uno puede ser alimentado independientemente al reactor usando corrientes separadas, lo que da como resultado la activación "en el reactor". Cada uno de los procesos anteriores se puede emplear en configuraciones de un reactor solo, o reactores en paralelo o en serie. En la operación en serie, la temperatura del segundo reactor es preferiblemente más alta que la temperatura del primer reactor. En el funcionamiento de los reactores en paralelo, las temperaturas de los dos reactores pueden ser independientes. La presión puede variar desde aproximadamente 0,1 kPa hasta aproximadamente 250 MPa, preferiblemente desde aproximadamente 0,01 MPa hasta aproximadamente 160 MPa, más preferiblemente desde 0,1 MPa hasta aproximadamente 50 MPa. Los procesos líquidos pueden incluir poner en contacto los monómeros olefínicos con uno cualquiera o más de los sistemas catalíticos expuestos y descritos en esta memoria en un diluyente o disolvente adecuado y permitir que los monómeros reaccionen durante un tiempo suficiente para producir los polímeros deseados. En los procesos de reactores múltiples, el disolvente se puede introducir en uno o en todos los reactores. En particular, se puede introducir un primer disolvente en el primer reactor, y se puede introducir un segundo disolvente, que puede ser el mismo o diferente del primer disolvente, en el segundo reactor. Asimismo, el disolvente se puede introducir en el primer reactor solo o en el segundo reactor solo. Además de lo anterior, en configuraciones de múltiples reactores donde hay un tercer, cuarto o quinto reactor, el disolvente se puede introducir en todos los reactores tercero, cuarto y quinto, en ninguno de los reactores tercero, cuarto y quinto, solo en el tercer reactor, solo en el cuarto reactor, solo en el quinto reactor, solo en los reactores tercero y cuarto, solo en los reactores tercero y quinto, o solo en los reactores cuarto y quinto. Del mismo modo, cualquier disolvente introducido en cualesquiera de los reactores tercero, cuarto y/o quinto puede ser igual o diferente a los disolventes primero y/o segundo.

En otra realización, se usa un proceso de polimerización secuencial y la primera polimerización es un proceso en suspensión para producir homopolímero seguido de otro reactor de suspensión para la producción de copolímero de impacto (ICP). Los copolímeros de impacto se pueden producir preparando en primer lugar homopolipropileno en un reactor de suspensión, y transfiriendo el homopolipropileno a otro reactor de suspensión donde se producen copolímeros con la presencia de homopolipropileno. El fluorocarbono se puede introducir en el primer reactor, en el segundo reactor o en ambos. Los compuestos catalíticos descritos en la presente memoria se pueden usar en la primera etapa para la producción del ICP para producir un polímero termoplástico, tal como homopolipropileno o se pueden usar en la segunda etapa para producir un polímero termoplástico, tal como un copolímero de propileno y etileno.

En otra realización, las dos (o más) polimerizaciones pueden ocurrir en el mismo reactor, pero en diferentes zonas de reacción. Por ejemplo, otra realización preferida es un proceso para preparar copolímeros de impacto que comprende producir un polímero semicristalino en una primera zona de reacción y luego transferir el polímero semicristalino a una segunda zona de reacción donde se puede producir un polímero de baja cristalinidad en presencia del polímero semicristalino.

En cualesquiera de las realizaciones anteriores, el primer reactor y el segundo reactor pueden ser zonas de reacción en el mismo reactor. Los reactores donde son posibles múltiples zonas de reacción incluyen los reactores del tipo Spherizone™ y los descritos en la Patente US N° 6.413.477.

En una realización particular, el copolímero de impacto se puede producir *in situ* dentro de tres reactores, donde se produce un primer polipropileno en un primer reactor, se produce un segundo polipropileno en un segundo reactor, y se produce el copolímero de etileno o el polímero elastomérico en un tercer reactor, estando cada reactor asociado en serie. En otra realización particular, el copolímero de impacto se puede producir *in situ* dentro de tres reactores,

donde el primer polipropileno se produce en el primer reactor con una primera composición catalítica y el segundo polipropileno se produce en el segundo reactor con una segunda composición catalítica, donde las composiciones catalíticas primera y segunda difieren entre sí, y el polímero elastomérico se produce en el tercer reactor, estando cada reactor asociado en serie.

- 5 En una realización particular, el primer y segundo reactores pueden ser reactores de suspensión-bucle y el tercer reactor puede ser un reactor de fase gaseosa. Los primer y segundo reactores pueden producir los polipropilenos, homopolímeros en una realización particular, y el reactor de fase gaseosa puede producir el copolímero de etileno o el polímero elastomérico, creando así una mezcla *in situ* del copolímero de etileno en la matriz de polipropileno. El copolímero de impacto puede incluir desde un mínimo de aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 35% en peso o aproximadamente 40% en peso hasta un máximo de aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 65% en peso o aproximadamente 70% en peso del primer polipropileno, basado en el peso total del copolímero de impacto. El copolímero de impacto también puede incluir desde un mínimo de aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 15% en peso o aproximadamente 20% en peso hasta un máximo de aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 35% en peso o aproximadamente 40% en peso del segundo polipropileno, basado en el peso total del copolímero de impacto. El copolímero de impacto también puede incluir desde un mínimo de aproximadamente 15% en peso, aproximadamente 20% en peso o aproximadamente 22% en peso hasta un máximo de aproximadamente 26% en peso, aproximadamente 30% en peso o aproximadamente 35% en peso del copolímero de etileno, basado en el peso total del copolímero de impacto. Estas cantidades se pueden lograr, en el caso de que se usen uno o más reactores para producir el copolímero de impacto de propileno, por cualquier medio adecuado conocido por los expertos en la técnica, incluyendo el control del tiempo de permanencia en cada etapa y/o reactor, la cantidad y/o composición(es) catalítica(s) particular(es), la variación de los reaccionantes en cada etapa y/o reactor (es decir, concentraciones de propileno, comonómero, hidrógeno, etc.), sus combinaciones y/o cualquier otro medio.

- En realizaciones en las que se usan uno o más reactores para producir el(los) copolímero(s) de impacto, se pueden usar uno o más agente(s) de terminación de cadenas (por ejemplo, hidrógeno) para controlar el índice de flujo de fusión (MFR) del (de los) polipropileno(s). Los agentes de terminación de cadenas se pueden usar como medio para ajustar el MFR de los componentes del copolímero de impacto, ya sea solos o junto con otros medios. En una realización particular, el proceso de producción del copolímero de impacto puede incluir poner en contacto un catalizador con propileno, una primera cantidad de un agente de terminación de cadenas, y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} , en un primer reactor para formar un primer polipropileno que comprende no más de 5% en peso de unidades derivadas de etileno y/o α -olefina, basado en el peso del primer polipropileno. El catalizador y el primer polipropileno se pueden poner en contacto con propileno, una segunda cantidad de un agente de terminación de cadenas, y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, etileno y/o α -olefinas de C_4 a C_{12} en un segundo reactor para formar un segundo polipropileno que comprende no más de 5% en peso de unidades derivadas de etileno y/o α -olefinas, basado en el peso del segundo polipropileno. La segunda cantidad de agente de terminación de cadenas puede ser mayor que la primera cantidad de agente de terminación de cadenas. Finalmente, la composición catalítica, el primer polipropileno y el segundo polipropileno se pueden poner en contacto con propileno y etileno en un tercer reactor para formar un copolímero de etileno-propileno que incluye desde aproximadamente 35% en peso o aproximadamente 40% en peso hasta aproximadamente 60% en peso o aproximadamente 65% en peso o aproximadamente 70% en peso de unidades derivadas de etileno, basado en el peso del copolímero de impacto.

- La primera cantidad del agente de terminación de cadenas se puede añadir al uno o más reactores y/o una o más etapas dentro del (de los) reactor(es) de modo que el primer polipropileno tenga un MFR_1 desde un mínimo de aproximadamente 8 dg/min, aproximadamente 15 dg/min o aproximadamente 18 dg/min hasta un máximo de aproximadamente 33 dg/min, aproximadamente 35 dg/min o aproximadamente 40 dg/min. La segunda cantidad de agente de terminación de cadenas se puede añadir (en ciertas realizaciones) de modo que el segundo polipropileno tenga un MFR_2 desde un mínimo de aproximadamente 50 dg/min, aproximadamente 65 dg/min o aproximadamente 70 dg/min hasta un máximo de aproximadamente 100 dg/min, aproximadamente 120 dg/min o aproximadamente 190 dg/min. Descrito de otra manera, la segunda cantidad de agente de terminación de cadenas (en ciertas realizaciones) puede ser mayor que la primera cantidad de agente de terminación de cadenas, de tal manera que el MFR_1 del primer polipropileno sea al menos 30% menos, al menos 35% menos, al menos 40% menos, al menos 45% menos o al menos 50% menos que el MFR_2 del segundo polipropileno. Incluso dicho de otra manera, el (los) agente(s) de terminación de cadenas se puede(n) añadir al (a los) reactor(es) de tal modo que MFR_2/MFR_1 sea desde un mínimo de aproximadamente 2, aproximadamente 2,5 o aproximadamente 3 hasta un máximo de aproximadamente 4, aproximadamente 4,5, aproximadamente 5 o aproximadamente 6 en ciertas realizaciones, y mayor que 1,5, mayor que 2,0, mayor que 2,5 o mayor que 3 en otras realizaciones. La cantidad de agente de terminación de cadenas se puede variar por cualquier medio adecuado en el(los) reactor(es), y en una realización, la cantidad del primer agente de terminación de cadenas puede ser menor que 2.000 ppm en moles o menor que 1.800 ppm en moles según se mide en la primera alimentación de propileno al reactor y la cantidad del segundo agente de terminación de cadenas puede ser mayor que 2.500 ppm en moles o mayor que 2.800 ppm en moles según se mide en la segunda alimentación de propileno al reactor.

En ciertas realizaciones del proceso de tres reactores, los componentes catalíticos, el propileno, el agente de terminación de cadenas y cualesquiera otros monómeros opcionales se pueden alimentar a un primer reactor de

bucle para un primer proceso de homopolimerización o copolimerización. La alta capacidad de eliminación de calor del reactor de bucle puede causar o facilitar la mezcla turbulenta de la suspensión y la gran relación entre superficie y el volumen del reactor puede permitir altas producciones específicas. Las condiciones operativas están típicamente en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 80°C, aproximadamente 3,4 MPa (500 psi) a aproximadamente 7,8 MPa (700 psi), y una cantidad de agente de terminación de cadenas, hidrógeno en una realización preferida, de menos de aproximadamente 2.000 ppm en moles o menos de aproximadamente 1.800 ppm en moles según se mide en la alimentación de propileno al reactor, y dentro del intervalo desde aproximadamente 1.000 ppm en moles, aproximadamente 1.100 ppm en moles o aproximadamente 1.200 ppm en moles hasta aproximadamente 1.800 ppm en mole, o aproximadamente 2.000 ppm en moles en otra realización. El polímero producido a partir del primer reactor (junto con el agente de terminación de cadenas y los monómeros residuales) se puede transferir a un segundo reactor de bucle donde las condiciones operativas pueden ser iguales o diferentes con respecto al primer reactor de bucle. También se pueden añadir monómero adicional, agente de terminación de cadenas y comonómero opcional. En una realización particular, al menos la cantidad del segundo agente de terminación de cadenas será diferente, donde la cantidad de agente de terminación de cadenas, hidrogeno en una realización preferida, es mayor que 2.500 ppm en moles o mayor que 2.800 ppm en moles según se mide en la alimentación de propileno al segundo reactor, y dentro del intervalo de aproximadamente 2.500 ppm en moles, aproximadamente 3.000 ppm en moles o aproximadamente 3.400 ppm en moles hasta aproximadamente 3.600 ppm en moles o aproximadamente 4.000 ppm en moles en otra realización.

Al salir del segundo reactor de bucle, la suspensión de polipropileno se puede despresurizar y expandir bruscamente a una presión que permita reciclar el (los) monómero(s) vaporizado(s) por condensación usando agua de enfriamiento u otros medios de enfriamiento, y puede ser suficiente para la polimerización en fase gaseosa. La mezcla de polipropileno y composición catalítica se puede transferir a un reactor de fase gaseosa. El copolímero de etileno o el polímero elastomérico se puede producir dentro de este reactor de fase gaseosa en ciertas realizaciones. El copolímero de etileno, un copolímero de etileno-propileno en una realización preferida, se puede producir en una realización particular usando un reactor de fase gaseosa con lecho fluidizado que opera a una temperatura desde un mínimo de aproximadamente 50°C, aproximadamente 60°C o aproximadamente 70°C hasta un máximo de aproximadamente 80°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 110°C o aproximadamente 120°C, y presiones desde un mínimo de aproximadamente 0,7 MPa (100 psi), aproximadamente 0,9 MPa (125 psi) o aproximadamente 1 MPa (150 psi) hasta un máximo de aproximadamente 1,4 MPa (200 psi), aproximadamente 1,7 MPa (250 psi), o aproximadamente 2,1 MPa (300 psi). El polímero que sale de la sección de polimerización puede pasar a través de un separador a baja presión, en el que el monómero restante se puede separar para su reciclaje. Un recipiente de tratamiento con vapor de agua para la desactivación del catalizador residual puede estar presente en ciertas realizaciones. También puede estar presente un pequeño secador de lecho fluido u otro medio de secado. Un ejemplo de dicho proceso puede incluir el proceso del reactor "Spheripol".

La composición catalítica en el segundo o tercer reactor puede ser el compuesto descrito en la presente memoria o puede ser cualquier composición catalítica adecuada conocida para polimerizar olefinas para producir poliolefinas y es deseablemente una composición que puede controlar la isotacticidad de los polímeros que se producen. Los ejemplos no limitativos de composiciones catalíticas adecuadas incluyen catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno, catalizadores de cromo, catalizadores de coordinación de metal-imida/amina, y combinaciones de dichos catalizadores, cada uno con su cocatalizador y/o donador de electrones deseable u otro agente modificador conocido en la técnica. Un ejemplo de ciertas composiciones catalíticas deseables puede ser como se expone y describe en la publicación WO 99/20663, por ejemplo, una composición catalítica de Ziegler-Natta que usa uno cualquiera de una combinación de sistemas de donadores de aluminio-alquilo. La selección de otras condiciones para producir los componentes del copolímero de impacto individual y el copolímero de impacto de propileno completo ha sido revisada, por ejemplo, por G. DiDrusco and R. Rinaldi en "*Polypropylene-Process Selection Criteria*" en *Hydrocarbon Processing* 113 (noviembre de 1984), y en las referencias citadas en dicha publicación.

En una realización preferida, se puede usar un proceso de polimerización secuencial y la primera polimerización puede ser un proceso en suspensión para producir homopolímero seguido de un proceso en fase gaseosa para producir el copolímero de impacto. El proceso de suspensión puede ser en un reactor de bucle o un reactor de tipo CSTR. En un reactor de bucle, la primera etapa de reacción puede incluir uno o dos reactores de bucle tubulares donde la polimerización en masa de los homopolímeros se puede llevar a cabo en propileno líquido. El catalizador, por ejemplo, un catalizador prepolimerizado, y propileno líquido, e hidrógeno para controlar el peso molecular se pueden alimentar mediante al reactor. El homopolímero en propileno líquido dentro de los bucles se puede descargar continuamente a una unidad de separación. El propileno sin reaccionar se puede reciclar al medio de reacción, mientras que el polímero se puede transferir a uno o dos reactores de fase gaseosa donde se pueden añadir etileno, propileno e hidrógeno para producir los copolímeros de impacto. Los gránulos se pueden descargar en la sección de expansión súbita y recuperación del monómero y enviarlos a un sistema de separación de monómeros. Después de la unidad de secado, la resina granular se puede transportar a un sistema de extrusión para estabilización y peletización.

Polimerización supercrítica o en supersolución

Definiciones

Un fluido denso es un líquido o fluido supercrítico que tiene una densidad de al menos 300 kg/m³.

- 5 La temperatura de transición de fases sólido-fluido se define como la temperatura por debajo de la cual se separa una fase de polímero sólido del medio fluido homogéneo que contiene polímero a una presión dada. La temperatura de transición de fases sólido-fluido se puede determinar por reducción de la temperatura a presión constante a partir de temperaturas a las que el polímero está completamente disuelto en el medio fluido. La transición de fases se observa a medida que el sistema se vuelve turbio, cuando se mide utilizando el método descrito más adelante para determinar el punto de turbidez.
- 10 La presión de transición de fases sólido-fluido se define como la presión por debajo de la cual se separa una fase de polímero sólido del medio fluido que contiene polímero a una temperatura dada. La presión de transición de fases sólido-fluido se determina por reducción de la presión a temperatura constante a partir de las presiones a las cuales el polímero se disuelve completamente en el medio fluido. La transición de fases se observa a medida que el sistema se vuelve turbio, cuando se mide utilizando el método descrito más adelante para determinar el punto de turbidez.
- 15 La presión de transición de fases fluido-fluido se define como la presión por debajo de la cual se forman dos fases fluidas — una fase rica en polímeros y una fase pobre en polímeros — a una temperatura dada. La presión de transición de fases fluido-fluido se puede determinar por reducción de la presión a temperatura constante a partir de presiones a las que el polímero está disuelto completamente en el medio fluido. La transición de fases se observa a medida que el sistema se vuelve turbio, cuando se mide utilizando el método descrito más adelante para determinar el punto de turbidez.
- 20 La temperatura de transición de fases fluido-fluido se define como la temperatura por debajo de la cual se forman dos fases fluidas — una fase rica en polímeros y una fase pobre en polímeros — a una presión dada. La temperatura de transición de fases fluido-fluido se puede determinar por reducción de la temperatura a presión constante a partir de las temperaturas a las que el polímero está completamente disuelto en el medio fluido. La transición de fases se observa a medida que el sistema se vuelve turbio, cuando se mide utilizando el método descrito a continuación para determinar el punto de turbidez.
- 25 El punto de turbidez es la presión por debajo de la cual, a una temperatura dada, el sistema de polimerización se vuelve turbio como se describe en *J. Vladimir Oliveira, C. Dariva and J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2000, p. 4627. Para los fines de esta invención y sus reivindicaciones, el punto de turbidez se mide haciendo brillar un láser de helio a través del sistema de polimerización seleccionado en una celda de punto de turbidez en una fotocélula y registrando la presión al comienzo del rápido aumento de la dispersión de la luz para una temperatura dada. La presión del punto de turbidez es el punto en el que, a una temperatura dada, el sistema de polimerización se vuelve turbio. La temperatura del punto de turbidez es el punto en el que, a una presión dada, el sistema de polimerización se vuelve turbio. Cabe señalar que, aunque tanto la presión del punto de turbidez como la temperatura del punto de turbidez son propiedades físicas bien definidas, en el campo de la ingeniería de polímeros, el "punto de turbidez" se refiere generalmente a la presión del punto de turbidez.
- 30 Para estar en estado supercrítico, una sustancia debe tener una temperatura por encima de su temperatura crítica (T_c) y una presión por encima de su presión crítica (P_c). La temperatura y presión críticas varían con la composición del medio de polimerización. Si no se miden, las temperaturas críticas (T_c) y las presiones críticas (P_c) son las que se encuentran en el *Handbook of Chemistry and Physics*, David R. Lide, Editor-in-Chief, 82nd edition 2001-2002, CRC Press, LLC. New York, 2001. En particular, las T_c y P_c del propileno son 364,9 K y 4,6 MPa. En el caso de que la T_c y/o la P_c no se puedan medir para un sistema dado, entonces se considerará que la T_c y/o la P_c son la T_c y/o la P_c son los valores medios ponderados de las fracciones molares de las T_c y P_c correspondientes de los componentes del sistema.
- 35 El término "continuo" significa un sistema que opera sin interrupción o cese. Por ejemplo, un proceso continuo para producir un polímero sería uno donde los reaccionantes se introducen continuamente en uno o más reactores y se retira continuamente el producto polímero.
- 40 Una polimerización en solución significa un proceso de polimerización en el cual el polímero se disuelve en un sistema de polimerización líquido, tal como un disolvente o monómero(s) inerte(s) o sus mezclas. Una polimerización en solución es típicamente un sistema de polimerización líquido homogéneo.
- 45 Una polimerización supercrítica significa un proceso de polimerización en el cual el sistema de polimerización está en un estado supercrítico denso (es decir, su densidad es 300 kg/m³ o mayor).
- 50 Una polimerización en masa significa un proceso de polimerización en el que los monómeros y/o comonómeros que se polimerizan se utilizan como disolvente o diluyente, usando como disolvente o diluyente un disolvente poco o nada inerte. Se podría usar una pequeña fracción de disolvente inerte como vehículo para el catalizador y el agente
- 55

eliminador. Un sistema de polimerización en masa contiene típicamente 30% en volumen o menos de disolvente, preferiblemente menos de 25% en peso de disolvente o diluyente inerte.

Una polimerización homogénea o un sistema de polimerización homogéneo es un sistema de polimerización en el que el producto polímero está disuelto en el medio de polimerización. Tales sistemas no son turbios como se describe en *J. Vladimir Oliveira, C. Dariva and J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2000, p. 4627. Para los fines de esta invención y sus reivindicaciones, la turbidez se mide haciendo brillar un láser de helio a través del sistema de polimerización seleccionado en una celda de punto de turbidez en una fotocélula y determinando el punto de inicio del rápido aumento de la dispersión de la luz para un sistema de polimerización dado. La disolución uniforme en el medio de polimerización se indica cuando hay poca o ninguna dispersión de la luz (es decir, menos del 5%).

Una polimerización en supersolución o un sistema de polimerización en supersolución es uno donde la polimerización ocurre a una temperatura de 65°C a 150°C y una presión entre 1,72 y 34,5 MPa (250 a 5.000 psi), que tiene: 1) 0 a 20% en peso de uno o más comonómeros (basado en el peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación) seleccionados del grupo que consiste en etileno y olefinas de C₄ a C₁₂, 2) desde 20 hasta 65% en peso de diluyente o disolvente, basado en el peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, 3) 0 a 5% en peso de agente eliminador, basado en el peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, 4) los monómeros olefínicos y cualesquiera comonómeros están presentes en el sistema de polimerización al 15% en peso o mayor, 5) la temperatura de polimerización está por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización y por encima de una presión mayor que 1 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez del sistema de polimerización, sin embargo, siempre que la polimerización ocurra: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

Proceso de polimerización supercrítica o en supersolución

El presente proceso de polimerización se puede llevar a cabo en condiciones homogéneas (tales como en solución, en supersolución o supercrítica) que incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de 65°C a 195°C, preferiblemente de 90°C a 190°C, preferiblemente desde mayor que 100°C hasta aproximadamente 180°C, tal como 105°C a 170°C, preferiblemente de aproximadamente 110°C a aproximadamente 160°C y una presión en exceso de 1,7 MPa, especialmente en condiciones de supersolución que incluyen una presión entre 1,7 MPa y 30 MPa, o especialmente en condiciones supercríticas que incluyen una presión entre 15 MPa y 1500 MPa, especialmente cuando la composición de monómero comprende propileno o una mezcla de propileno con al menos una α -olefina de C₄ a C₂₀. En una realización preferida, el monómero es propileno y el propileno está presente a 15% en peso o más en el sistema de polimerización, preferiblemente a 20% en peso o más, preferiblemente a 30% en peso o más, preferiblemente a 40% en peso o más, preferiblemente a 50% en peso o más, preferiblemente a 60% en peso o más, preferiblemente a 70% en peso o más, preferiblemente a 80% en peso o más. En una realización alternativa, el monómero y cualquier comonómero están presentes a 15% en peso o más en el sistema de polimerización, preferiblemente a 20% en peso o más, preferiblemente a 30% en peso o más, preferiblemente a 40% en peso o más, preferiblemente a 50% en peso o más, preferiblemente a 60% en peso o más, preferiblemente a 70% en peso o más, preferiblemente a 80% en peso o más.

En una realización particular de la invención, el proceso de polimerización se realiza en condiciones de supersolución que incluyen temperaturas desde aproximadamente 65°C hasta aproximadamente 150°C, preferiblemente desde aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 140°C, preferiblemente desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 140°C, más preferiblemente desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 140°C, y presiones entre 1,72 MPa y 35 MPa, preferiblemente entre 5 y 30 MPa.

En otra realización particular de la invención, el proceso de polimerización se realiza bajo condiciones supercríticas (preferiblemente condiciones supercríticas homogéneas, por ejemplo, por encima del punto supercrítico y por encima del punto de turbidez) que incluyen temperaturas desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 200°C y presiones entre 15 MPa y 1500 MPa, preferiblemente entre 20 MPa y 140 MPa.

Una realización particular de esta invención se refiere a un proceso para polimerizar propileno que comprende poner en contacto, a una temperatura de 60°C o mayor y una presión entre 15 MPa (150 bares, o aproximadamente 2175 psi) a 1500 MPa (15.000 bares, o aproximadamente 217.557 psi), uno o más monómeros olefínicos que tienen tres o más átomos de carbono, con: 1) el sistema catalítico, 2) opcionalmente uno o más comonómeros, 3) opcionalmente diluyente o disolvente, y 4) opcionalmente un agente eliminador, en donde: a) los monómeros olefínicos y cualesquiera comonómeros están presentes en el sistema de polimerización a 40% en peso o más, b) el propileno está presente a 80% en peso o más, basado en el peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación, c) la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización y una presión no inferior a 2 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez del sistema de polimerización.

Otra realización particular de esta invención se refiere a un proceso para polimerizar olefinas que comprenden poner en contacto propileno, a una temperatura de 65°C a 150°C y a una presión entre 1,72 y 34,5 MPa (250 y 5.000 psi),

con: 1) el sistema catalítico, 2) 0 a 20% en peso de uno o más comonómeros (basado en el peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación) seleccionados del grupo que consiste en etileno y olefinas de C₄ a C₁₂, 3) desde 20 hasta 65% en peso de diluyente o disolvente, basado en el peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, y 4) 0 a 5% en peso de agente eliminador, basado en el peso total de las alimentaciones al reactor de polimerización, en donde: a) los monómeros olefínicos y cualesquiera comonómeros están presentes en el sistema de polimerización a 15% en peso o más, b) el propileno está presente a 80% en peso o más, basado en el peso de todos los monómeros y comonómeros presentes en la alimentación, c) la polimerización se produce a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización y por encima de una presión superior a 1 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez del sistema de polimerización, sin embargo, que la polimerización ocurra: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

En otra realización, la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización y una presión no inferior a 10 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez (CPP) del sistema de polimerización (preferiblemente no inferior a 8 MPa por debajo de la CPP, preferiblemente no inferior a 6 MPa por debajo de la CPP, preferiblemente no inferior a 4 MPa por debajo de la CPP, preferiblemente no inferior a 2 MPa por debajo de la CPP). Preferiblemente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura y presión de la transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización y, preferiblemente, por encima de la temperatura y presión de la transición de fases fluido-fluido del sistema de polimerización.

En una realización alternativa, la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización y una presión superior a 1 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez (CPP) del sistema de polimerización (preferiblemente superior a 0,5 MPa por debajo de la CPP, preferiblemente superior a la CPP), y la polimerización ocurre: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización o (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización, preferiblemente la polimerización ocurre a una presión y temperatura por debajo del punto crítico del sistema de polimerización, más preferiblemente la polimerización ocurre: (1) a una temperatura por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización y (2) a una presión por debajo de la presión crítica del sistema de polimerización.

Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura y presión de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización. Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura y presión de transición de fases fluido-fluido del sistema de polimerización. Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por debajo de la temperatura y presión de transición de fases fluido-fluido del sistema de polimerización.

En otra realización, el sistema de polimerización es preferiblemente un sistema de polimerización homogéneo de una sola fase, preferiblemente un sistema de polimerización homogéneo de fluidos denso.

En otra realización, la temperatura de reacción está preferiblemente por debajo de la temperatura crítica del sistema de polimerización. Preferiblemente, la temperatura está por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor o al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 10°C por encima del punto de transformación de fases sólido-fluido del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor. En otra realización, la temperatura está por encima del punto de turbidez del medio de reacción del fluido monofásico a la presión del reactor, o 2°C o más por encima del punto de turbidez del medio de reacción fluido a la presión del reactor. Incluso en otra realización, la temperatura está entre 60°C y 150°C, entre 60°C y 140°C, entre 70°C y 130°C o entre 80°C y 130°C. En una realización, la temperatura está por encima de 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 95°C, 100°C, 105°C o 110°C. En otra realización, la temperatura está por debajo de 150°C, 140°C, 130°C o 120°C. En otra realización, la temperatura del punto de turbidez está por debajo de la temperatura supercrítica del sistema de polimerización o entre 70°C y 150°C.

En otra realización, la polimerización ocurre a una temperatura y presión por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización, preferiblemente la polimerización ocurre a una temperatura al menos 5°C más alta (preferiblemente al menos 10°C más alta, preferiblemente al menos 20°C más alta) que la temperatura de transición de fases sólido-fluido y a una presión al menos 2 MPa más alta (preferiblemente al menos 5 MPa más alta, preferiblemente al menos 10 MPa más alta) que la presión de punto de turbidez del sistema de polimerización. En una realización preferida, la polimerización ocurre a una presión por encima de la presión de transición de fases fluido-fluido del sistema de polimerización (preferiblemente al menos 2 MPa más alta, preferiblemente al menos 5 MPa más alta, preferiblemente al menos 10 MPa más alta) que la presión de transición de fases fluido-fluido). Alternativamente, la polimerización ocurre a una temperatura al menos 5°C más alta (preferiblemente al menos 10°C más alta, preferiblemente al menos 20°C más alta) que la temperatura de transición de fases sólido-fluido y a una presión más alta, (preferiblemente al menos 2 MPa más alta, preferiblemente al menos 5 MPa más alta, preferiblemente al menos 10 MPa más alta) que la presión de transición de fases fluido-fluido del sistema de polimerización.

En otra realización, la polimerización ocurre a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor, preferiblemente al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor o preferiblemente al menos 10°C por encima del punto de transformación de fases sólido-fluido del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor.

En otra realización útil, la polimerización ocurre a una temperatura por encima del punto de turbidez del medio de reacción fluido monofásico a la presión del reactor, más preferiblemente 2°C o más (preferiblemente 5°C o más, preferiblemente 10°C o más, preferiblemente 30°C o más) por encima del punto de turbidez del medio de reacción fluido a la presión del reactor. Alternativamente, en otra realización útil, la polimerización ocurre a una temperatura por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización a la presión del reactor, más preferiblemente 2°C o más (preferiblemente 5°C o más, preferiblemente 10°C o más, preferiblemente 30°C o más) por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización.

En otra realización, la temperatura del proceso de polimerización está por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización fluido que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 2°C por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización fluido que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de fases sólido-fluido del sistema de polimerización fluido que contiene el polímero a la presión del reactor, o al menos 10°C por encima del punto de transformación de fases sólido-fluido del sistema de polimerización fluido que contiene polímero a la presión del reactor. En otra realización, la temperatura del proceso de polimerización debe estar por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización fluido monofásico a la presión del reactor, o 2°C o más por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización fluido a la presión del reactor. En otra realización más, la temperatura del proceso de polimerización está entre 50°C y 350°C o entre 60°C y 250°C o entre 70°C y 250°C o entre 80°C y 250°C. Los límites de temperatura de polimerización inferior ilustrativos son 50°C o 60°C o 70°C o 80°C o 90°C o 95°C o 100°C o 110°C o 120°C. Los límites de temperatura de polimerización superiores ilustrativos son 350°C o 250°C o 240°C o 230°C o 220°C o 210°C o 200°C.

Productos poliolefinicos

También se describen composiciones de materia producidas por los métodos descritos en la presente memoria.

En una realización preferida, el proceso descrito en la presente memoria produce homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno, tales como copolímeros de propileno-etileno y/o de propileno-alfa-olefina (preferiblemente de C₃ a C₂₀) (tales como copolímeros de propileno-hexeno o copolímeros de propileno-octeno) que tienen: una relación Mw/Mn mayor que 1 a 4 (preferiblemente mayor que 1 a 3)

Del mismo modo, el proceso de esta invención produce polímeros olefinicos, preferiblemente homopolímeros y copolímeros de polietileno y polipropileno. En una realización preferida, los polímeros producidos en la presente invención son homopolímeros de etileno o propileno o son copolímeros de etileno que tienen preferiblemente desde 0 hasta 25% en moles (alternativamente desde 0,5 hasta 20% en moles, alternativamente desde 1 hasta 15% en moles, preferiblemente desde 3 hasta 10 % en moles) de uno o más comonómeros de olefinas de C₃ a C₂₀ (preferiblemente alfa-olefinas de C₃ a C₁₂, preferiblemente propileno, buteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, preferiblemente propileno, buteno, hexeno, octeno), o son copolímeros de propileno que tienen preferiblemente desde 0 hasta 25% en moles (alternativamente desde 0,5 hasta 20% en moles, alternativamente desde 1 hasta 15% en moles, preferiblemente desde 3 hasta 10% en moles) de uno o más comonómero de olefinas de C₂ o C₄ a C₂₀ (preferiblemente etileno o una alfa-olefina de C₄ a C₁₂, preferiblemente etileno, buteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, preferiblemente etileno, buteno, hexeno, octeno).

En una realización preferida, el monómero es etileno y el comonómero es hexeno, preferiblemente desde 1 hasta 15% en moles de hexeno, alternativamente 1 a 10% en moles.

Típicamente, los polímeros producidos en la presente invención tienen un Mw (medido por GPC-DRI) desde 5.000 hasta 1.000.000 g/mol, alternativamente 20.000 a 1.000.000 g/mol, alternativamente 100.000 a 800.000 g/mol, alternativamente 200.000 a 600.000 g/mol, alternativamente desde 300.000 hasta 550.000 g/mol, alternativamente desde 330 g/mol hasta 500.000 g/mol.

Típicamente, los polímeros producidos en la presente invención tienen una Mw/Mn (medida por GPC-DRI) mayor que 1 a 20, preferiblemente 1,1 a 15, preferiblemente 1,2 a 10, preferiblemente 1,3 a 5, preferiblemente 1,4 a 4. Alternativamente, la relación Mw/Mn es desde 5 hasta 15.

Típicamente, los polímeros producidos en la presente invención tienen un Mw (medido por GPC-DRI) de 5.000 a 1.000.000 g/mol (preferiblemente 25.000 a 750.000 g/mol, preferiblemente 50.000 a 500.000 g/mol), y/o una Mw/Mn mayor que 1 a 40 (alternativamente 1,1 a 20, alternativamente 1,2 a 10, alternativamente 1,3 a 5, alternativamente 1,4 a 4, alternativamente 1,4 a 3).

En una realización preferida, el polímero producido en la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares unimodal o multimodal según se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC). Por

"unimodal" se entiende que el gráfico de la GPC tiene un pico o punto de inflexión. Por "multimodal" se entiende que el gráfico de la GPC tiene al menos dos picos o puntos de inflexión. Un punto de inflexión es el punto donde la segunda derivada de la curva cambia de signo (por ejemplo, de negativo a positivo o viceversa).

- 5 El polímero producido en esta invención puede tener un punto de fusión (T_m , fusión del segundo pico por DSC) de al menos 145°C o al menos 150°C o al menos 152°C o al menos 153°C o al menos 154°C. Por ejemplo, el polímero puede tener un punto de fusión desde al menos 145°C hasta aproximadamente 175°C, aproximadamente 150°C a aproximadamente 165°C, aproximadamente 152°C a aproximadamente 160°C.

- 10 El polímero producido en la presente invención puede tener un módulo de flexión secante al 1% desde un mínimo de aproximadamente 1.100 MPa, aproximadamente 1.200 MPa, aproximadamente 1.250 MPa, aproximadamente 1.300 MPa, aproximadamente 1.400 MPa o aproximadamente 1.500 MPa hasta un máximo de aproximadamente 1.800 MPa, aproximadamente 2.100 MPa, aproximadamente 2.200 MPa, medido por la norma ASTM D 790 (A, 1,0 mm/min). Por ejemplo, el polímero puede tener un módulo de flexión desde aproximadamente 1.100 MPa hasta aproximadamente 2.200 MPa, aproximadamente 1.200 MPa hasta aproximadamente 2.000 MPa, aproximadamente 1.400 MPa a aproximadamente 2.000 MPa, o el polímero puede tener un módulo de flexión de 1.500 MPa o mayor, medido por la norma ASTM D 790 (A, 1,0 mm/min).

- 15 El polímero producido en la presente invención puede tener un índice de flujo de fusión (MFR) desde un mínimo de aproximadamente 0,01 dg/min, aproximadamente 0,1 dg/min, aproximadamente 0,2 dg/min, aproximadamente 0,5 dg/min, aproximadamente 1 dg/min, aproximadamente 15 dg/min, aproximadamente 30 dg/min o aproximadamente 45 dg/min hasta un máximo de aproximadamente 75 dg/min, aproximadamente 100 dg/min, aproximadamente 200 dg/min, o aproximadamente 300 dg/min. Por ejemplo, el copolímero de impacto puede tener un MFR de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 300 dg/min, aproximadamente 0,5 dg/min a aproximadamente 300 dg/min, aproximadamente 1 dg/min a aproximadamente 300 dg/min, aproximadamente 5 dg/min a aproximadamente 150 dg/min o aproximadamente 10 dg/min a aproximadamente 100 dg/min o aproximadamente 20 dg/min a aproximadamente 60 dg/min.

25 Copolímero de impacto

Los polímeros producidos en la presente invención se pueden usar en copolímeros de impacto. El copolímero de impacto (ICP) puede incluir el polímero de polipropileno producido en la presente invención y otro polímero, tal como un copolímero de etileno. La morfología es típicamente tal que la fase de la matriz es principalmente el polímero de polipropileno y la fase dispersa puede ser principalmente la fase del copolímero de etileno.

- 30 El copolímero de impacto puede tener un contenido total de propileno de al menos 75% en peso, al menos 80% en peso, al menos 85% en peso, al menos 90% en peso o al menos 95% en peso, basado en el peso del copolímero de impacto.

- 35 El copolímero de impacto puede tener un contenido total de comonomero desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 35% en peso, aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 25% en peso o aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso total del copolímero de impacto, siendo el resto propileno

- 40 Los copolímeros de impacto preferidos comprenden copolímero de polipropileno y etileno isotáctico y tienen típicamente un contenido de copolímero de etileno (preferiblemente copolímero de etileno y propileno) desde un mínimo de aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 8% en peso, aproximadamente 10% en peso o aproximadamente 15% en peso hasta un máximo de aproximadamente 25% en peso, aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 38% en peso, o aproximadamente 42% en peso. Por ejemplo, el polímero de impacto puede tener un contenido de copolímero de etileno de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso, aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 35% en peso, aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 30% en peso o aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 30% en peso.

- 45 En los copolímeros de impacto preferidos que comprenden copolímero de polipropileno y etileno isotáctico, el copolímero de impacto puede tener un contenido de propileno del componente de copolímero de etileno desde un mínimo de aproximadamente 25% en peso, aproximadamente 37% en peso o aproximadamente 46% en peso hasta un máximo de aproximadamente 73% en peso, aproximadamente 77% en peso o aproximadamente 80% en peso, basado en el peso del copolímero de etileno. Por ejemplo, el copolímero de impacto puede tener un contenido de propileno del componente de copolímero de etileno desde aproximadamente 25% en peso hasta aproximadamente 80% en peso, aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 75% en peso, aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 70% en peso o al menos 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso del copolímero de etileno.

- 50 En los copolímeros de impacto preferidos que comprenden copolímero de polipropileno y etileno isotáctico, el copolímero de impacto puede tener una relación entre la viscosidad intrínseca (IV, ASTM D 1601 -135°C en decalina) del componente de copolímero de etileno y la viscosidad intrínseca del componente de polipropileno desde un mínimo de aproximadamente 0,5, aproximadamente 1,5, aproximadamente 3 o aproximadamente 4 hasta un máximo de aproximadamente 6, aproximadamente 9, aproximadamente 12 o aproximadamente 15. Por ejemplo, el

componente de copolímero de impacto puede tener una relación entre las viscosidades intrínsecas de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15, aproximadamente 0,75 a aproximadamente 12 o aproximadamente 1 a aproximadamente 7.

- 5 El copolímero de impacto puede tener un contenido de meso-diadas de propileno en el componente de polipropileno de 90% o más, 92% o más, aproximadamente 94% o más o aproximadamente 96% o más. La microestructura de polipropileno se determina de acuerdo con el procedimiento de RMN ¹³C descrito en el documento US 2008/0045638 en el párrafo [0613].

- 10 El copolímero de impacto puede tener un peso molecular medio ponderal (Mw) desde un mínimo de aproximadamente 20 kg/mol, aproximadamente 50 kg/mol, aproximadamente 75 kg/mol, aproximadamente 150 kg/mol o aproximadamente 300 kg/mol hasta un máximo de aproximadamente 600 kg/mol, aproximadamente 900 kg/mol, aproximadamente 1.300 kg/mol o aproximadamente 2.000 kg/mol. Por ejemplo, el copolímero de etileno puede tener un Mw de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 3.000 kg/mol, aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 2.000 kg/mol o aproximadamente 200 kg/mol a aproximadamente 1.000 kg/mol.

- 15 El copolímero de impacto puede tener un índice de flujo de fusión (MFR) desde aproximadamente 1 dg/min hasta aproximadamente 300 dg/min, aproximadamente 5 dg/min a aproximadamente 150 dg/min o aproximadamente 10 dg/min a aproximadamente 100 dg/min o aproximadamente 20 dg/min a aproximadamente 60 dg/min.

El copolímero de impacto puede tener un punto de fusión (Tm, segundo pico de fusión) desde al menos 100°C hasta aproximadamente 175°C, aproximadamente 105°C a aproximadamente 170°C, aproximadamente 110°C a aproximadamente 165°C o aproximadamente 115°C a aproximadamente 155°C.

- 20 El copolímero de impacto puede tener un calor de fusión (Hf, segundo calor por DSC) de 60 J/g o más, 70 J/g o más, 80 J/g o más, 90 J/g o más, aproximadamente 95 J/g o más o aproximadamente 100 J/g o más.

- 25 El copolímero de impacto puede tener un módulo de flexión secante al 1% desde aproximadamente 300 MPa a aproximadamente 3.000 MPa, aproximadamente 500 MPa a aproximadamente 2.500 MPa, aproximadamente 700 MPa a aproximadamente 2.000 MPa o aproximadamente 900 MPa a aproximadamente 1.500 MPa, medido por la norma ASTM D 790 (A, 1,3 mm/min).

- 30 El copolímero de impacto puede tener una resistencia al impacto Izod con muesca a 23°C de aproximadamente 2,5 KJ/m² o más, aproximadamente 5 KJ/m² o más, aproximadamente 7,5 KJ/m² o más, aproximadamente 10 KJ/m² o más, aproximadamente 15 KJ/m² o más, aproximadamente 20 KJ/m² o más, aproximadamente 25 KJ/m² o más o aproximadamente 50 KJ/m² o más, medido por la norma ASTM D 256 (Método A), opcionalmente hasta un máximo de aproximadamente 30 KJ/m², aproximadamente 35 KJ/m², aproximadamente 45 KJ/m², aproximadamente 55 KJ/m² o aproximadamente 65 KJ/m².

El copolímero de impacto puede tener una resistencia al impacto Gardner a -30°C desde aproximadamente 2 KJ/ m² hasta aproximadamente 100 KJ/m², aproximadamente 3 KJ/m² a aproximadamente 80 KJ/m² o desde aproximadamente 4 KJ/m² a aproximadamente 60 KJ/m², medida por la norma ASTM D 5420 (GC).

- 35 El copolímero de impacto puede tener una temperatura de deflexión por calor (HDT) de aproximadamente 80°C o mayor, aproximadamente 85°C o mayor, aproximadamente 90°C o mayor o aproximadamente 95°C o mayor, medida por la norma ASTM D 648 (0,45 MPa).

Mezclas

- 40 En otra realización, el polímero (preferiblemente polipropileno) producido en la presente invención se combina con uno o más polímeros adicionales antes de ser conformado en una película, pieza moldeada u otro artículo. Otros polímeros útiles incluyen polietileno, polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, polibuteno, etileno-acetato de vinilo, LDPE, LLDPE, HDPE, etileno-acetato de vinilo, etileno-acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico, poli(metacrilato de metilo) o cualesquiera otros polímeros polimerizables por un proceso de radicales libres a alta presión, poli(cloruro de vinilo), polibuteno-1, polibuteno isotáctico, resinas ABS, caucho de etileno-propileno (EPR), EPR vulcanizado, EPDM, copolímero de bloques, copolímeros de bloques estirénicos, poliamidas, policarbonatos, resinas PET, polietileno reticulado, copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), polímeros de monómeros aromáticos, tales como poliestireno, poli-1-ésteres, poliactal, poli(fluoruro de vinilideno), polietilenglicoles y/o poliisobutileno.

- 50 En una realización preferida, el polímero (preferiblemente polietileno o polipropileno) está presente en las mezclas anteriores de 10 a 99% en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla, preferiblemente 20 a 95% en peso, incluso más preferiblemente al menos 30 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 40 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 50 a 90% en peso, aún más preferiblemente al menos 60 a 90% en peso e incluso más preferiblemente al menos 70 a 90% en peso.

- 55 Las mezclas descritas anteriormente se pueden producir mezclando los polímeros de la invención con uno o más

polímeros (como se ha descrito anteriormente), conectando reactores en serie para producir mezclas de reactores o utilizando más de un catalizador en el mismo reactor para producir múltiples especies de polímero. Los polímeros se pueden mezclar antes de colocarlos en el extrusor o se pueden mezclar en un extrusor

Las mezclas se pueden formar utilizando equipos y métodos convencionales, tales como por ejemplo mezclando en seco los componentes individuales y posteriormente mezclando las masas fundidas en un mezclador o mezclando los componentes directamente en un mezclador, tal como por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o un extrusor de un solo o doble husillo, que puede incluir un extrusor de mezclamiento y un extrusor de brazo lateral usado directamente aguas abajo de un proceso de polimerización, que puede incluir mezclar polvos o pelets de las resinas en la tolva del extrusor de película. Además, se pueden incluir aditivos en la mezcla, en uno o más componentes de la mezcla, y/o en un producto conformado a partir de la mezcla, tal como una película, según se desee. Tales aditivos son bien conocidos en la técnica, y pueden incluir, por ejemplo: cargas; antioxidantes (por ejemplo, fenólicos con impedimento estérico, tales como IRGANOX™ 1010 o IRGANOX™ 1076 disponibles de Ciba-Geigy); fosfitos (por ejemplo, IRGAFOS™ 168 disponible de Ciba-Geigy); aditivos antia-pegamiento; agentes de pegajosidad, tales como polibutenos, resinas terpénicas, resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, estearatos de metales alcalinos y glicerol, y colofonias hidrogenadas; estabilizadores frente a UV; estabilizadores frente al calor; agentes anti-adherencia; agentes desmoldeantes; agentes antiestáticos; pigmentos; colorantes; tintes; ceras; sílice; cargas; talco; y similares.

Películas

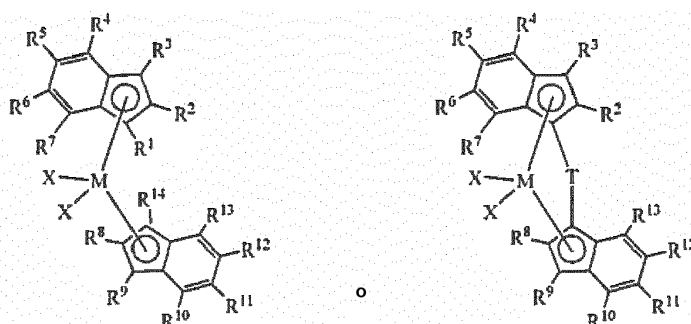
Específicamente, cualesquiera de los polímeros anteriores, tales como los polipropilenos anteriores o sus mezclas, se pueden usar en una variedad de aplicaciones de uso final. Dichas aplicaciones incluyen, por ejemplo, películas monocapa o multicapa sopladas, extruidas y/o retráctiles. Estas películas se pueden formar por cualquier número de técnicas de extrusión o coextrusión bien conocidas, tal como una técnica de procesamiento de película de burbuja soplada, en donde la composición puede ser extruida en estado fundido a través de una matriz anular y luego ser expandida para formar una masa fundida de orientación uniaxial o biaxial antes de ser enfriada para formar una película soplada tubular, que se puede ranurar luego axialmente y desplegarse para formar una película plana. Las películas pueden ser subsiguientemente no orientadas, orientadas uniaxialmente u orientadas biaxialmente en extensiones iguales o diferentes. Una o más de las capas de la película pueden ser orientadas en las direcciones transversal y/o longitudinal en la misma o en diferentes extensiones. La orientación uniaxial se puede lograr utilizando los métodos típicos de estiramiento en frío o en caliente. La orientación biaxial se puede lograr usando un equipo de bastidor con tensor o un proceso de doble burbuja y puede ocurrir antes o después de que se unan las capas individuales. Por ejemplo, una capa de polietileno se puede revestir o estratificar por extrusión sobre una capa de polipropileno orientada o el polietileno y el polipropileno se pueden coextruir en una película que luego se orienta. Del mismo modo, el polipropileno orientado podría ser estratificado a polietileno orientado o el polietileno orientado podría ser revestido sobre polipropileno y, opcionalmente, la combinación podría orientarse aún más. Típicamente, las películas se orientan en la dirección de la máquina (MD) en una relación de hasta 15, preferiblemente entre 5 y 7, y en la dirección transversal (TD) en una relación de hasta 15, preferiblemente de 7 a 9. Sin embargo, en otra realización, la película se orienta en la misma extensión tanto en la dirección MD como TD.

Las películas pueden variar en espesor dependiendo de la aplicación prevista; sin embargo, usualmente son adecuadas películas de un espesor de 1 a 50 μm . Las películas destinadas a embalaje suelen tener un espesor de 10 a 50 μm . El espesor de la capa de sellado es típicamente de 0,2 a 50 μm . Puede haber una capa de sellado tanto sobre las superficies interna como externa de la película o la capa de sellado puede estar presente solo en la superficie interna o externa.

En otra realización, se pueden modificar una o más capas por tratamiento de descarga en corona, irradiación con haz de electrones, irradiación gamma, tratamiento con llama o microondas. En una realización preferida, una o ambas capas superficiales se modifica(n) por tratamiento de descarga en corona.

También se describen las siguientes realizaciones:

1. Un compuesto catalítico de metaloceno representado por la fórmula:



en donde,

cada uno de los anillos de indenilo está sustituido con sustituyentes idénticos en posiciones idénticas;

R⁴ y R¹⁰ son grupos fenilo sustituidos en las posiciones 3' y 5';

R² y R⁸ son grupos cíclicos;

5 M es un metal de los grupos de transición 2, 3 o 4;

T es un grupo de puente;

cada X es un grupo aniónico lábil; y

10 cada uno de R¹, R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ es, independientemente, hidrógeno, o un sustituyente hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, sililcarbilo, sililcarbilo sustituido, germilcarbilo o germilcarbilo sustituido.

2. El catalizador de metaloceno del párrafo 1, en donde R² y R⁸ son grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

3. El catalizador de metaloceno de cualquiera de los párrafos 1 o 2, en donde R⁴ y R¹⁰ están sustituidos en las posiciones 3' y 5' de los anillos de fenilo con un grupo alquilo de C₁ a C₁₀.

15 4. El catalizador de metaloceno del párrafo 3, en donde el grupo alquilo de C₁ a C₁₀ es t-butilo, sec-butilo, n-butilo, i-propilo, n-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, fenilo, mesitilo o adamantilo.

5. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 4, en donde M es Hf, Ti y/o Zr, preferiblemente Zr o Hf.

20 6. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 5, en donde cada X se selecciona, independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, haluros, dienos, aminas, fosfinas, éteres, y una de sus combinaciones (dos X pueden formar una parte de un anillo condensado o un sistema de anillos).

25 7. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 6, en donde T está representado por la fórmula R₂^aJ, en donde J es C, Si o Ge, y cada R^a es, independientemente, hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo de C₁ a C₂₀ o un hidrocarbilo de C₁ a C₂₀ sustituido, y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillos aromáticos, cíclicos saturados o parcialmente saturados o fusionados.

8. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 6, en donde T es CH₂, CH₂CH₂, C(CH₃)₂, SiMe₂, SiPh₂, SiMePh, Si(CH₂)₃, Si(CH₂)₄, Si(Me₃SiPh)₂ o Si(CH₂)₅.

30 9. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 8, en donde la fórmula del catalizador es una o más de:

35 dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-butilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-butilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-fenilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-fenilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-isopropilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-isopropilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-metilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-metilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-hexilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-hexilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-n-butilfenil)indenil)HfCl₂, y/o dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-n-butilfenil)indenil)ZrCl₂.

40 10. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 9, en donde la relación *rac/meso* es 5:1 o mayor.

11. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 9, en donde la relación *rac/meso* es 7:1 o mayor.

12. El catalizador de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 9, en donde la relación *rac/meso* es 20:1 o mayor.

45 13. Un sistema catalítico que comprende activador y el compuesto de metaloceno de cualesquiera de los párrafos 1 a 12.

14. El sistema catalítico del párrafo 13, en donde el activador comprende alumoxano.

15. El sistema catalítico del párrafo 13, en donde el alumoxano está presente en una relación molar entre aluminio y

metal de transición del compuesto catalítico de 100:1 o mayor.

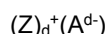
16. El sistema catalítico del párrafo 13, 14 o 15, en donde el activador comprende un activador de anión no coordinante.

17. El sistema catalítico del párrafo 13, en donde el activador está representado por la fórmula:



en donde Z es (L-H) o un ácido de Lewis reducible, L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H)⁺ es un ácido de Bronsted; A^{d-} es un anión no coordinante que tiene la carga d-; y d es un número entero de 1 a 3.

18. El sistema catalítico del párrafo 13, en donde el activador está representado por la fórmula:



10 en donde A^{d-} es un anión no coordinante que tiene la carga d-; d es un número entero de 1 a 3, y Z es un ácido de Lewis reducible representado por la fórmula: (Ar₃C⁺), donde Ar es arilo o arilo sustituido con un heteroátomo, un hidrocarbilo de C₁ a C₄₀ o un hidrocarbilo de C₁ a C₄₀ sustituido.

15 19. El sistema catalítico del párrafo 13, en donde el activador es uno o más de tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de trimetilamonio o tetrakis(pentafluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio.

20. El sistema catalítico de cualesquiera de los párrafos 13 a 19, en donde el sistema catalítico está sobre un soporte.

21. El sistema catalítico de cualesquiera de los párrafos 13 a 19, en donde el sistema catalítico está sobre un soporte de sílice.

20 22. Un proceso para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto una o más olefinas con un sistema catalítico que comprende un activador y un compuesto catalítico de cualesquiera de los párrafos 1 a 12 o un sistema catalítico como el descrito en cualesquiera de los párrafos 13-21.

23. El proceso del párrafo 22, en donde el catalizador o sistema catalítico de metalloceno está en fase de solución que produce un polímero que tiene una relación Mw/Mn desde aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,5.

25 24. El proceso del párrafo 22, en donde el catalizador o sistema catalítico de metalloceno está sobre un soporte para producir un polímero que tiene una relación Mw/Mn desde aproximadamente 2,5 a aproximadamente 15.

25. El proceso del párrafo 22, en donde el proceso ocurre a una temperatura desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 300°C, a una presión en el intervalo desde aproximadamente 0,35 MPa hasta aproximadamente 10 MPa, y en un tiempo de hasta 300 minutos.

30 26. El proceso del párrafo 25, que comprende además obtener un polímero.

27. El proceso de cualesquiera de los párrafos 22 a 26, en donde el polímero obtenido tiene un MFR de 10 dg/min o mayor y un módulo de flexión secante al 1% de 1500 MPa o más.

28. El proceso de cualesquiera de los párrafos 22 a 27, en donde no se añade hidrógeno a la polimerización.

35 29. El proceso de cualesquiera de los párrafos 22 a 28, en donde el polímero obtenido tiene un punto de fusión de 152°C o mayor.

30. El proceso de cualesquiera de los párrafos 22 a 29, en donde el polímero obtenido tiene un MFR de 10 dg/min o mayor y un módulo de flexión secante al 1% de 1500 MPa o mayor.

31. El proceso de cualesquiera de los párrafos 22 a 23, en donde el polímero obtenido tiene una Tm de 155°C o mayor y un Mw de 330.000 g/mol o más.

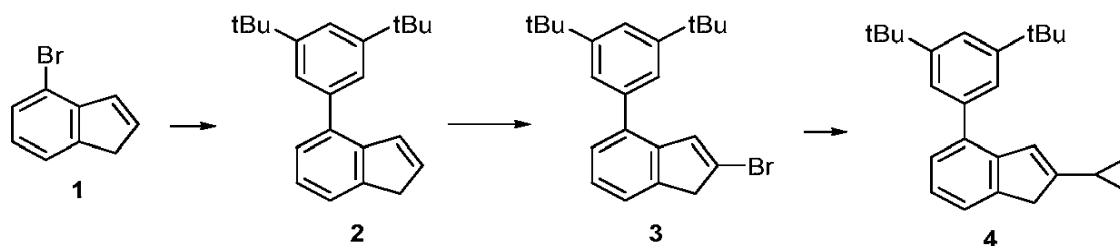
40 Parte experimental

MAO es metil-alumoxano (30 % en peso en tolueno) obtenido de Albemarle.

Ejemplos

Síntesis de indeno

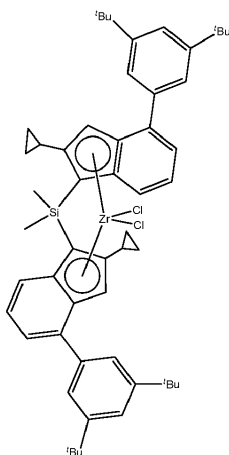
Esquema 1



4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1H-indeno (2): Se calentó durante una noche a 80°C una mezcla del compuesto 1 (60 g, 308 mmol, 1 equiv.), 2-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (126 g, 400 mmol, 1,3 equiv.), carbonato de potasio en polvo (128 g, 924 mmol, 3 equiv.) y dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (25,3 g, 31 mmol, 0,1 equiv.), 1,4-dioxano (300 mL) y agua (150 mL). La mezcla de reacción se vertió en 700 mL de agua y se extrajo con acetato de etilo (3 x 500 mL). Las capas orgánicas reunidas se lavaron con salmuera saturada (1 L), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se purificó sobre gel de sílice (1 kg) eluyendo con heptanos para dar el compuesto 2 (59 g, rendimiento 63%) en forma de un aceite amarillo claro.

2-bromo-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1H-indeno (3): Una solución fría (5°C) de compuesto 2 (49 g, 161 mmol, 1 equiv.), dimetilsulfóxido (500 mL) y agua (5 mL) se trató en una porción con N-bromosuccinimida (43 g, 241 mmol, 1,5 equiv.). El baño se retiró y la mezcla de reacción se dejó con agitación a temperatura ambiente durante una noche. La mezcla de reacción se vertió en agua (1 L) y se extrajo con acetato de etilo (2 x 500 mL). Las capas orgánicas reunidas se lavaron con salmuera saturada (1 L), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en tolueno (500 mL) y se añadió ácido p-toluensulfónico (6,2 g, 32,6 mmol, 0,2 equiv.). La mezcla se sometió a reflujo durante 20 horas mientras se eliminaba el agua con una trampa Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se concentró a presión reducida. El residuo resultante se purificó sobre gel de sílice (1 kg) eluyendo con heptanos para dar el compuesto 3 (41 g, rendimiento 66%) en forma de un sólido blanco.

2-ciclopropil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1H-indeno (4): Se trató una solución del compuesto 3 (16,1 g, 42,0 mmol, 1 equiv.) y tolueno anhidro (200 mL) con aducto de DCM y [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]diclopaladio (II) (3,43 g, 4,2 mmol, 0,1 equiv.). Después de agitar durante 10 minutos, se añadió gota a gota bromuro de ciclopropilmagnesio 0,5 M en tetrahidrofurano (420 mL, 210 mmol, 5 equiv.). La mezcla de reacción se calentó a 60°C durante una noche. La mezcla de reacción se enfrió con un baño de hielo, se acidificó con HCl 1N hasta pH 3 y se extrajo con acetato de etilo (3 x 500 mL). Las capas orgánicas reunidas se lavaron con salmuera saturada (800 mL), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida. El residuo se purificó en una columna AnaLogix (65-200 g) con carga seca, eluyendo con heptanos para dar el compuesto 4 (7,0 g, rendimiento 48%) en forma de un sólido blanco.



Síntesis a pequeña escala:

{1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de litio: Una solución de 2-ciclopropil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indeno (2,06 g, 5,98 mmol) en éter dietílico (30 mL) se pre-enfrió a -35°C durante 30 min. Se añadió nBuLi (2,5 M, 2,4 mL, 6 mmol). La solución de color naranja se agitó a temperatura ambiente durante 5 h. Todos los compuestos volátiles se evaporaron. El residuo se lavó con hexano (10 mL x 3) y se secó a vacío para dar el producto en bruto en forma de un sólido blancuzco (2 g).

Cloro(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano: Una solución de {1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de litio (0,9 g, 2,568 mmol) en éter dietílico (20 mL) se pre-enfrió a -35°C durante 20 min. Se añadió Me₂SiCl₂ (4,5 mL, 37,1 mmol) y la suspensión blanca se agitó a temperatura ambiente durante 22 h. Todos los compuestos volátiles se evaporaron. El residuo se extrajo con hexano (25 mL). El filtrado de hexano se evaporó hasta sequedad a vacío para dar cloro(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano en forma de un sólido blanco pegajoso (0,98 g).

Trifluorometanosulfonato de (2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsililo: Se añadió una solución de trifluorometanosulfonato de plata (0,585 g, 2,277 mmol) en tolueno (10 mL) a una solución de cloro(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano (0,96 g, 2,196 mmol) en tolueno (10 mL). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. El tolueno se retiró a vacío y el residuo se extrajo con hexano (20 mL). El filtrado de hexano se concentró a vacío para dar trifluorometanosulfonato de (2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsililo en forma de un sólido blanco pegajoso (0,925 g).

Bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano: Una solución pre-enfriada de {1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de litio (0,58 g, 1,655 mmol) en éter dietílico (10 mL) se añadió a una solución pre-enfriada (-35°C durante 30 min) de trifluorometanosulfonato de (2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsililo (0,9 g, 1,634 mmol) en éter dietílico (10 mL). La solución de color amarillo claro se agitó a temperatura ambiente durante una noche. Todos los compuestos volátiles se retiraron a vacío. El residuo se extrajo con hexano (25 mL). El filtrado de hexano se evaporó hasta sequedad para dar el producto en forma de un sólido blanco (1,11 g).

Dimetilsilil-bis{1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de dilutio: El producto en bruto anterior (1,07 g, 1,436 mmol) se disolvió en éter dietílico (20 mL) y se pre-enfrió a -35°C durante 15 min. Se añadió nBuLi (2,5 M, 1,2 mL, 3 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 7 h. Todos los compuestos volátiles se retiraron a vacío. El residuo se lavó con hexano (10 mL x 2) y se secó a vacío para dar el compuesto de dilutio en forma de un aducto (1,05 g) con Et₂O (0,68 eq.).

Dicloruro de dimetilsilil-bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)-zirconio: Una solución pre-enfriada (-35°C durante 20 minutos) de {dimetilsilil-bis{1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de dilutio}-[Et₂O]_{0,68} (0,4 g, 0,495 mmol) en Et₂O (5 mL) se añadió a una suspensión pre-enfriada (-35°C durante 15 min) de ZrCl₄ (0,116 g, 0,498 mmol) en Et₂O (15 mL). La suspensión de color naranja se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. La solución se evaporó hasta sequedad. El residuo se extrajo con tolueno (15 mL). El filtrado de tolueno se concentró hasta sequedad a vacío para dar el producto de metaloceno en bruto en forma de un sólido de color naranja (0,46 g, mezcla *rac/meso* 1:1). La separación por cristalización fraccionada proporciona 0,11 g (25%) del metaloceno con una relación *rac/meso* de 7,1: 1. También se obtuvo una pequeña fracción (aproximadamente 15% en moles) de un compuesto desconocido en esta fracción, (este es MTC-1). Otra fracción produce 0,145 g (32%) del metaloceno con una relación *meso/rac* de 5:1 (este es MTC-2).

Síntesis a media escala:

{1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de litio: Una solución de 2-ciclopropil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indeno (5,93 g, 17,21 mmol) en éter dietílico (40 mL) se pre-enfrió a -35°C durante 30 min. Se añadió nBuLi (2,5 M, 7 mL, 17,5 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. Todos los compuestos volátiles se evaporaron. El residuo se lavó con pentano (10 mL x 4, 40 mL x 1) y se secó a vacío para dar el producto en bruto (4,68 g).

Cloro(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano: Una solución de {1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de litio (2,38 g, 6,791 mmol) en éter dietílico (30 mL) se pre-enfrió a -35°C durante 10 min. Se añadió Me₂SiCl₂ (12,9 g, 99,95 mmol) y la suspensión blanca se agitó a temperatura ambiente durante 28 h. Todos los compuestos volátiles se evaporaron. El residuo se extrajo con pentano (40 mL). El filtrado de pentano se evaporó hasta sequedad al vacío para dar cloro(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano en forma de un sólido blanco pegajoso (1,68 g).

Trifluorometanosulfonato de (2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsililo: Una solución de cloro(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano (1,64 g, 3,752 mmol) en tolueno (10 mL) se añadió a una mezcla agitada de trifluorometanosulfonato de plata (1 g, 3,892 mmol) en tolueno (10 mL). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. El tolueno se retiró a vacío y el residuo se extrajo con pentano (40 mL). El filtrado de pentano se concentró a vacío para dar trifluorometanosulfonato de (2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsililo en bruto (1,93 g).

- 5 Bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsilano: Una solución pre-enfriada de {1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de litio (1,26 g, 3,595 mmol) en éter dietílico (20 mL) se añadió a una solución pre-enfriada (-35°C durante 30 min) de trifluorometanosulfonato de (2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)dimetilsililo (1,93 g, 3,504 mmol) en éter dietílico (10 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 23 h. Todos los compuestos volátiles se retiraron a vacío. El residuo se extrajo con pentano (40 mL). El filtrado de pentano se evaporó hasta sequedad para dar el producto en bruto (2,6 g).
- 10 Dimetilsilil-bis{1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenuro]} de dilio: Luego el producto en bruto anterior (2,54 g, 3,408 mmol) se disolvió en éter dietílico (25 mL) y se pre-enfrió a -20°C durante 1 h. Se añadió nBuLi (2,5 M, 2,8 mL, 7 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 22 h. Todos los compuestos volátiles se retiraron a vacío. El residuo se lavó con pentano (5 mL x 3) y se secó a vacío para dar el compuesto de dilio en forma de un aducto con Et₂O (2,66 g) (0,88 equiv.).
- 15 Dicloruro de dimetilsilil-bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)-zirconio: Una solución pre-enfriada de {dimetilsilil-bis{1-[2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenuro]} de dilio}-[Et₂O]_{0,88} (2,64 g, 3,211 mmol) en Et₂O (15 mL) se añadió a ZrCl₄ (0,5 g, 3,218 mmol) pre-enfriado en Et₂O (20 mL). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 20 h. La mezcla se evaporó hasta sequedad. El residuo se extrajo con pentano (15 mL una vez, 5 mL una vez) (Fracción 1). El residuo se extrajo luego con tolueno (15 mL) (Fracción 2).
- 20 Fracción 1: El filtrado de pentano se concentró hasta sequedad a vacío para dar el metaloceno en bruto. La cristalización del producto en bruto en pentano (20 mL) a -15°C produce el metaloceno con una relación *rac/meso* de 7:1 (0,79 g, 27%). La separación adicional por cristalización fraccionada produce dicloruro de *rac*-dimetilsilil-bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)-zirconio en forma de un sólido amarillo (0,15 g, 5,2%) con una relación *rac/meso* mayor que 20:1. (MTC-3; esta fracción se usó para la síntesis del catalizador sobre soporte a continuación).
- 25 Fracción 2: El filtrado de tolueno se concentró hasta sequedad para dar 0,74 g (25%) de metalocenos con una relación *rac/meso* de 1:28. Un lavado adicional de 0,5 g de este material con pentano produce 0,4 g de metaloceno con una relación *rac/meso* de 1:56.
- RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆, 23°C): *rac*: δ 7,95 (m, 4H), 7,62 (m, 2H), 7,49 (m, 4H), 6,98 (s, 2H), 6,90 (m, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,42 (s, 36H), 0,99 (s, 6H, SiMe₂), 0,86 (m, 2H), 0,66 (m, 2H), 0,50 (m, 2H), 0,13 (m, 2H). *meso*: 7,92 (m, 4H), 7,61 (m, 2H), 7,59-7,27 (m, 4H), 6,86-6,82 (m, 4H), 1,91 (m, 2H), 1,44 (s, 36H), 1,27 (m, 2H), 1,09 (s, 3H, SiMe), 0,91 (s, 3H, SiMe), 0,68 (m, 2H), 0,61 (m, 2H), 0,13 (m, 2H).
- 30 Síntesis a gran escala:
- 4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indeno: Una solución de 2-bromo-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno (102,5 g, 267,6 mmol) y dicloruro de [1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno]trifenilfosfina-níquel (II) (2,726 g, 3,89 mmol) se trató con una solución de bromuro de ciclopropilmagnesio (0,5 M en THF, 600 mL, 300,0 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos y a 60°C durante 3 horas. Luego, la reacción se detuvo con NH₄Cl saturado y se extrajo con Et₂O (250 mL x 2), las fases orgánicas reunidas se lavaron con agua (300 mL) y salmuera (200 mL) y luego se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de desarrollo rápido (Al₂O₃, eluyente: hexano/Et₂O = 10:1) para producir un sólido blancuzco como producto (82,0 g, 93%).
- 35 {1-[4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenuro]} de litio: Una solución de 7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indeno (43,0 g, 125,0 mmol) en éter dietílico (500 mL) se pre-enfrió a -35°C durante 0,5 h. Se añadió nBuLi (2,5 M, 53,0 mL, 131,2 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Todos los compuestos volátiles se evaporaron. El residuo se lavó con pentano (100 mL) y se secó a vacío para dar el producto en bruto (44,2 g).
- 40 Clorodimetil[4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenil]silano: Una solución del producto en bruto anterior (44,2 g, 125,0 mmol) en éter dietílico (700 mL) se pre-enfrió a -35°C durante 30 min. Se añadió Me₂SiCl₂ (112,0 g, 875 mmol) y la suspensión blanca se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Todos los compuestos volátiles se evaporaron. El residuo se extrajo con pentano (500 mL) y el filtrado se concentró hasta sequedad a vacío para dar el producto (55,1 g).
- 45 Trifluorometanosulfonato de dimetilsilil[4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenilo]: Una solución de clorodimetil[4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenil]silano (55,1 g, 125,0 mmol) en tolueno (500 mL) se trató con trifluorometanosulfonato de plata (33,6 g, 131,0 mmol) con agitación. La suspensión blanca se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El tolueno se retiró a vacío y el residuo se extrajo con hexano (500 mL). El filtrado se concentró a vacío para dar el producto (63,1 g).
- 50 Bis(4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenil)dimetilsilano: Una solución pre-enfriada de trifluorometanosulfonato de dimetilsilil[4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-1*H*-inden-1-ilo] (60,0 g, 10,2 mmol) en éter dietílico (400 mL) se añadió a una mezcla pre-enfriada de {1-[4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenuro]} de litio (35,5 g, 10,2 mmol) en éter dietílico (400 mL). La solución se agitó a temperatura ambiente durante una noche. El éter dietílico se evaporó. El residuo se sometió a cromatografía de desarrollo rápido (gel de sílice, eluyente: hexano/Et₂O = 100:5) para dar el producto en bruto en forma de una espuma incolora (55,0 g).
- 55

Dimetilsililbis-(4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenuro) de dilitio: Se añadió nBuLi (2,5 M, 61,3 mL, 153,3 mmol) a una solución pre-enfriada del producto anterior (54,5 g, 74,0 mmol) en éter dietílico (35 mL) y tolueno (350 mL). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. Todos los compuestos volátiles se retiraron a vacío. El residuo se lavó con pentano (100 mL) y se secó a vacío para dar el compuesto de dilitio (56,1 g).

- 5 Dicloruro de dimetilsilil-bis(4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenil)-zirconio: Una solución pre-enfriada del dimetilsililbis-(4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenuro) de dilitio anterior (56,1 g, 74,0 mmol) en tolueno (500 mL) se trató con ZrCl₄ (17,02 g, 74,0 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una noche. La solución se evaporó hasta sequedad. El residuo se extrajo con pentano (500 mL) y luego se extrajo con diclorometano (300 mL). Los filtrados se evaporaron hasta sequedad para obtener el metaloceno en bruto (50 g, *rac/meso* = 1:0,89). La mezcla se recrystalizó en hexano/tolueno caliente para proporcionar 15,21 g (33%) del meso-metaloceno correspondiente (*meso/rac* > 50:1). Los filtrados reunidos se concentraron hasta sequedad. El residuo se recrystalizó en pentano/diclorometano caliente para producir 13,933 g (20%) de dicloruro de bis(4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-ciclopropil-indenil)-zirconio con una relación *rac/meso* > 100:1.

Dicloruro de *rac*-dimetilsilil-bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)zirconio sobre soporte (Catalizador D)

- 15 En un vial de 20 mL se agitó dicloruro de *rac*-dimetilsilil-bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)-zirconio (25,2 mg, 0,0278 mmol) [MTC-3] junto con MAO (30 % en peso en tolueno, 0,2345 g de solución) junto con otros 2 mL de tolueno durante 1 h. En un matraz *Celstir* pequeño a 130°C, se puso en suspensión sílice calcinada previamente tratada con MAO (SMAO a 130°C) (0,6954 g) en 20 mL de tolueno. El matraz *Celstir* se enfrió durante 1 minuto en frigorífico (-35 °C) antes de que se añadiera a la suspensión la solución de catalizador. La suspensión se agitó durante 1 h mientras pasaba 1 minuto de cada 10 minutos en frigorífico. La suspensión se calentó luego hasta 40°C y se agitó durante 2 h. La suspensión se filtró usando una frita de vidrio fino, y luego se volvió a poner en suspensión en 20 mL de tolueno y se agitó durante 30 minutos adicionales a 60°C. La suspensión se filtró de nuevo y luego se volvió a poner en suspensión en 20 mL de tolueno y se agitó durante 30 minutos adicionales a 60°C. La suspensión se filtró y luego se volvió a poner en suspensión en 20 mL de tolueno y se agitó durante 30 min adicionales a 60°C y luego se filtró por última vez. El matraz *Celstir* se lavó con 20 mL de tolueno y el sólido se secó a vacío. Se recogieron 0,619 g de sólido rosa. El SMAO se prepara típicamente de la siguiente manera: Sílice Davison 948 (20,8606 g, calcinada a 130°C) se puso en suspensión en 121 mL de tolueno y se enfrió en frigorífico (-35°C). Se añadió lentamente MAO (50,5542 g de una solución al 30% en peso en tolueno) en 3 partes con la suspensión de sílice devuelta al frigorífico durante unos pocos minutos (aproximadamente 2 minutos) entre adiciones. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, se filtró con un filtro de frita de vidrio fino, se volvió a poner en suspensión en 80 mL de tolueno durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se filtró nuevamente. El sólido se volvió a poner en suspensión en 80 mL de tolueno a 80°C durante 30 minutos y luego se filtró. El sólido se volvió a poner en suspensión en 80 mL de tolueno a 80°C durante 30 minutos y luego se filtró por última vez. El matraz *Celstir* y el sólido se lavaron con 40 mL de tolueno. El sólido se lavó luego con pentano y se secó a vacío durante 24 h. Se recogieron 28,9406 g de un polvo blanco que fluía libremente.

- Rac*-[(2,2'-bifenilsilileno)-bis(2-isopropil-4-(3,5-di-*t*-butil)fenilindenil)]dimetil-zirconio sobre soporte (Catalizador E): En un vial de 20 mL se agitó el metaloceno (41,3 mg, 0,0417 mmol) junto con MAO (30% en peso en tolueno, 0,4048 g de solución) junto con otros 2 mL de tolueno durante 1 h. En un matraz *Celstir* pequeño se puso en suspensión sílice calcinada a 130°C pretratada con MAO (SMAO a 130°C), (1,0470 g) en 20 mL de tolueno. La solución de catalizador se añadió a la suspensión y se agitó durante 1 h. La suspensión se colocó en frigorífico cada pocos minutos. La suspensión se calentó luego hasta 40°C y se agitó durante 2 h. La suspensión se filtró luego, se volvió a poner en suspensión en 20 mL de tolueno y se agitó durante 30 minutos adicionales a 60°C. La suspensión se filtró luego, se volvió a poner en suspensión en 20 mL de tolueno y se agitó durante 30 minutos adicionales a 60°C. La suspensión se filtró luego, se volvió a poner en suspensión en 20 mL de tolueno y se agitó durante 30 min adicionales a 60°C y luego se filtró por última vez. El matraz *Celstir* se lavó con 20 mL de tolueno. El sólido se lavó con pentano y se secó a vacío durante una noche. Se recogieron 0,9790 g de sólido rosa.

Método general para la polimerización en solución a pequeña escala

- A menos que se indique lo contrario, las homopolimerizaciones de propileno y las copolimerizaciones de etileno-propileno (si las hay) se llevan a cabo en un reactor de presión paralelo, como se describe en general en las patentes US 6.306.658; US 6.455.316; US 6.489.168; la solicitud de patente WO 00/09255; y en Murphy et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, pp. 4306-4317, cada una de las cuales se incorpora completamente en la presente memoria como referencia para fines de EE.UU. Si bien las cantidades, temperaturas, disolventes, reaccionantes, relaciones de reaccionantes, presiones y otras variables específicas pueden haber cambiado de una operación de polimerización a la siguiente a continuación se describe una polimerización típica realizada en un reactor de presión paralelo.

- Polimerización de propileno con metaloceno: En cada recipiente de reacción de un reactor que contenía 48 recipientes de reacción individuales se acoplaron vial de vidrio previamente pesada y una paleta de agitación desechable. Luego se cerró el reactor y se introdujo propileno en cada recipiente en forma de líquido procedente de gas condensado (típicamente 1 mL) (como se muestra en los ejemplos 1-9 en la Tabla 1) o de gas (como se muestra en los ejemplos 1-29 en la Tabla 2). Luego se añadió disolvente (típicamente isohexano) para llevar el volumen de

reacción total, incluyendo las adiciones posteriores, hasta 5 mL y los recipientes del reactor se calentaron hasta su temperatura establecida (generalmente entre 50°C y 110°C).

El contenido de los recipientes se agitó a 800 rpm. Luego se inyectó en el recipiente de reacción una solución de activador (típicamente 100-1000 equivalentes molares de metil-alumoxano (MAO) en tolueno) junto con 500 microlitros de tolueno, seguido de una solución en tolueno de catalizador (típicamente 0,50 mM en tolueno, generalmente 20-40 nanomoles de catalizador) y otra parte alícuota de tolueno (500 microlitros). La equivalencia se determina en función de los equivalentes en moles con respecto a los moles del metal de transición en el complejo catalítico.

La reacción se dejó continuar hasta que una cantidad predeterminada de presión fue absorbida por la reacción. Alternativamente, se puede permitir que la reacción continúe durante un tiempo determinado. En este punto, la reacción se detuvo presurizando el recipiente con aire comprimido. Después de la reacción de polimerización, se retiró el vial de vidrio que contenía el producto polimérico de la celda de presión y de la cabina de manipulación con guantes con atmósfera inerte, y los componentes volátiles se retiraron utilizando una centrífuga Genevac HT-12 y un evaporador de vacío Genevac VC3000D que operan a temperatura elevada y presión reducida. El vial se pesó luego para determinar el rendimiento del producto polimérico. El polímero resultante se analizó por "Rapid GPC" (véase más adelante) para determinar el peso molecular y por DSC (véase más adelante) para determinar el punto de fusión.

Copolimerización de etileno y propileno con catalizador sobre soporte:

En cada recipiente de reacción del reactor, que contiene 48 recipientes de reacción individuales, se acoplaron un vial de vidrio previamente pesado y una paleta de agitación desechable. Luego se cerró el reactor y se introdujo propileno gaseoso en cada recipiente para purgar el nitrógeno del sistema. Si alguno de los módulos recibió hidrógeno, se añadió durante el proceso de purga. El disolvente (típicamente isohexano) se añadió a continuación de acuerdo con el volumen de reacción total establecido, incluyendo las siguientes adiciones, hasta generalmente 5 mL. En este momento, se añadieron agente eliminador y/o co-catalizador y/o un agente de transferencia de cadenas, tal como tri-n-octilaluminio en tolueno (típicamente 100-1000 nmol). El contenido de los recipientes se agitó a 800 rpm. El propileno se añadió en ese momento en forma de gas a una presión establecida. Luego, los recipientes del reactor se calentaron hasta su temperatura de operación establecida (generalmente entre 50°C y 110°C). El etileno se añadió en forma de un comonomero y en forma de gas a una presión predeterminada [(típicamente de 68,9 a 689,5 kPa (10 a 100 psi)] por encima de la presión del propileno, mientras que los recipientes del reactor se calentaron a una temperatura de operación establecida.

Los catalizadores en suspensión se agitaron con vórtice para poner en suspensión las partículas de catalizador en solución. El tolueno tampón (típicamente 100 microlitros), la solución en tolueno del catalizador (concentración típicamente de 3 mg/ mL) y otra parte alícuota de tolueno (500 microlitros) se inyectaron en los reactores.

A continuación, se dejó que la reacción continuara hasta que una cantidad predeterminada de presión fuera absorbida por la reacción. Alternativamente, la reacción se dejó continuar durante un tiempo determinado. En ese momento, la reacción se detuvo presurizando el recipiente con aire comprimido. Después de la reacción de polimerización, el vial de vidrio que contenía el producto polimérico y el disolvente se retiró de la celda de presión y de la cabina de manipulación con guantes con atmósfera inerte, y los componentes volátiles se retiraron utilizando una centrífuga Genevac HT-12 y un evaporador de vacío Genevac VC3000D que operaban a temperatura elevada y presión reducida. Luego se pesó el vial para determinar el rendimiento del producto polimérico. El polímero resultante se analizó por "Rapid GPC" de desarrollo rápido (véase más adelante) para determinar el peso molecular y por DSC (véase más adelante) para determinar el punto de fusión.

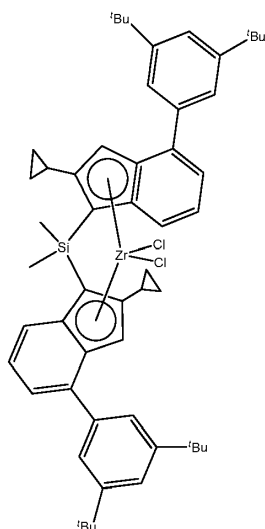
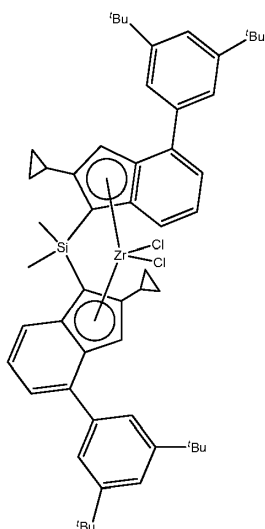
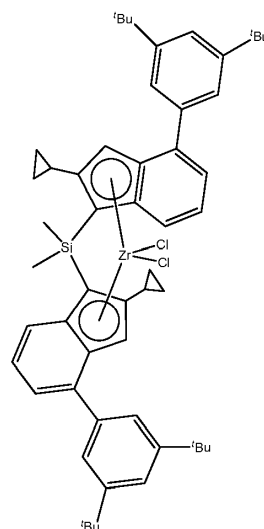
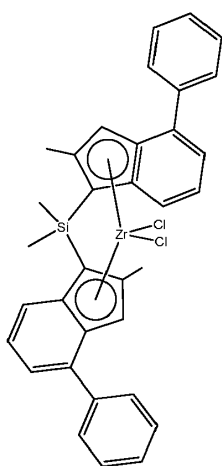
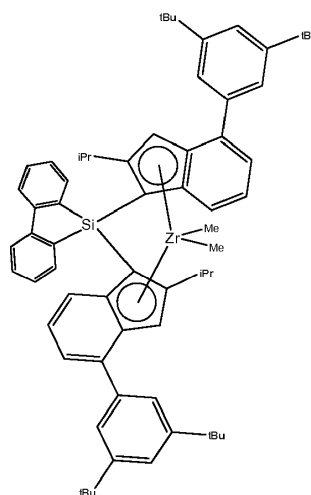
Para determinar diversos valores relacionados con el peso molecular por GPC, se realizó una cromatografía de exclusión por tamaños a alta temperatura utilizando un sistema "Rapid GPC" automático como se describe en general en las patentes US 6.491.816; US 6.491.823; US 6.475.391; US 6.461.515; US 6.436.292; US 6.406.632; US 6.175.409; US 6.454.947; US 6.260.407; y US 6.294.388; cada una de las cuales se incorpora completamente en la presente memoria como referencia para fines de Estados Unidos. Este aparato tenía una serie de tres columnas lineales de 30 cm x 7,5 mm, cada una de las cuales contenía 10 µm de PLgel Mix B. El sistema de GPC se calibró utilizando patrones de poliestireno que variaban entre 580 y 3.390.000 g/mol. El sistema se hizo funcionar a un caudal de eluyente de 2,0 mL/ minuto y una temperatura del horno de 165°C. Se utilizó 1,2,4-triclorobenceno como eluyente. Las muestras de polímero se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno a una concentración de 0,1 a 0,9 mg/mL. Se inyectaron en el sistema 250 µL de una solución de polímero. La concentración del polímero en el eluyente se controló utilizando un detector de dispersión de luz por evaporación (para los ejemplos 1-9 en la Tabla 1) o el detector *Polymer Char IR4* (para los ejemplos 1-29 en la Tabla 2 y los ejemplos en la Tabla 3). Los pesos moleculares presentados se calcularon respecto a patrones de poliestireno lineal y no se corrigieron.

Las mediciones por calorimetría diferencial de barrido (DSC) – Método 1 se realizaron en un instrumento TA-Q200 para determinar el punto de fusión de los polímeros. Las muestras se precalentaron a 220°C durante 15 minutos y luego se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente durante una noche. Las muestras se calentaron luego a 220°C a una velocidad de 100°C/minuto y luego se enfriaron a una velocidad de 50°C/min. Los puntos de fusión se

recogieron durante el período de calentamiento.

La cantidad de etileno incorporado en los polímeros (% en peso) se determinó por espectroscopia FT-IR rápida en un aparato Bruker Vertex 70 IR en modo de reflexión. Las muestras se prepararon en un formato de película delgada por técnicas de deposición por evaporación. El porcentaje en peso de etileno se obtuvo a partir de la relación de alturas de los picos a 729,8 y 1157,9 cm^{-1} . Este método se calibró utilizando un conjunto de copolímeros de etileno/propileno con un intervalo de contenido en % en peso de etileno conocido.

5

MTC-1 (*rac/meso* = 7.1/1)MTC-2 (*rac/meso* = 1/5)MTC-3 (*rac/meso* > 20:1)MTC-A (*rac/meso* > 20:1)MTC-B (*rac/meso* > 20:1)

10

Tabla 1. Polimerización de propileno en solución a pequeña escala usando MTC-1, MTC-2 o MTC-A con MAO a 70°C, usando 0,0025 μmol de catalizador y 500 equivalentes molares de MAO. Condiciones: Disolvente isohexano, propileno (en forma de un líquido de gas condensado) añadido = 1 mL, volumen total = 5 mL.

Ej, N°	MTC	T_m (°C)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	Tiempo de extinción (s)	Rendimiento (g)	Actividad (g/mmól·h)
1	MTC-1	159,1	219	368	1,7	181	0,1245	99.050
2	MTC-1	158,7	241	383	1,6	187	0,1369	105.420
3	MTC-1	157,5	247	386	1,6	185	0,1347	104.848

Ej, N°	MTC	T _m (°C)	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	Mw/Mn	Tiempo de extinción (s)	Rendimiento (g)	Actividad (g/mmol·h)
4	MTC-2	153,7	89	347	3,9	336	0,082	35.143
5	MTC-2	154,3	95	368	3,9	384	0,076	28.500
6	MTC-2	154,4	86	365	4,3	349	0,076	31.358
7	MTC-A	155,5	193	309	1,6	90	0,1853	296.480
8	MTC-A	156,0	183	309	1,7	104	0,2134	295.477
9	MTC-A	155,8	237	367	1,5	92	0,1627	254.661

Tabla 2. Polimerización de propileno en solución a pequeña escala usando 0,025 μmol de catalizadores y 500 equivalentes molares de MAO. Condiciones: Disolvente isohexano, volumen total = 5 mL. (El propileno se introdujo en cada recipiente en forma de gas)

Ej. N°	Catalizador	T _p (°C)	Propileno (mmol)	T _m (°C)	M _w (kg/mol)	Mw/Mn	Tiempo de extinción (s)	Rendimiento (g)	Actividad (g/mmol·h)
1	MTC-3	50	4,777	161,4	703	1,7	181	0,1222	97220
2	MTC-3	50	4,777	161,5	785	1,8	169	0,1043	88871
3	MTC-3	50	9,553	159,2	501	2,6	164	0,2888	253580
4	MTC-3	50	9,553	161,0	583	2,2	168	0,1849	158486
5	MTC-3	50	9,553	160,2	698	2,0	180	0,1908	152640
6	MTC-3	50	19,106	158,1	514	3,1	110	0,3809	498633
7	MTC-3	50	19,106	159,2	576	2,4	134	0,3762	404275
8	MTC-3	50	19,106	158,5	630	3,2	169	0,3856	328559
9	MTC-3	70	4,777	157,6	303	1,8	127	0,0983	111458
10	MTC-3	70	4,777	157,6	301	2,0	141	0,0958	97838
11	MTC-3	70	4,777	158,1	330	1,8	150	0,0979	93984
12	MTC-3	70	9,553	158,2	389	1,7	116	0,1482	183972
13	MTC-3	70	9,553	157,9	309	1,9	112	0,1860	239143
14	MTC-3	70	9,553	158,0	381	1,8	117	0,1635	201231
15	MTC-3	70	19,106	157,9	286	2,3	80	0,2792	502560
16	MTC-3	70	19,106	156,4	276	2,3	88	0,2728	446400
17	MTC-3	70	19,106	156,7	310	2,3	99	0,2475	360000
18	MTC-A	50	4,777	157,2	805	1,8	111	0,129	167351
19	MTC-A	50	4,777	157,2	873	1,9	158	0,121	110278
20	MTC-A	50	9,553	157,4	731	2,6	134	0,265	284776
21	MTC-A	50	9,553	156,6	860	2,1	159	0,229	207396

Ej. N°	Catalizador	T _p (°C)	Propileno (mmol)	T _m (°C)	M _w (kg/mol)	Mw/Mn	Tiempo de extinción (s)	Rendimiento (g)	Actividad (g/mmol·h)
22	MTC-A	50	19,106	155,4	781	3,5	88	0,354	579273
23	MTC-A	50	19,106	155,7	1004	2,4	100	0,295	424800
24	MTC-A	70	4,777	155,4	309	1,8	88	0,101	165273
25	MTC-A	70	4,777	155,6	344	1,9	144	0,098	98000
26	MTC-A	70	9,553	155,6	453	1,9	91	0,159	251604
27	MTC-A	70	9,553	155,7	430	1,9	99	0,166	241455
28	MTC-A	70	19,106	153,6	330	2,9	80	0,316	568800
29	MTC-A	70	19,106	154,4	369	2,4	102	0,281	396706
30	MTC-B	70	9,553	157,1	366	1,8	570	0,0509	12859

Tabla 3: Copolimerización de etileno y propileno a pequeña escala usando catalizadores sobre soporte. Condiciones: Disolvente isohexano, propileno (introducido en cada recipiente en forma de gas) añadido = 9,553 mmol, volumen total = 5 mL.

	TNOAL (μmol)	C2 (μmol)	Tiempo de extinción (s)	Rend ^o (mg)	g de polímero/g de cat.sop.h	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	C2 % en peso
Catalizador D	0,4	1,426	518	133	2370	85	2,1	14,5
		2,852	327	136,4	3850	95	1,9	20,2
		4,278	255	113,2	4098	92	2,1	23,3
		5,703	192	150,6	7240	122	2,0	32,9
		1,426	888	119,6	1243	101	1,9	13
		2,852	354	134,6	3510	93	2,0	23,3
		4,278	207	122,7	5472	99	2,3	26,9
		5,703	174	153,4	8138	120	1,7	36,8
Catalizador E	0,4	1,426	2701	33,6	115	391	2,0	16,3
		2,852	2703	41,9	143	473	2,1	21,6
		4,278	2700	46,6	159	651	1,9	35,8
		5,703	2702	45,2	154	934	1,9	39,7
		1,426	2700	25,1	86	448	1,8	16
		2,852	2703	23,5	80	581	1,7	27
		4,278	2704	26,4	90	732	1,8	32,8
		5,703	2700	38,5	132	978	2,0	30,7
Catalizador D	4	1,426	783	118,5	1397	70	2,5	12,1
		4,278	267	139,1	4809	76	2,1	26,2
		5,703	187	148,8	7345	87	2,6	35,0

	TNOAL (μmol)	C2 (μmol)	Tiempo de extinción (s)	Rendit° (mg)	g de polímero/g de cat.sop.h	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	C2 % en peso
		7,842	116	223,2	17761	139	2,1	51,1
		1,426	741	121,9	1519	81	2,4	13,1
		4,278	269	139	4770	70	2,3	32,5
		5,703	195	169,8	8038	91	2,5	34,4
		7,842	134	208,8	14383	128	2,3	45,7

Método general para la polimerización de propileno en reactor usando catalizador sobre soporte de sílice

El Catalizador D sobre soporte (aproximadamente 0,6 g) se puso en suspensión en aceite HYDROBRITE™ seco para producir una suspensión que contenía 5% en peso de catalizador sobre soporte. El catalizador sobre soporte se añadió al reactor en forma de una suspensión en aceite. La suspensión de catalizador que contenía ciertas cantidades de catalizadores (véase la Tabla 4) se inyectó usando 250 mL de propileno en un reactor de autoclave de 2 L que contenía propileno (1000 mL) (propileno total 1250 mL), H₂ (proporcionado desde un recipiente de 183 mL a la presión indicada en la Tabla) y tri-*n*-octilaluminio, 1,0 mL de una solución de hexano al 4,76% en volumen, a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente, la temperatura del reactor se elevó hasta 70°C y la polimerización se llevó a cabo durante un período de tiempo asignado típicamente de 40 o 50 minutos. Después del tiempo asignado, el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente y se ventiló.

Cromatografía de permeación en gel-DRI (GPC-DRI)

Los Mw, Mn y la relación Mw/Mn se determinaron usando un cromatógrafo de permeación en gel a alta temperatura (Polymer Laboratories), equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI). Se utilizaron tres columnas PLgel 10 μm Mixed-B de Polymer Laboratories. El caudal nominal fue 1,0 mL/min, y el volumen de inyección nominal fu 300 μL . Los diversos conductos de transferencia, columnas y el refractómetro diferencial (el detector DRI) estaban dentro de un horno mantenido a 160°C. El disolvente para el experimento se preparó disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de calidad reactivo de Aldrich. La mezcla de TCB se filtró luego a través de un filtro de teflón de 0,1 μm . Luego, el TCB se desgasificó con un desgasificador en línea antes de entrar en el aparato de GPC. Las soluciones de polímero se prepararon colocando polímero seco en viales de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, luego calentando la mezcla a 160°C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se midieron gravimétricamente. La concentración de inyección fue desde 0,5 hasta 2,0 mg/mL, usándose concentraciones inferiores para muestras de mayores pesos moleculares. Antes de analizar cada muestra, se purgó el detector DRI. El caudal en el aparato se aumentó luego hasta 1,0 mL/minuto, y se dejó que el DRI se estabilizara durante 8 horas antes de inyectar la primera muestra. El peso molecular se determinó combinando la relación de calibración universal con la calibración de la columna que se realizó con una serie de patrones de poliestireno (PS) monodispersados. El MW se calcula en cada volumen de elución por la siguiente ecuación.

$$\log M_x = \frac{\log(K_x / K_{PS})}{a_x + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_x + 1} \log M_{PS}$$

donde las variables que tienen el subíndice "X" representan la muestra de ensayo, mientras las que tienen el subíndice "PS" representan el poliestireno (PS.) En este método, $a_{PS} = 0,67$ y $K_{PS} = 0,000175$ mientras que a_x y K_x se obtuvieron de la bibliografía publicada. Específicamente, $a/K = 0,695/0,000579$ para el PE y $0,705/0,0002288$ para el PP.

La concentración, c , en cada punto del cromatograma se calculó a partir de la señal del DRI, restada la línea base, I_{DRI} , usando la siguiente ecuación:

$$c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

donde K_{DRI} es una constante determinada calibrando el DRI, y (dn/dc) es el aumento del índice de refracción para el sistema. Específicamente, $dn/dc = 0,109$ tanto para el PE como para el PP.

La recuperación de masa se calculó a partir de la relación entre el área integrada de la cromatografía de concentración sobre el volumen de elución y la masa de inyección que era igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del circuito de inyección.

Todos los pesos moleculares se expresaron en g/mol a menos que se indicara otra cosa. En caso de conflicto entre el procedimiento GPC-DRI y el "Rapid GPC", se utilizará el procedimiento GPC-DRI inmediatamente anterior.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC) – Método 2

- 5 La temperatura máxima de cristalización máxima (T_c) y la temperatura de fusión máxima (T_m) se midieron por calorimetría de barrido diferencial usando una unidad DSCQ200. La muestra se equilibró primero a 25°C y posteriormente se calentó hasta 220°C utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min (primer calentamiento). La muestra se mantuvo a 220°C durante 3 min. La muestra se enfrió posteriormente hasta -100°C con una velocidad de enfriamiento constante de 10°C/min (primer enfriamiento). La muestra se equilibró a -100°C antes de ser calentada hasta 220°C a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min (segundo calentamiento). El pico exotérmico de cristalización (primer enfriamiento) se analizó utilizando el programa informático *TA Universal Analysis* y se determinó la velocidad de enfriamiento correspondiente a 10°C/min. El pico endotérmico de fusión (segundo calentamiento) también se analizó utilizando el programa informático *TA Universal Analysis* y se determinó la temperatura de fusión máxima (T_m) correspondiente a la velocidad de calentamiento 10°C/min. En caso de conflicto entre el Método 1 de DSC y el Método 2 de DSC, se utilizará el Método 2 de DSC.

15 Índice de flujo de fusión (MFR)

El MFR se midió por la norma ASTM D1238, condición L, a 230°C y carga de 2,16 kg usando un indexador de fusión.

Módulo de flexión secante al 1 %

- 20 El módulo de flexión secante al 1% se mide utilizando una barra ISO 37-Tipo 3, con una velocidad de la cruceta de 1,0 mm/min y una separación del soporte de 30,0 mm utilizando una máquina Instron de acuerdo con la norma ASTM D 790 (A, 1,0 mm/min).

Tabla 4. Polimerización de propileno usando dicloruro de *rac*-dimetilsilil-bis(2-ciclopropil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-indenil)-zirconio sobre un soporte de sílice (70°C)

Cantidad de catalizador (mg)	Tiempo de operación (a 70°C) (min)	Presión de H ₂ en kPa (psi)	Rend ^{to} (g)	Actividad (g de polímero/g de cat)	T_m (°C)	MFR (dg/min)	Módulo secante al 1% (MPa)	M_w (kg/mol)	Mw/Mn
61	40	0	46,29	759	154,4	2,5	1576	351	3,4
60	50	96,5 (14)	205,7	3428	154,1	181	1202	116	3,7
60	50	48,3 (7)	169,4	2823	153,8	42	1255	167	3,6
61	50	62,1 (9)	180,5	2959	153,8	63	1327	149	3,2

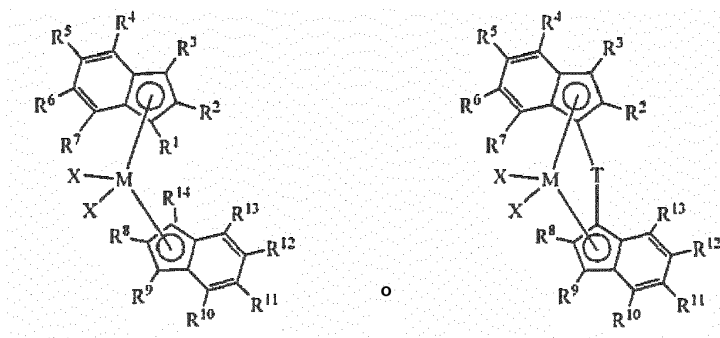
- 25 La polimerización en fase de solución (Tablas 1 y 2) proporcionó una relación Mw/Mn más estrecha, mientras que la polimerización con catalizador sobre soporte (Tabla 3) proporcionó una relación Mw/Mn más amplia.

Los compuestos catalíticos preferidos se trataron para aislar las formas *rac* de mayor pureza del catalizador por cristalización y para eliminar la forma *meso*.

- 30 Como se desprende de la descripción general anterior y las realizaciones específicas, aunque se han ilustrado y descrito formas de la invención, se pueden realizar diversas modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, no se pretende que la invención esté limitada por ello. Del mismo modo, el término "que comprende" se considera sinónimo del término "que incluye" para los fines de la legislación australiana. Del mismo modo, cada vez que una composición, un elemento o un grupo de elementos va precedido de la frase transicional "que comprende", se entiende que los inventores también consideran la misma composición o grupo de elementos con frases transicionales que "consiste esencialmente en", "que consiste en", "seleccionado del grupo que consiste en" o "es" antes de la recitación de la composición, elemento o elementos y viceversa.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto catalítico de metaloceno representado por la fórmula:



en donde,

5 cada uno de los anillos de indenilo está sustituido con sustituyentes idénticos en posiciones idénticas;

R^4 y R^{10} son grupos fenilo sustituidos en las posiciones 3' y 5' con un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ;

R^2 y R^8 son grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo;

M es un metal de transición del grupo 2, 3 o 4;

10 T es un grupo de puente representado por la fórmula, $(R^*_2G)_g$, donde cada G es Si o Ge, g es 1 o 2, y cada R^* es, independientemente, hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo de C_1 a C_{20} o un hidrocarbilo de C_1 a C_{20} sustituido, y dos o más R^* pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillos aromáticos, cíclicos saturados o parcialmente saturados o fusionados;

cada X es un grupo aniónico lábil; y

15 cada R^1 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , y R^{14} es, independientemente, hidrógeno, o sustituyentes hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, sililcarbilo, sililcarbilo sustituido, germilcarbilo o germilcarbilo sustituido.

2. El catalizador de metaloceno de la reivindicación 1, en donde R^2 y R^8 son grupos ciclopropilo.

3. El catalizador de metaloceno de la reivindicación 1, en donde el catalizador es uno o más de:

20 dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-butilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-butilfenil)indenil)-HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-isopropilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-isopropilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-metilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-metilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-hexilfenil)indenil)HfCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-t-hexilfenil)indenil)ZrCl₂, dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-n-butilfenil)indenil)HfCl₂, y/o dimetilsililbis(2-ciclopropil,4-(3',5'-di-n-butilfenil)indenil)ZrCl₂.

25 4. El catalizador de metaloceno de la reivindicación 1, en donde la relación *rac/meso* es 5:1 o mayor.

5. El catalizador de metaloceno de la reivindicación 1, en donde la relación *rac/meso* es 90:1 o mayor.

6. El catalizador de metaloceno de la reivindicación 1, en donde R^4 y R^{10} son grupos fenilo sustituidos en las posiciones 3' y 5' con t-butilo, sec-butilo, n-butilo, i-propilo o n-propilo.

30 7. Un sistema catalítico que comprende un activador y el compuesto catalítico de metaloceno de cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El sistema catalítico de la reivindicación 7, en donde R^4 y R^{10} están sustituidos en las posiciones 3' y 5' de los anillos de fenilo con un grupo alquilo de C_1 a C_{10} ; M es Hf y/o Zr; cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros, amidas, alcóxidos, sulfuros, fosfuros, haluros, dienos, aminas, fosfinas, éteres y una de sus combinaciones, (dos de los X pueden formar una parte de un anillo o sistema de anillos fusionado); T está representado por la fórmula R^a_2J , donde J es C, Si o Ge, y cada R^a es, independientemente, hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo de C_1 a C_{20} o un hidrocarbilo de C_1 a C_{20} sustituido, y dos R^a pueden formar una estructura cíclica que incluye un sistema de anillos aromáticos, cíclicos saturados o parcialmente saturados o fusionados.

9. El sistema catalítico de la reivindicación 7, en donde el activador comprende un alumoxano y/o un anión no

coordinante.

10. El sistema catalítico de la reivindicación 7 o 9, en donde el sistema catalítico está sobre soporte, preferiblemente sobre sílice.
- 5 11. Un proceso para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto una o más olefinas con el sistema catalítico de cualesquiera de las reivindicaciones 7 a 10.
12. El proceso de la reivindicación 11, en donde la polimerización ocurre en fase de solución y el proceso produce un polímero que tiene una relación Mw/Mn de 1,7 a 2,5.
13. El proceso de la reivindicación 11, en donde el catalizador o sistema catalítico de metalloceno está sobre un soporte y el proceso produce un polímero que tiene una relación Mw/Mn de 2,5 a 15.
- 10 14. El proceso de la reivindicación 11, en donde el polímero obtenido tiene un MFR de 10 dg/min o mayor y un módulo de flexión secante al 1% de 1500 MPa o mayor, y una Tm de 152°C o mayor.
15. El proceso de la reivindicación 11, en donde no se añade hidrógeno a la polimerización.

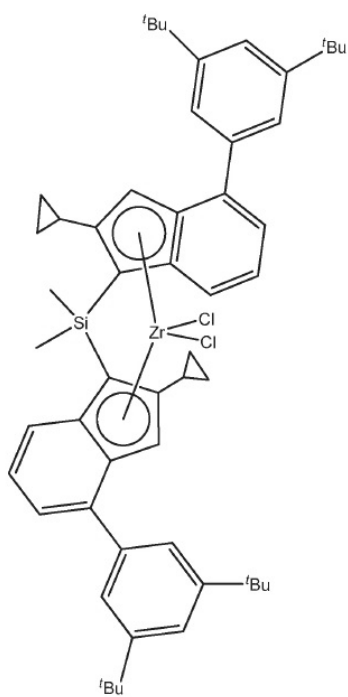


FIGURA 1

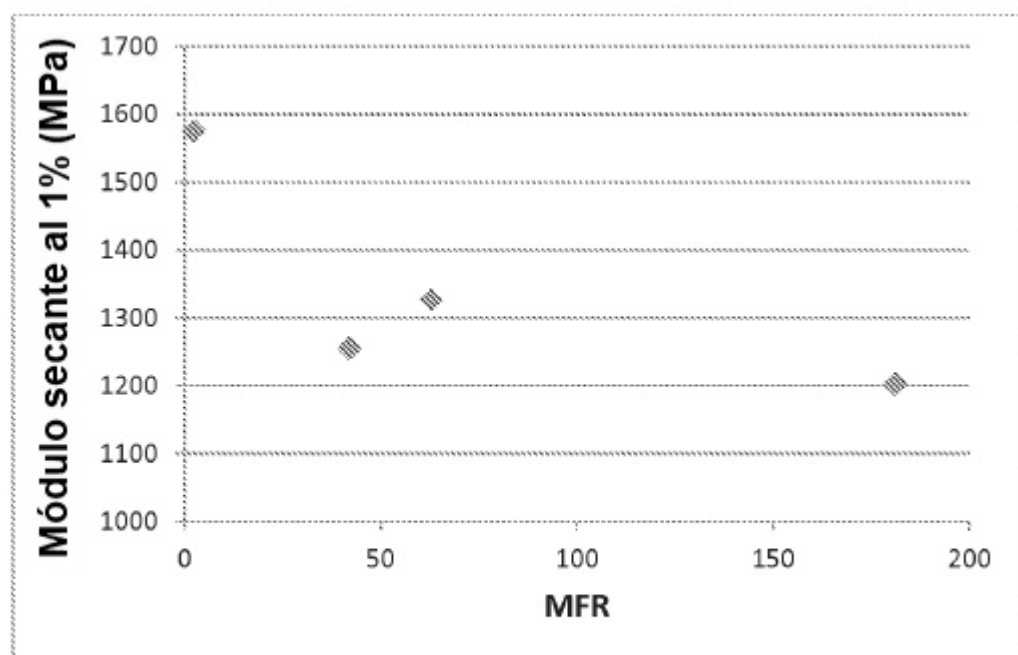


FIGURA 2