(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 707 962**

(51) Int. CI.:

C08F 210/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2014 PCT/US2014/053678**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15034816**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2014 E 14766325 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3041873**

(54) Título: **Poliolefinas de densidad superior con resistencia al agrietamiento por tensión mejorada**

(30) Prioridad:

05.09.2013 US 201314018455

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HLAVINKA, MARK L;
DING, ERRUN;
DESLAURIERS, PAUL J.;
INN, YONGWOO;
CUI, LILI;
YANG, QING;
SUKHADIA, ASHISH M;
ST JEAN, GUYLAINE y
BUCK, RICHARD M

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Poliolefinas de densidad superior con resistencia al agrietamiento por tensión mejorada

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas tales como homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímero de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) se pueden producir usando varias combinaciones de sistemas de catalizadores y procesos de polimerización.

Los sistemas de catalizadores basados en cromo pueden, por ejemplo, producir polímeros de olefinas que tengan una buena procesabilidad en extrusión y resistencia en estado fundido del polímero, debido a su amplia distribución de pesos moleculares (MWD).

En algunas aplicaciones de uso final, puede ser beneficioso tener una procesabilidad y resistencia en estado fundido similar a la de un polímero de olefina producido a partir de un sistema catalizador base de cromo, así como mejoras en la resistencia al agrietamiento por tensión (por ejemplo, tensión con muesca superior, menor relación de estiramiento natural) a densidades de polímero iguales o mayores. Por ello, la presente invención e está dirigida a estos fines.

Compendio de la invención

El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 presenta una gráfica de la distribución del peso molecular y la distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 4.

La FIG. 2 presenta una gráfica de la distribución del peso molecular y la distribución de las ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 10.

La FIG. 3 presenta una gráfica de la distribución de peso molecular y la distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 12.

La FIG. 4 presenta una gráfica de reología dinámica (viscosidad frente a frecuencia) a 190°C para los polímeros de los Ejemplos 1 y 7.

La FIG. 5 presenta una gráfica de reología dinámica (viscosidad frente a frecuencia) a 190°C para los polímeros de los Ejemplos 1 y 9.

La FIG. 6 presenta una gráfica de reología dinámica (viscosidad frente a frecuencia) a 190°C para los polímeros de los Ejemplos 1 y 10.

La FIG. 7 presenta una gráfica de reología dinámica (viscosidad frente a frecuencia) a 190°C para los polímeros de los Ejemplos 13 y 14.

La FIG. 8 presenta una gráfica de reología dinámica (viscosidad frente a frecuencia) a 190°C para los polímeros de los Ejemplos 18 y 21.

La FIG. 9 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 1 y 7.

La FIG. 10 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 1 y 10.

La FIG. 11 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 13 y 14.

La FIG. 12 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 18 y 21.

La FIG. 13 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 4 y 23-25.

La FIG. 14 presenta una gráfica de la relación de estiramiento natural frente a la densidad de ciertos polímeros descritos en los Ejemplos.

La FIG. 15 presenta una gráfica de la relación de estiramiento natural frente a la densidad de ciertos polímeros descritos en los Ejemplos.

Definiciones

Para definir más claramente los términos utilizados en este documento, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta divulgación. Si se usa un

término en esta divulgación pero no se define específicamente en este documento, puede aplicarse la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª Ed. (1997), siempre que esa definición no entre en conflicto con cualquier otra divulgación o definición aplicada en este documento, o deje indefinida o no habilitada cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición. En la medida en que cualquier definición o uso provisto por cualquier documento incorporado aquí por referencia entre en conflicto con la definición o uso provisto en este documento, rige la definición o uso provisto aquí.

Si bien en la presente memoria se describen las composiciones y los métodos en términos de "que comprenden" varios componentes o pasos, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o pasos, a menos que se indique lo contrario.

Los términos "un", "una", "el/la", etc., pretenden incluir alternativas en plural, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la divulgación de "un soporte activador" o "un compuesto de metaloceno" tienen por objeto abarcar una, o mezclas o combinaciones de más de un soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

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

Para cualquier compuesto en particular divulgado en la presente memoria, la estructura general o nombre presentado también pretende abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales, a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general al pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano, y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo, y un grupo terc-butilo. Además, la referencia a una estructura general o nombre abarca todos los enantiómeros, diatereómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula general o nombre presentado también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

El término "sustituido" cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo particular, pretende describir cualquier resto que no sea hidrógeno que reemplace formalmente a un hidrógeno en ese grupo, y se pretende que no sea limitante. Un grupo o grupos también se pueden denominar en el presente documento como "no sustituido" o por términos equivalentes tales como "no sustituido", que se refiere al grupo original en el que un resto que no es hidrógeno no reemplaza un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, se pretende que "sustituido" no sea limitante e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos como entiende un experto en la técnica.

El término "hidrocarburo" siempre que se use en esta especificación y reivindicaciones se refiere a un compuesto que contiene solo carbono y hidrógeno. Otros identificadores pueden utilizarse para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, el hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa aquí de acuerdo con la definición especificada por IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que solo contiene carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo, y aralquilo, entre otros grupos.

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

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

El término "co-catalizador" se usa generalmente en el presente documento para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminoxano, compuestos de organoboro o organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalítica, cuando se usa, por ejemplo, además de un soporte activador. El término "co-catalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual el compuesto pueda operar.

Las expresiones "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto de óxido sólido tratado", y similares, se usan en este documento para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede exhibir un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Bronsted, y que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, generalmente un anión, y que se calcina. El componente aceptor de electrones es un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Por lo tanto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "soporte activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se utilizan para dar a entender que estos componentes son inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición catalítica. El término "activador", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente a una sustancia que es capaz de convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (por ejemplo, un alquil, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprende ya dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se utiliza independientemente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes activadores, compuestos de aluminoxano, organoboro o organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los compuestos de aluminoxano, organoboro u organoborato, y los compuestos iónicos ionizantes generalmente se denominan activadores si se usan en una composición catalítica en la que no está presente un soporte activador. Si la composición catalítica contiene un soporte activador, el aluminoxano, el organoboro o el organoborato y los materiales iónicos ionizantes se denominarán co-catalizadores.

El término "metaloceno", como se usa en el presente documento, describe compuestos que comprenden al menos un resto tipo cicloalcadienilo η3 a η5, en donde los restos cicloalcadienilo η3 a η5 incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares incluyendo derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de ellos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos contextos, al metaloceno se le conoce simplemente como el "catalizador", de manera muy similar a como se usa aquí el término "co-catalizador" para referirse, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición catalítica", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, no dependen del producto real o composición resultante del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición catalítica/mezcla/sistema descritos o reivindicados , la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador, los compuestos de metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o el activador (por ejemplo, soporte activador), después de la combinación estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla de catalizador", "sistema catalizador", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto/s que pueda resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales, Esto incluye las composiciones o sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos. Los términos "composición catalítica", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, se pueden usar indistintamente a lo largo de esta descripción.

El término "producto de contacto" se usa en el presente documento para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto juntos en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ser contactados mediante mezclado o combinación. Además, el contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones que se describen en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede ser realizada por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque el "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. En forma similar, el término "poner en contacto" se usa en el presente documento para referirse a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, reaccionar, tratarse o, de lo contrario, ponerse en contacto de alguna otra manera.

El término mezcla "precontactada" se usa en el presente documento para describir una primera mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una "mezcla post-contactada" o segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de un compuesto de metaloceno (uno o más de uno), un monómero (o monómeros) de olefina, y un

compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se contacte con un soporte/s activador/es y compuesto de organoaluminio adicional opcional. Por lo tanto, precontactada describe los componentes que se utilizan para contactarse entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla post-contactada. Por lo tanto, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que la mezcla haya sido preparada. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se haya puesto en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio utilizado para preparar la mezcla precontratada. En este caso, el componente o compuesto precontactado de organoaluminio se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

Además, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuesto/s de metaloceno y compuesto/s de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con un soporte activador. Esta mezcla precontactada también puede describir una mezcla de compuesto/s de metaloceno, monómero/s de olefina y soporte/s activador/es, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos co-catalizador/es de organoaluminio.

En forma similar, el término "mezcla post-contactada" se usa en el presente documento para describir una segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo, y uno de sus constituyentes es la "mezcla precontactada" o primera mezcla de componentes catalizadores que se contactaron durante un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla "post-contactada" se usa en el presente documento para describir la mezcla de compuesto/s de metaloceno, monómero/s de olefinas, compuesto/s de organoaluminio y soportes activadores formados mediante el contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional agregado para formar la mezcla precontactada.

Aunque cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los que se usan en la presente memoria pueden ser usados en la práctica o prueba de la invención, los métodos, dispositivos y materiales típicos se describen aquí.

Las publicaciones debatidas a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su divulgación antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en este documento debe interpretarse como una admisión de que los inventores no tienen derecho a anticipar dicha divulgación en virtud de la invención anterior.

Los solicitantes dan a conocer varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los Solicitantes divulgan o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los Solicitantes es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda abarcar razonablemente, incluidos los puntos finales del intervalo así como cualquier sub-intervalo y combinaciones de sub-intervalo incluidos en el mismo. Por ejemplo, cuando los Solicitantes divulgan o reivindican un resto químico que tiene un cierto número de átomos de carbono, la intención de los Solicitantes es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que pueda abarcar dicho intervalo, de acuerdo con la divulgación que aquí se presenta. Por ejemplo, la divulgación de que un resto es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}, o en lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, como se usa en este documento, se refiere a una parte que puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8), y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y C_{12} a C_{16}).

En forma similar, sigue otro ejemplo representativo para el peso molecular máximo (Mp) de un polímero de olefina. Por una revelación que el Mp puede estar en el intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 130.000 g/mol, los solicitantes tienen por objeto recitar que el Mp puede ser cualquier peso molecular en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 30.000, aproximadamente 40.000, aproximadamente 50.000, aproximadamente 60.000, aproximadamente 70.000, aproximadamente 80.000, aproximadamente 90.000, aproximadamente 100.000, aproximadamente 110.000, aproximadamente 120.000, o aproximadamente 130.000 g/mol. Adicionalmente, el Mp puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 130.000 (por ejemplo, de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 80.000), y esto también incluye cualquier combinación de los intervalos entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 130.000 (por ejemplo, el Mp puede estar en el intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 75.000, o de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 125.000). Del mismo modo, todos los demás intervalos divulgados en la presente memoria deben interpretarse de manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho a la condición de excluir a cualquier miembro individual de cualquiera de dichos grupos, incluidos los sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos dentro del grupo, que pueden ser reivindicados de acuerdo con un intervalo o de cualquier manera similar, si por cualquier motivo, los solicitantes optan por reclamar menos de la medida completa de la divulgación, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que los Solicitantes desconocen en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los Solicitantes se reservan el derecho a excluir cualquier sustituyente individual, análogos, compuestos, ligandos, estructuras, o grupos de los mismos, o cualquier miembro de un grupo reclamado, si por alguna razón los Solicitantes eligen reclamar menos de la medida completa de la divulgación, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que los

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

Descripción detallada de la invención

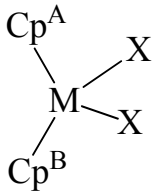
Se describen composiciones de catalizadores, métodos para preparar composiciones catalíticas, métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando tales composiciones catalíticas y los artículos producidos utilizando estas resinas poliméricas. En particular, se describen composiciones catalíticas que contienen dos o más componentes de metaloceno, para procesos de polimerización que utilizan dichas composiciones catalíticas, y para los polímeros de olefinas resultantes producidos a partir de los procesos de polimerización.

COMPONENTE CATALIZADOR I

El componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio sin puente y/o un compuesto de metaloceno dinuclear a base de hafnio y/o zirconio sin puente. Por ejemplo, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio sin puente que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un ciclopentadienilo y un grupo indenilo. El componente catalizador I puede comprender compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio sin puente que contiene dos grupos ciclopentadienilo. El componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio sin puente que contiene dos grupos indenilo. El componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio sin puente que contiene un ciclopentadienilo y un grupo indenilo.

El componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de zirconio sin puente que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo ciclopentadienilo e indenilo, mientras que en otros aspectos, el componente principal puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente dinuclear con un grupo de enlace alquenilo.

El componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula (I):



(**I**).

Dentro de la fórmula (I), M, Cp^A, Cp^B, y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno sin puente. Por consiguiente, el compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula (I) se puede describir utilizando cualquier combinación de M, Cp^A, Cp^B, y X divulgados en la presente memoria.

A menos que se especifique lo contrario, la fórmula (I) anterior, cualquier otra fórmula estructural divulgada en la presente memoria, y cualquier complejo de metaloceno, compuesto o especie divulgada en la presente memoria no están diseñados para mostrar la estereoquímica o la posición isomérica de los diferentes grupos (por ejemplo, estas fórmulas no tienen la intención de mostrar los isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque tales compuestos están contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

El metal en la fórmula (I), M, puede ser Ti, Zr, o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M puede ser Zr o Hf, mientras que en otro aspecto, M puede ser Ti; alternativamente, M puede ser Zr; o alternativamente, M puede ser Hf.

Cada X en la fórmula (I) independientemente puede ser un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, H (hidruro), BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36}, $-OBR^1_2$, o $-OSO_2R^1$, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}. Se contempla que cada X puede ser un ligando monoaniónico igual o diferente.

Cada X independientemente puede ser H, BH_4, un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{18}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18}, o un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18}. Alternativamente, cada X independientemente puede ser H, BH_4, un haluro, OBR^1_2, o OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}. En otro aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{12}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{12}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12}, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{12}, OBR^1_2, o OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12}. En otro aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{10}, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{10}, OBR^1_2, o OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}. En aún otro aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH_4, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8, un

grupo hidrocarboxi C_1 a C_8, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_8, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_8, OBR^1_2, o OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8. En aún otro aspecto, cada X independientemente puede ser un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}. Por ejemplo, cada X puede ser Cl.

El grupo hidrocarbilo que puede ser una X en la fórmula (I) puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, que incluye, pero no se limita a, un grupo alquilo C_1 a C_{36}, un grupo alquenilo C_2 a C_{36}, un grupo de cicloalquilo C_4 a C_{36}, un grupo arilo C_6 a C_{36}, o un grupo de aralquilo C_7 a C_{36}. Por ejemplo, cada X independientemente puede ser un grupo alquilo C_1 a C_{18}, un grupo alquenilo C_2 a C_{18}, un grupo cicloalquilo C4 a C18, un grupo arilo C_6 a C_{18}, o un grupo aralquilo C_7 a C_{18}; alternativamente, cada X independientemente puede ser un grupo alquilo C_1 a C_{12}, un grupo alquenilo C_2 a C_{12}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, un grupo arilo C_6 a C_{12}, o un grupo aralquilo C_7 a C_{12}; alternativamente, cada X independientemente puede ser un grupo alquilo C_1 a C_{10}, un grupo alquenilo C_2 a C_{10}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{10}, un grupo arilo C_6 a C_{10}, o un grupo aralquilo C_7 a C_{10}; o alternativamente, cada X independientemente puede ser un grupo alquilo C_1 a C_5, un grupo alquenilo C_2 a C_5, un grupo cicloalquilo C_5 a C_8, un grupo arilo C_6 a C_8, o un grupo aralquilo C_7 a C_8.

Por consiguiente, en algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser una X en la fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, o un grupo octadecilo; o alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, o un grupo decilo. En algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser una X en la fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo iso-pentilo, un grupo sec-pentilo, o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo, un grupo terc-butilo, o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo iso-propilo; alternativamente, un grupo terc-butilo; o alternativamente, un grupo neopentilo.

Los grupos alquenilo apropiados que pueden ser una X en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, o un grupo octadecenilo. Dichos grupos alquenilo pueden ser lienales ramificados, y el enlace doble puede estar ubicado en cualquier lugar en la cadena. En un aspecto, cada X en la fórmula (I) independientemente puede ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, o un grupo decenilo, mientras en otro aspecto, cada X en la fórmula (I) independientemente puede ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo. Por ejemplo, una X puede ser un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; o alternativamente, un grupo hexenilo. En aún otro aspecto, una X puede ser un grupo alquenilo terminal, tal como un grupo alquenilo terminal C_3 a C_{18}, un grupo alquenilo terminal C_3 a C_{12}, o un grupo alquenilo terminal C_3 a C_8. Los grupos alquenilo terminales ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo bute-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo, un grupo octe-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un dece-9-en-1-ilo, y así sucesivamente.

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

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser una X en la fórmula (I) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo, o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo; alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo; o alternativamente, un grupo naftilo. Los sustituyentes que pueden ser utilizados para los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos se describen independientemente en el presente documento y se pueden utilizar sin limitación para describir mejor los grupos fenilo sustituidos o grupos naftilo sustituidos que pueden ser una X en la fórmula (I).

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

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser un grupo X en la fórmula (I) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternativamente, un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que pueden ser utilizados para el grupo aralquilo sustituido se divulgan independientemente en la presente memoria y pueden ser utilizados sin limitación para describir con más detalle el grupo aralquilo sustituido que puede ser un grupo X en la fórmula (I).

En un aspecto, cada uno de los sustituyentes que no sean hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que puede ser una X en la fórmula (I) independientemente puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8; o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C1 a C5. Los grupos hidrocarbilo específicos se divulgan independientemente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir con más detalle los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos arilo sustituidos, o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser una X en la fórmula (I). Por ejemplo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo, o un grupo neo-pentilo, y similares. Además, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, o un grupo xililo, y similares.

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

El término grupo hidrocarbilaminilo se utiliza genéricamente en la presente memoria para referirse colectivamente a, por ejemplo, grupos alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo, y -(alquil, aril, o aralquil)-N-(alquilo, arilo, o aralquilo), y a menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilo que pueden ser una X en la fórmula (I) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36}, C_1 a C_{18}, C_1 a C_{10}, o C_1 a C_8). Por consiguiente, hidrocarbilaminilo pretende contemplar ambos grupos (mono)hidrocarbilaminilo y dihidrocarbilaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser una X en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo ($-NHCH_3$), un grupo etilaminilo($-NHCH_2CH_3$), un grupo n-propilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_3$), grupo aniso-propilaminilo ($-NHCH(CH_3)_2$), un grupo n-butilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo t-butilaminilo ($-NHC(CH_3)_3$), un grupo n-pentilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo neo-pentilaminilo ($-NHCH_2C(CH_3)_3$), un grupo fenilaminilo ($-NHC_6H_5$), un grupo de tolilaminilo($-NHC_6H_4CH_3$), o un grupo xililaminilo ($-NHC_6H_3(CH_3)_2$); alternativamente, un grupo metilaminilo; alternativamente, un grupo etilaminilo; alternativamente, un grupo propilaminilo; o alternativamente, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser una X en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo ($-N(CH_3)_2$), un grupo dietilaminilo ($-N(CH_2CH_3)_2$), un grupo di-n-propilaminilo ($-N(_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-iso-propilaminilo($-N(CH(CH_3)_2$), un grupo di-n-butilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-t-butilaminilo ($-N(C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-n-pentilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$) un grupo

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

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

Un grupo hidrocarbilaminilsililo se usa aquí para referirse a grupos que contienen al menos un resto hidrocarburo, al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser incluidos pueden incluirse, pero no se limitan a, -$N(SiMe_3)_2$, -$N(SiEt_3)_2$, y similares. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser X puede comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilsililo C1 a C 36, C_1 a C_{18}, C_1 a C_{12}, o C_1 a C_8). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilaminilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo divulgado en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C 1 a C 5, un grupo alquenilo C 2 a C 5, un grupo cicloalquilo C5 a C8, un grupo arilo C6 a C8, un grupo aralquilo C7 a C8, etc.). Además, el hidrocarbilaminilsililo está destinado a cubrir los grupos -$NH(SiH_2R)$, -$NH(SiHR_2)$, -$NH(SiR_3)$, -$N(SiH_2R)_2$, -$N(SiHR_2)_2$, y -$N(SiR_3)_2$, entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.

En un aspecto, cada X independientemente puede ser -OBR^1_2 o -OSO_2R^1, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}. El grupo hidrocarbilo en OBR^1_2 y/o OSO_2R^1 independientemente puede ser cualquier grupo hidrocarbilo divulgado en la presente memoria, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_{18}, un grupo alquenilo C_2 a C_{18}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{18}, un grupo arilo C_6 a C_{18}, o un grupo aralquilo C_7 a C_{18}; alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_{12}, un grupo alquenilo C_2 a C_{12}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, un grupo arilo C_6 a C_{12}, o un grupo aralquilo C_7 a C_{12}; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8, un grupo alquenilo C_2 a C_8, un grupo cicloalquilo C_5 a C_8, un grupo aralquilo C_6 a C_8, o un grupo aralquilo C_7 a C_8.

En un aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH_4, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi, grupo hidrocarbilaminilo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilaminilsililo, mientras que en otro aspecto, cada X independientemente puede ser H, BH_4, o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}, grupo hidrocarbilaminilo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilaminilsililo. En aún otro aspecto, cada X independientemente puede ser un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C $_{18}$; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18}. En aún otro aspecto, cada X puede ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente, BH_4; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18}; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{18}.

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

Además, cada X independientemente puede ser, en ciertos aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo, o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi C_1 a C_{18}, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarbilaminilsililo; alternativamente, un grupo alcoxi C_1 a C_8, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarbilaminilsililo; o alternativamente, metilo, etilo, propilo, butilo,

pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo, o alildildetilsililo

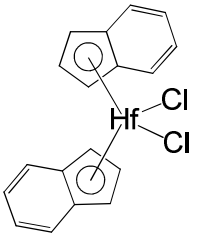
En la fórmula (I), Cp^A y Cp^B independientemente pueden ser un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Cp^A y Cp^B independientemente pueden ser un grupo ciclopentadienilo o indenilo no sustituido. Alternativamente, Cp^A y Cp^B pueden ser un grupo indenilo o ciclopentadienilo sustituido, por ejemplo, que tiene hasta 5 sustituyentes.

Si está presente, cada sustituyente en Cp^A y Cp^B independientemente puede ser H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. Es importante destacar que cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser un grupo sustituyente igual o diferente. Además, cada sustituyente puede estar en cualquier posición sobre la estructura de anillo ciclopentadienilo o indenilo respectivo que cumple con las reglas de valencia química. En un aspecto, el número de sustituyentes en Cp^A y/o en Cp^B y/o las posiciones de cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B son independientes entre sí. Por ejemplo, dos o más sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes, o alternativamente, cada sustituyente en Cp^A puede ser el mismo. Además, o alternativamente, dos o más sustituyentes en Cp^B pueden ser diferentes, o alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^B pueden ser iguales. En otro aspecto, uno o más de los sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes de uno o más de los sustituyentes en Cp^B, o alternativamente, todos los sustituyentes en ambos Cp^A y/o en Cp^B pueden ser los mismos. En estos u otros aspectos, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura correspondiente del anillo ciclopentadienilo o indenilo. Si están sustituidos, Cp^A y/o Cp^B pueden tener un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente.

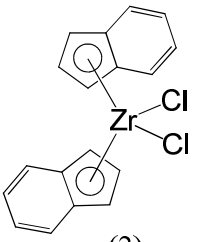
En la fórmula (I), cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B independientemente puede ser H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. En algunos aspectos, cada sustituyente independientemente puede ser H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado de C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12}; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C3 a C8. El haluro, grupo de hidrocarbilo C1 a C 36, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (I) pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} que se describen en la presente memoria (por ejemplo, en relación con X en la fórmula (I)). Un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (I) puede ser, en ciertos aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado a menudo puede ser un grupo alquilo halogenado, un grupo alquenilo halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado, o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenados representativos y no limitantes incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF_3) y similares.

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

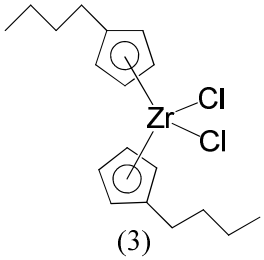
Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno sin puente que tienen la fórmula (I) y/o apropiados para su uso como componente catalizador I pueden incluir los siguientes compuestos (Ph = fenilo):



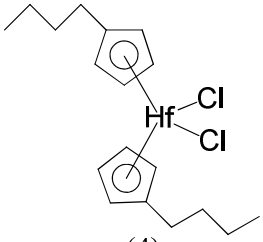
(1)



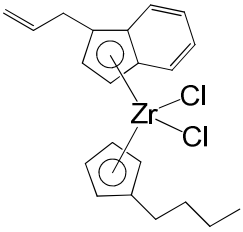
(2)



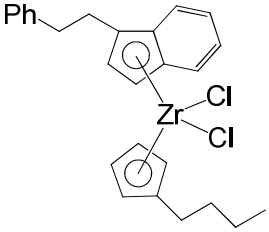
(3)



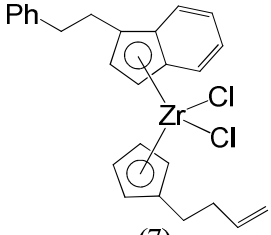
(4)



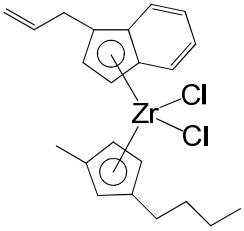
(5)



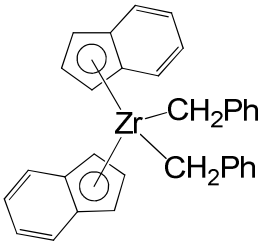
(6)



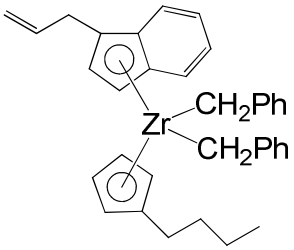
(7)



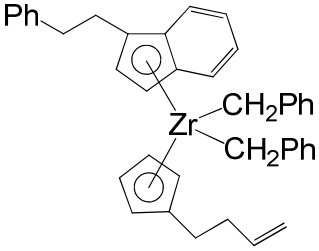
(8)



(9)



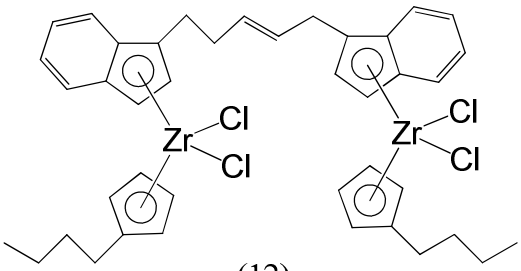
(10)



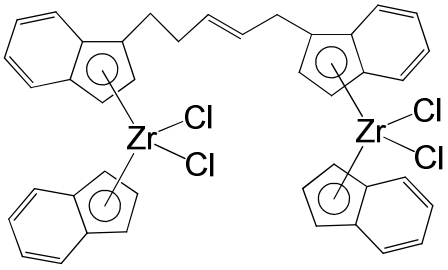
(11)

y similares, así como combinaciones de los mismos.

El componente catalizador I no se limita únicamente a los compuestos de metaloceno sin puente, tal como se describe más arriba, o a los compuestos de metaloceno sin puente adecuados descritos en las Patentes Estadounidenses No. 7.199.073, 7.226.886, 7.312.283 y 7.619.047. Por ejemplo, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno dinuclear a base de hafnio y/o zirconio sin puente. En un aspecto, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno homodinuclear a base de zirconio sin puente. En otro aspecto, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno homodinuclear a base de hafnio sin puente. En aún otro aspecto, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno heterodinuclear a base de hafnio y/o zirconio sin puente (es decir, compuesto dinuclear con dos hafnios, o dos circonios, o un circonio y un hafnio). El componente catalizador I puede comprender metalocenos dinucleares sin puente, tal como los que se describen en las Patentes Estadounidenses No. 7.919.639 y 8.080.681. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno dinucleares apropiados para su uso como componente catalizador I pueden incluir los siguientes compuestos:



(12)



(13)

y similares, así como combinaciones de los mismos.

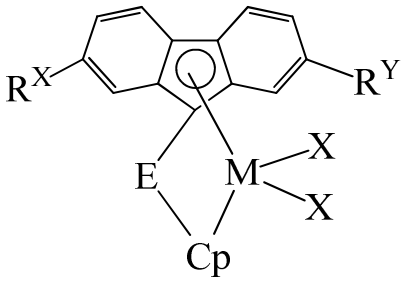
COMPONENTE CATALIZADOR II

El componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno con puente. Por ejemplo, el

componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio con puente. El componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio con puente con un sustituyente alquenilo. El componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio con puente con un sustituyente alquenilo y un grupo fluorenilo. El componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio con puente con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo, y con un sustituyente alquenilo en el grupo puente y/o en el grupo ciclopentadienilo.

El componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno con puente que tiene un grupo sustituyente arilo en el grupo puente, mientras que en otros aspectos, el componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno dinuclear con puente con un grupo de enlace alquenilo.

El componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno con puente que tiene la fórmula (II):



(**II**).

Dentro de la fórmula (II), M, Cp, R^X, R^Y, E, y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno con puente. Por consiguiente, el compuesto de metaloceno con puente que tiene la fórmula (II) se puede describir utilizando cualquier combinación de M, Cp, R^X, R^Y, E, y X divulgados en la presente memoria.

Las selecciones para M y cada X en la fórmula (II) son iguales que aquellas que se describen en la presente memoria más arriba para la fórmula (I). En la fórmula (II), Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido. En un aspecto, Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, mientras que en otro aspecto, Cp puede ser un grupo indenilo sustituido.

En algunos aspectos, Cp no puede contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, que no sean el grupo puente E, como se explica más adelante en este documento. En otros aspectos, Cp puede ser sustituido además con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente. Si está presente, cada sustituyente en Cp independientemente puede ser H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. Es importante destacar que cada sustituyente en Cp puede ser un grupo sustituyente igual o diferente. Por otra parte, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la respectiva estructura anular de ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo que se ajusta a las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en Cp, independientemente, puede ser H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C1 a C 36, o grupo hidrocarbilsililo C1 a C 36 que se describe en la presente memoria (por ejemplo, en relación con los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (I)).

En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp independientemente puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12}. En otro aspecto, cada sustituyente en Cp independientemente puede ser un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8. En aún otro aspecto, cada sustituyente en Cp^C independientemente puede ser H, Cl, CF_3, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo.

En forma similar, R^X y R^Y en la fórmula (II) independientemente pueden ser H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} divulgado en la presente memoria (por ejemplo, en relación con los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (I)). En un aspecto, por ejemplo, R^X y R^Y independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12}. En otro aspecto, R^X y R^Y independientemente pueden ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}. En aún otro aspecto, R^X y R^Y independientemente pueden ser H, Cl, CF_3, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo, y similar. En

aún otro aspecto, R^X y R^Y independientemente pueden ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, o un grupo bencilo.

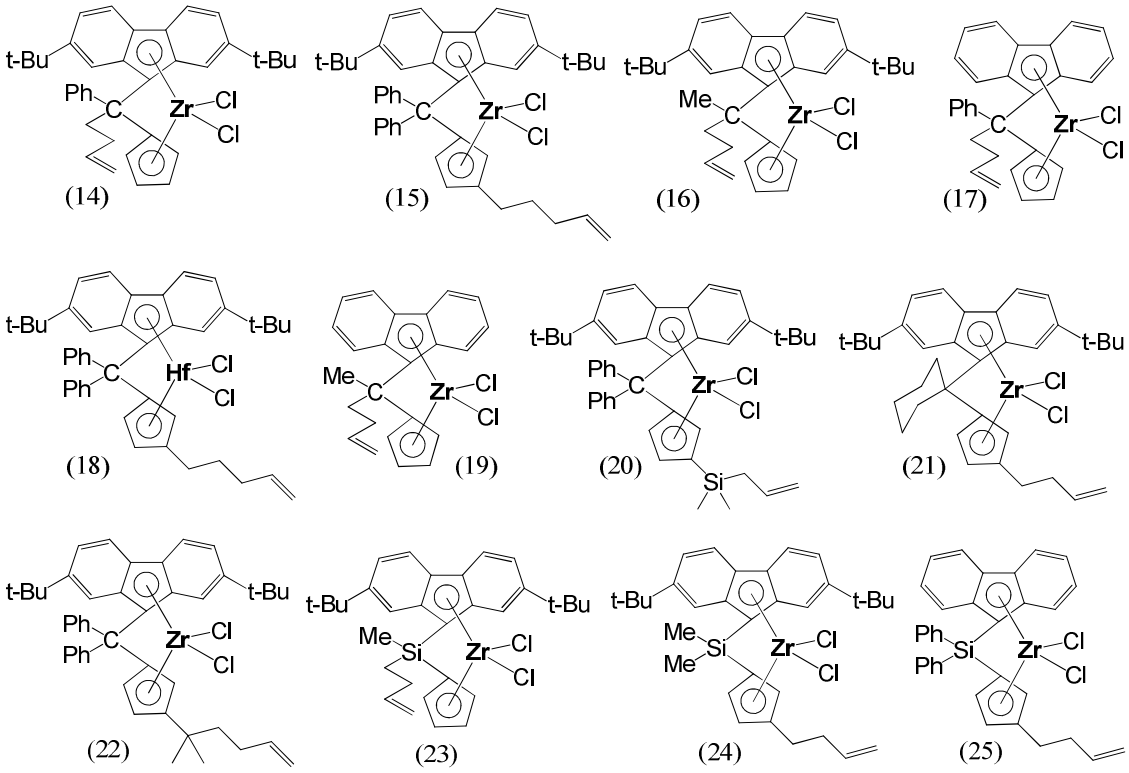
El grupo puente E en la fórmula (II) puede ser (i) un grupo puente que tiene la fórmula $>E^AR^AR^B$, en donde E^A puede ser C, Si, o Ge, y R^A y R^B independientemente puede ser H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; (ii) un grupo puente que tiene la fórmula $-CR^CR^D-CR^ER^F-$, en donde R^C, R^D, R^E, y R^F independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}; o (iii) un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^GR^H-E^5R^IR^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G, R^H, R^I, y R^J independientemente puede ser H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}.

En la primera opción, el grupo puente E puede tener la fórmula $>E^AR^AR^B$, en donde E^A puede ser C, Si, o Ge, y R^A y R^B independientemente pueden ser H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} divulgados en la presente memoria. En algunos aspectos de la presente invención, R^A y R^B independientemente pueden ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12}; alternativamente, R^A y R^B independientemente pueden ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8; alternativamente, R^A y R^B independientemente pueden ser un grupo fenilo, un grupo alquilo C_1 a C_8, o un grupo alquenilo C_3 a C_8; alternativamente, R^A y R^B independientemente pueden ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, un grupo tolilo, o un grupo bencilo; o alternativamente, R^A y R^B independientemente pueden ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo fenilo, o un grupo bencilo. En estos u otros aspectos, R^A y R^B pueden ser iguales o diferentes.

En la segunda opción, el grupo puente E puede tener la fórmula $-CR^CR^D-CR^ER^F-$, en donde R^C, R^D, R^E, y R^F independientemente pueden ser H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} divulgado en la presente memoria. Por ejemplo, R^C, R^D, R^E, y R^F independientemente pueden ser H o un grupo metilo.

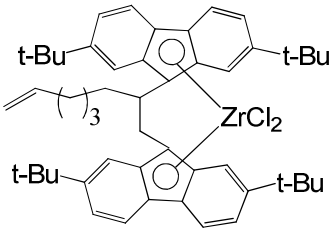
En la tercera opción, el grupo puente E puede tener la fórmula $-SiR^GR^H-E^5R^IR^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G, R^H, R^I, y R^J independientemente pueden ser H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} divulgado en la presente memoria. Por ejemplo, E^5 puede ser Si, y R^G, R^H, R^I, y R^J independientemente pueden ser H o un grupo metilo.

Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno con puente que tienen la fórmula (II) y/o apropiados para su uso como componente catalizador II pueden incluir los siguientes compuestos (Me = metilo, Ph = fenilo; t-Bu = terc-butilo):

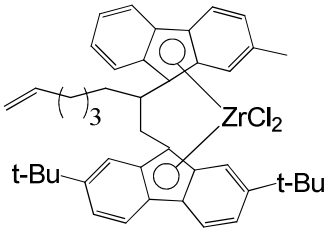


y similares, así como combinaciones de los mismos.

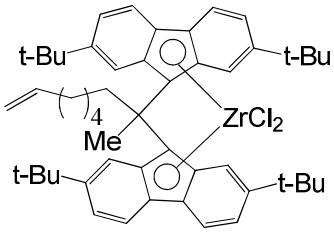
Otros ejemplos de compuestos de metaloceno con puente que tienen la fórmula (II) y/o apropiados para su uso como componente catalizador II pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:



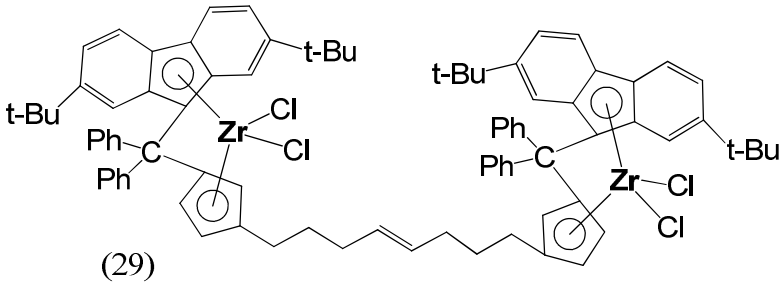
(26)



(27)



(28)



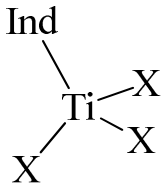
(29)

y similares, así como combinaciones de los mismos.

El componente catalizador II no se limita únicamente a los compuestos de metaloceno con puente, como se describe anteriormente. Otros compuestos de metaloceno con puente adecuados se describen en las patentes de EE.UU. números 7.026.494, 7.041.617, 7.226.886, 7.312.283, 7.517.939 y 7.619.047.

COMPONENTE CATALIZADOR III

La composición catalítica puede contener el componente catalizador III, que puede comprender un compuesto con mitad metaloceno. El componente catalizador III puede comprender un compuesto con mitad metaloceno que tiene la fórmula (IIIA):



(**IIIA**).

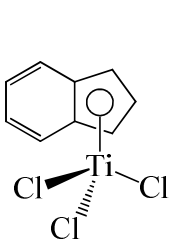
Dentro de la fórmula (IIIA), Ind y cada X son elementos independientes del compuesto con mitad metaloceno. Por consiguiente, el compuesto con mitad metaloceno que tiene la fórmula (IIIA) se puede describir utilizando cualquier combinación de Ind y X divulgados en la presente memoria. Las selecciones para cada X en la fórmula (IIIA) son iguales que aquellas que se describen más arriba para la fórmula (I), es decir, independientemente, cualquier ligando monoaniónico divulgado en la presente memoria.

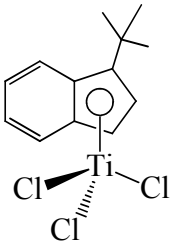
En la fórmula (IIIA), Ind puede ser un grupo indenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Ind puede ser un grupo indenilo no sustituido. Alternativamente, Ind puede ser un grupo indenilo sustituido, que tiene un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, cinco sustituyentes, seis sustituyentes, o siete sustituyentes. Si está presente, cada sustituyente es Ind independientemente puede ser H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. Es importante destacar que cada sustituyente en Ind puede ser un grupo sustituyente igual o diferente. Además, cada sustituyente puede estar en cualquier posición sobre la estructura del anillo indenilo que se ajusta a las reglas de la valencia química. En general, cualquier sustituyente en Ind, independientemente, puede ser H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} que se describen en la presente memoria (por ejemplo, en relación con los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (I)).

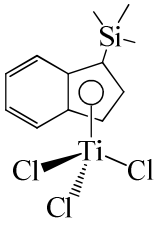
En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Ind independientemente puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12}. En otro aspecto, cada sustituyente en Ind independientemente puede ser H, Cl,

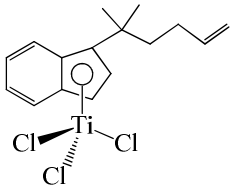
CF_3, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo alildimetilsililo.

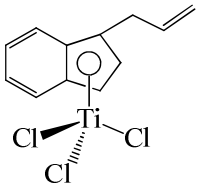
Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de mitad metaloceno que tienen la fórmula (IIIA) y/o apropiados para su uso como componente catalizador III pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:

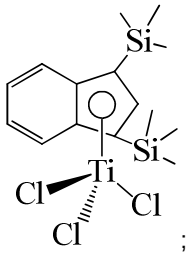


;


;


;


;


;


;

y similares, así como combinaciones de los mismos.

Los compuestos de mitad metaloceno que tienen la fórmula (IIIA) se pueden sintetizar utilizando cualquier procedimiento adecuado, tal como se divulga en Weiss et al., Organometallics 2005, 24, 2577-2581.

El componente catalizador III puede comprender, en ciertos aspectos de la presente invención, un compuesto con mitad metaloceno que tiene la fórmula (IIIB):

$Cr(Cp^C)(X)(X)(L)_n$ (**IIIB**).

Dentro de la fórmula (IIIB), Cp^C, n, cada X y L son elementos independientes del compuesto con mitad metaloceno.

Por consiguiente, el compuesto con mitad metaloceno que tiene la fórmula (IIIB) se puede describir utilizando cualquier combinación de Cp^C, n, X, y L divulgados en la presente memoria. Las selecciones para cada X en la fórmula (IIIB) son iguales que aquellas que se describen más arriba para la fórmula (I), es decir, independientemente, cualquier ligando monoaniónico divulgado en la presente memoria.

En la fórmula (IIIB), Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo no sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentadienilo no sustituido; alternativamente, un grupo indenilo no sustituido; o alternativamente, un grupo fluorenilo no sustituido. En otro aspecto, , Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentadienilo sustituido; alternativamente, un grupo indenilo sustituido; o alternativamente, un grupo fluorenilo sustituido. Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo sustituido, que tiene un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, cinco sustituyentes, y así sucesivamente; cada sustituyente en Cp^C puede ser un grupo sustituyente igual o diferente; y cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura del anillo que cumpla con las reglas de la valencia química.

Cuando está presente, cada sustituyente puede ser H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36}. En general, cualquier sustituyente en Cp^C, independientemente, puede ser H un haluro, hidrocarbilo C_1 a C_{36}, grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36}, grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36}, o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} que se describen en la presente memoria (por ejemplo, en relación con los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (I)).

Cada L en la fórmula (IIIB) independientemente puede ser un ligando neutro, y el número entero en la fórmula (IIIB) puede ser 0, 1 o 2 (por ejemplo, n puede ser 0 o 1). Los ligandos neutros adecuados se describen en la Patente Estadounidense No. 8.501.882. Típicamente, cada ligando neutro, L, independientemente puede ser un éter, un tioéter, una amina, un nitrilo, o una fosfina. Por ejemplo, un ligando neutro independientemente puede ser azetidina, oxetano, tietano, dioxetano, ditietano, tetrahidropirrol, dihidropirrol, pirrol, indol, isoindol, tetrahidrofurano,

2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, dihidrofurano, furano, benzofurano, isobenzofurano, tetrahidrotiofeno, dihidrotiofeno, tiofeno, benzotiofeno, isobenzotiofeno, imida zolidina, pirazol, imidazol, oxazolidina, oxazol, isoxazol, tiazolidina, tiazol, isotiazol, benzotiazol, dioxolano, ditiolano, triazol, ditiazol, piperidina, piridina, dimetil amina, dietil amina, tetrahidropirano, dihidropirano, pirano, tiano, piperazina, diazina, oxazina, tiazina, ditiana, dioxano, dioxina, triazina, trioxinano, trioxano, oxepina, azepina, tiepina, diazepina, morfolina, quinolina, tetrahidroquinona, biciclo [3,3,1] tetrasiloxano, o acetonitrilo; alternativamente, azetidina, oxetano, tietano, dioxetano, ditietano, tetrahidropirrol, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, imidazolidina, oxazolidina, oxazol, tiazolidina, tiazol, dioxolano, ditiolano, piperidina, tetrahidropirano, pirano, thiane, piperazina, oxazina, tiazina, ditiano, dioxano, dioxina, triazinano, trioxano, azepina, tiepina, diazepina, morfolina, 1,2-tiazol, biciclo[3,3,1]tetrasiloxano; alternativamente, tetrahidropirrol, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno, oxazolidina, tiazolidina, dioxolano, ditiolano, ditiazol, piperidina, tetrahidropirano, pirano, tiano, piperazina, ditiano, dioxano, dioxina, trioxano, o morfolina, y similares.

SOPORTES ACTIVADORES

La divulgación abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador, tal como el soporte activador. El soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente, por ejemplo, un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Alternativamente, el soporte activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato sin capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato sin capas, o combinaciones de los mismos.

En general, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez mejorada en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también puede funcionar como un activador de catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Si bien el óxido sólido tratado químicamente puede activar un complejo de metaloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte activador puede mejorar la actividad de la composición catalítica en su conjunto, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de compuestos de organoaluminio, aluminoxano, organoboro o compuestos de organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Si bien no pretende vincularse con la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, el soporte activador exhibe una acidez de Lewis o Bronsted que es generalmente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Bronsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene una mayor cantidad de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido no tratados y tratados químicamente puede ser la comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas por ácido.

Los óxidos sólidos tratados químicamente generalmente pueden formarse a partir de un óxido sólido inorgánico que exhibe un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Bronsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido puede ser químicamente tratado con un componente aceptor de electrones, generalmente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

El óxido sólido utilizado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,1 cc/g. El óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, o el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.

El óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m^2/g. El óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m^2/g. El óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m^2/g.

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

Los ejemplos apropiados de materiales de óxido sólido o compuestos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir, pero no se limitan a, Al_2O_3, B_2O_3, BeO, Bi_2O_3, CdO, CO_3O_4, Cr_2O3, CuO, Fe_2O_3, Ga_2O_3, La_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3, NiO, P_2O_5, Sb_2O_5, SiO_2, SnO_2, SrO, ThO_2, TiO_2, V_2O_5, WO_3, Y_2O_3, ZnO, ZrO_2, y similares, incluidos óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato,

heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido abarca materiales de óxido tales como alúmina, sus "óxidos mixtos", tales como sílice-alúmina, materiales en los que un óxido está recubierto con otro, así como cualquier combinación y mezcla de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos, tal como sílice-alúmina, pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador, ya sea individualmente o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-zirconia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-zirconia, y similares. El óxido sólido también abarca materiales de óxido tales tal como alúmina recubierta de sílice, como se describe en la Patente Estadounidense No. 7.884.163.

El componente aceptor de electrones utilizado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Bronsted del óxido sólido en el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no está tratado con al menos un anión aceptor de electrones). El componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, y similares, incluidas mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se considera que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos de la presente invención. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o combinaciones de los mismos.

Así, por ejemplo, el soporte activador (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) utilizado en las composiciones catalíticas divulgadas en la presente memoria puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-zirconia fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el soporte activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-zirconia fluorada; alternativamente, sílice-zirconia clorada; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice fluorada. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o cation de esa sal puede ser seleccionado de cualquier catión que permita que la sal se revierta o se descomponga de nuevo en el ácido antes y/o durante la calcinación. Los factores que determinan la idoneidad de la sal en particular para que sirva como fuente para el anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del ación aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+, $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

Además, las combinaciones de dos o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, pueden utilizarse para adaptar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones se pueden emplear en dos o más pasos de contacto separados.

Por lo tanto, un proceso mediante el cual se puede preparar un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se puede poner en contacto con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla puede calcinarse y luego ponerse en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla puede ser calcinada para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, el primer y segundo compuestos fuente de aniones aceptores de electrones pueden ser compuestos iguales o diferentes.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material sólido de óxido inorgánico, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que es químicamente tratado con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente tratado con una fuente de metal, incluidas las sales de metales, iones metálicos, u otros compuestos que contengan metales. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico pueden incluir zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen metal o ion de metal incluyen, pero no se limitan a: alúmina impregnada con zinc clorada, alúmina impregnada con titanio fluorado, alúmina impregnada con zinc fluorada, sílice-alúmina impregnada con zinc clorada, sílice-alúmina impregnada con zinc fluorada, alúmina impregnada con zinc sulfatada, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina recubierta de sílice tratada con zinc y luego fluorada, y similares o cualquier combinación de los mismos.

Se puede utilizar cualquier método de impregnación del material del óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, generalmente una sal o un compuesto que contiene metal, puede incluir, entre otros, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede agregarse a o impregnarse en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente se convierte en el metal soportado después de la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el zinc a menudo puede ser usado para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad catalítica mejorada a un bajo costo.

El óxido sólido puede ser tratado con sales de metal o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que el óxido sólido es tratado con el anión aceptor de electrones. Siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto sólido, anión aceptor de electrones, y el ion metálico pueden calcinarse. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones, y la sal de metal o el compuesto que contiene metal puede ser contactado y calcinado simultáneamente.

Se pueden utilizar varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente, divulgado en la presente memoria. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de aniones aceptores de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de contactar la fuente de aniones aceptores de electrones.

Típicamente, el producto de contacto puede ser calcinado ya sea durante o después de que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones elegida. El óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se han descrito diversos procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, tales métodos se describen en las Patentes Estadounidenses No. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274, y 6.750.302.

El óxido sólido material puede ser tratado químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material sólido se puede tratar opcionalmente con un ión metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente e impregnado con metal o que contiene de metal. El material del óxido sólido y la fuente de aniones aceptores de electrones pueden ser contactados y calcinados simultáneamente.

El método por el cual el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, generalmente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Así, siguiendo cualquier método de contacto, se puede calcinar la mezcla contactada de óxido de óxido, anión aceptor de electrones, e ión metálico opcional.

El soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente), por lo tanto, puede ser producido por un proceso que comprende:

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de un anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

El soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) puede ser producido por un proceso que comprende:

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla;

2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

El óxido sólido tratado químicamente puede ser producido o formado poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de aniones aceptores de electrones, donde el compuesto sólido de óxido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones. y cuando exista una ausencia sustancial de compuestos de aluminoxano, organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

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

El material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratados con un ion metálico, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato (denominada "agente de sulfatación"), una fuente de ion bromuro (denominada "agente bromante"), una fuente de ion cloruro (denominada "agente clorante")), una fuente de ion fluoruro (denominada "agente fluorante"), o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido.

Los soportes activadores ácidos útiles pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, titania-sílice fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice alúmina tratada con ácido hexafluorozirconico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, alúmina-boria fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluoroborico, alúmina tratada con ácido tetrafluoroborico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosoforofórico, una arcilla pilarizada, tal como una montmorillonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede ser tratado o impregnado con un ion metálico.

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse al poner en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro puede agregarse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, que incluye, entre otros, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ácido hidrofluórico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio(NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(NH_4)_2SiF_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitánico (H_2TiF_6), ácido hexafluorotitánico de amonio ($(NH_4)_2TiF_6$), ácido hexafluorozircónico (H_2ZrF_6), AlF_3, NH_4AlF_4, análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. El ácido tríflico y el triflato de amonio también se pueden emplear. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) puede usarse como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Se puede utilizar cualquier agente fluorante capaz de ponerse completamente en contacto con el óxido sólido durante el paso de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos anteriormente, se pueden usar agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorados orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación generalmente deben ser lo suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. El fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F_2) también se puede usar con el óxido sólido si se fluorara mientras se calcina. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y los compuestos que contienen tetrafluoroborato(BF_4^-). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede ser vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación. Otros agentes fluorantes adecuados y procedimientos para preparar óxidos sólidos fluorados son bien conocidos por los expertos en la técnica.

En forma similar, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado puede formarse al poner en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ion de cloruro puede agregarse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede ser tratado con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Se puede utilizar cualquier

agente clorante capaz de servir como fuente de cloruro y contactar completamente el óxido durante la etapa de calcinación, tal como $SiCl_4$, , $SiMe_2Cl_2$, $TiCl_4$, BCl_3, y similares, incluidas mezclas de los mismos. Se pueden utilizar agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o el mismo cloro también pueden usarse con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante puede ser vaporizar un agente clorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación. Otros agentes clorantes adecuados y procedimientos para preparar óxidos sólidos clorados son bien conocidos por los expertos en la técnica.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido generalmente puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. La cantidad de ión cloruro o fluoruro presente antes de calcular el óxido sólido puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso. La cantidad de ión cloruro o fluoruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado se puede secar mediante cualquier método adecuado que incluye, entre otros, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina utilizada para preparar la sílice-alúmina tratada generalmente puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. El volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, y mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina generalmente puede tener un área superficial mayor que aproximadamente 100 m^2/g. La superficie puede ser mayor que aproximadamente 250 m^2/g. Sin embargo, en otro aspecto, la superficie puede ser mayor que aproximadamente 350 m^2/g.

La sílice-alúmina utilizada generalmente puede tener un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. El contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 8% a aproximadamente 30% de alúmina en peso. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con alto contenido de alúmina, en los cuales el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina varía de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, aproximadamente 65% a aproximadamente 80% de alúmina en peso. El componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede tratarse adicionalmente con un ión metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se puede formar mediante un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como el sulfato de amonio. Este proceso generalmente se puede realizar formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha agregado la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ion sulfato presente antes de calcinar puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. La cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido . Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar mediante cualquier método adecuado que incluye, entre otros, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por aspersión, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

El soporte activador utilizado en la preparación de las composiciones catalíticas puede comprender un soporte activador de ion intercambiable que incluye, entre otros, compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras con capas o sin capas, y combinaciones de los mismos. Los aluminosilicatos en capas de ion intercambiable, tal como las arcillas pilarizadas, se pueden utilizar como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador de ion intercambiable, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tal como los divulgados en la presente memoria, aunque el soporte activador de ion intercambiable típicamente no es tratado con un anión aceptor de electrones.

El soporte activador puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de minerales de arcilla típicos pueden incluir, pero no se limitan a, aluminosilicatos en capas de ion intercambiable, tales como arcillas pilarizadas. Aunque se utiliza el término "soporte", no debe interpretarse como un componente inerte de la composición catalítica, sino que puede

considerarse una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación íntima con el componente de metaloceno.

Los materiales arcillosos pueden abarcar materiales en su estado natural o que han sido tratados con varios iones por humedecimiento, intercambio iónico o pilarización. Típicamente, el soporte activador de material arcilloso puede comprender arcillas que se han intercambiado iónicamente con cationes grandes, incluyendo cationes de complejos metálicos altamente cargados polinucleares. Sin embargo, los soportes activadores de material arcilloso también puede abarcar arcillas que se han intercambiado iónicamente con sales simples, que incluyen, entre otras, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.

El soporte activador puede comprender una arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se usa para referirse a los materiales de arcilla que se han intercambiado iónicamente con grandes cationes de complejos de metal altamente cargados polinucleares. Los ejemplos de tales iones pueden incluir, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tal como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Por lo tanto, el término pilarización puede referirse a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes y altamente cargados, tal como los iones de Keggin. Estos cationes poliméricos pueden ser inmovilizados dentro de las capas intermedias de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, soportando efectivamente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. De este modo, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de red expandida se puede mantener y la porosidad se puede mejorar. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material de pilarización y el material de arcilla principal utilizado.

Los ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, Intercalation Chemistry, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Ch. 3, páginas 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente Estadounidense No. 4.452.910; Patente Estadounidense No. 5,376,611; y Patente Estadounidense No. 4.060.480.

El proceso de pilarización puede utilizar minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede utilizar cualquier arcilla pilarizada que pueda mejorar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para la pilarización pueden incluir, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) y trioctaédricas (Mg) y sus derivados tal como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas incluyen, entre otras, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla serpentina; ilita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada puede comprender bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es la montmorillonita.

La arcilla pilarizada puede ser pretratada si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada puede pretratarse secándola a unos 300°C bajo una atmósfera inerte, generalmente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de agregarla al reactor de polimerización. Si bien se describe un pretratamiento ejemplar en la memoria presente, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluida cualquier combinación de pasos de temperatura y tiempo, todos los cuales están abarcados por esta invención.

El soporte activador utilizado para preparar la composición catalítica que se usa en la presente memoria puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, incluidos, entre otros, zeolitas, óxidos inorgánicos, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se pueden utilizar incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesio, boria, toria, aluminofosfato, aluminio fosfato, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

Uno o más de los compuestos de metaloceno puede ser precontactado con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez que la mezcla precontactada de el/los complejo(s) de metaloceno, monómero de olefina, y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte activador, la composición que además comprende el soporte activador puede denominarse una mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada puede permanecer en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de cargarse en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

Uno o más de los compuestos de metaloceno puede ser precontactado con un monómero de olefina y un soporte activador durante un primer período de tiempo antes de contactar esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada del (de los) complejo(s) de metaloceno, monómero de olefina, y soporte activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición también se denomina mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada puede permanecer en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

CO-CATALIZADORES

En ciertos aspectos dirigidos a composiciones catalíticas que contienen un co-catalizador, el co-catalizador puede

comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, cuyos ejemplos incluyen compuestos de hidrocarbilo metálico sin haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilo metálico, compuestos de alquil metálico sin haluro, compuestos de haluro de alquil metálico, y así sucesivamente. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) divulgado en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un grupo 1, 2, 11, 12, 13, o 14 metal; alternativamente, un grupo 13 o 14 metal; o alternativamente, un grupo 13 metal. En consecuencia, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (haluro de hidrocarbilo metálico o hidrocarbilo metálico sin haluro) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc, boro, aluminio, o estaño; alternativamente, litio, sodio, o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, zinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio; o alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o alquilo metálico, con o sin haluro, puede comprender un hidrocarbilo o alquilo de litio, un hidrocarbilo o alquilo de magnesio, un hidrocarbilo o alquilo de boro, un hidrocarbilo o alquilo de zinc, o un hidrocarbilo o alquilo de aluminio.

En aspectos particulares dirigidos a composiciones catalizadoras que contienen a co-catalizador (por ejemplo, el activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminooxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, y esto incluye cualquier combinación de estos materiales. En un aspecto, el co-catalizador puede comprender un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminooxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. En aún otro aspecto, el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminooxano; alternativamente, un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, un compuesto iónico ionizante; alternativamente, un compuesto de organozinc; alternativamente, un compuesto de organomagnesio; o alternativamente, un compuesto de organolitio.

COMPUESTOS DE ORGANOALUMINIO

En algunos aspectos, las composiciones catalíticas que se incluyen en la presente memoria pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Tales compuestos pueden incluirse, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:

$(R^Z)_3Al$;

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

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

$Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$,

en donde cada X^7 independientemente puede ser un hidrocarbilo; cada X^8 independientemente puede ser un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro; y m puede ser de 1 a 3, inclusive. El hidrocarbilo se usa en este documento para especificar un grupo radical hidrocarbonado e incluye, por ejemplo, grupos arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquil, aralquenilo y aralquinilo.

En un aspecto, cada X^7 independientemente puede ser cualquier hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono divulgados en la presente memoria. Cada X^7 independientemente puede ser cualquier alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono divulgados en la presente memoria. Por ejemplo, cada X^7 independientemente puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, y similares, en aún otro aspecto de la presente invención.

Cada X^8 independientemente puede ser un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro. Cada X^8 puede seleccionarse independientemente de flúor y cloro. Aún, en otro aspecto, X^8 puede ser cloro.

En la fórmula, $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$, m puede ser un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m puede ser 3. El valor de m no está restringido a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos de sesquihaluro u otros compuestos agrupados de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio apropiados para su uso en conformidad con la presente divulgación pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluros de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos no limitativos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio

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

Se contempla un método para precontactar un compuesto (o compuestos) de metaloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina opcional para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador para formar una composición catalítica. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, típicamente aunque no necesariamente, se agrega una porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto de organoaluminio se puede agregar a la mezcla precontactada preparada cuando la mezcla precontactada se contacta con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto de organoaluminio puede usarse para preparar la composición catalítica en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes catalizadores pueden ser contactados en un solo paso.

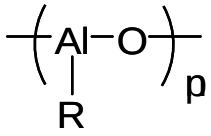
Además, más de un compuesto de organoaluminio se puede usar en el paso de precontacto o postcontacto. Cuando se agrega un compuesto de organoaluminio en varios pasos, las cantidades de compuesto de organoaluminio divulgadas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio utilizado en las mezclas precontactada y postcontacta, y cualquier compuesto adicional de organoaluminio agregado al reactor. Por lo tanto, las cantidades totales de los compuestos de organoaluminio se describen independientemente de si se utiliza un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

COMPUESTOS DE ALUMINOXANO

Se describe una composición católica que puede comprender un compuesto de aluminooxano. Como se usa en el presente documento, los términos "aluminoxano" y "compuesto de aluminoxano" se refieren a compuestos de aluminoxano, composiciones, mezclas, o especies discretas, independientemente de cómo se preparen, se formen o de otro modo se proporcionen dichos aluminoxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición que contiene un compuesto de aluminooxano .en la cual se proporciona aluminoxano como el poli(óxido de hidrocarbil aluminio), o en la que se proporciona aluminoxano como la combinación de un compuesto de alquil aluminio y fuente de protones activos tales como agua. Los aluminoxanos también pueden denominarse poli(óxidos de hidrocarbil aluminio) o organoaluminoxanos.

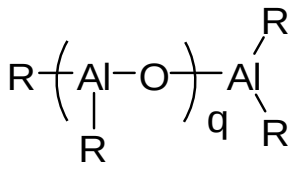
Los otros componentes catalizadores típicamente se pueden contactar con el aluminoxano en un disolvente de compuesto hidrocarburo saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, productos intermedios y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera puede ser recolectada por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición catalítica puede introducirse en el reactor de polimerización sin aislarse.

El compuesto de aluminoxano puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas, estructuras tipo jaulas, o mezclas de los tres. Los compuestos de aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:



;

en donde cada R en esta fórmula puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p en esta fórmula puede ser un número entero de 3 a 20, están abarcados por esta invención. El resto de AlRO mostrado aquí también puede constituir la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



;

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

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

Por lo tanto, los aluminoxanos que pueden emplearse en las composiciones catalíticas pueden ser representados generalmente por fórmulas tales como $(R\text{-}Al\text{-}O)_p$, $R(R\text{-}Al\text{-}O)_qAlR_2$ y similares. En estas fórmulas, cada grupo R independientemente puede ser un alquilo C1-C6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminoxano que se pueden usar de acuerdo con la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Metilaluminoxano, etilaluminoxano, y iso-butilaluminoxano se pueden preparar a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, y triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se les conoce como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio) y poli(óxido de isobutilo de aluminio), respectivamente. Un aluminoxano puede ser usado en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en Patente Estadounidense No. 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano $(R\text{-}Al\text{-}O)_p$ and $R(R\text{-}Al\text{-}O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepare, almacene y utilice el organoaluminoxano, el valor de p y q puede variar dentro de una muestra única de aluminoxano, y tales combinaciones de organoaluminoxanos se contemplan en la presente memoria.

En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminoxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminoxano (o aluminoxanos) y los moles totales de complejos de metaloceno en la composición en general puede ser entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar puede estar en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, se puede añadir aluminoxano a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/L a aproximadamente 1000 mg/L, de aproximadamente 0,1 mg/L a aproximadamente 100 mg/L, o de aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

Los organoaluminoxanos pueden ser preparados por diversos procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminoxano se describen en las Patentes Estadounidenses No. 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, el agua en un disolvente orgánico inerte puede reaccionar con un compuesto de alquil aluminio, tal como $(R^Z)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminoxano deseado. Si bien no pretende vincularse con esta declaración, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminoxano R-Al-O lineal y cíclica. Alternativamente, los organoaluminoxanos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de alquil aluminio, tal como $(R^Z)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

COMPUESTOS DE ORGANOBORO & ORGANOBORATO

La composición catalítica puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. Tales compuestos pueden incluir compuestos de boro neutro, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos de fluoroorganoboro y compuestos de borato de fluoroorgano.

Cualquier compuesto de fluoroorgano boro o borato fluoroorgano puede ser utilizado. Los ejemplos de compuestos de borato de fluoroorgano que pueden ser utilizados, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenilo)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro que se pueden utilizar como co-catalizadores en la presnete invención pueden incluir, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no pretenden limitarse a la siguiente teoría, estos ejemplos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro y compuestos relacionados pueden formar aniones de "coordinación débil" cuando se combinan con un complejo de metal de transición (ver por ejemplo, Patente Estadounidense 5.919.983).

Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, páginas 14756-14768.

En general, cualquier cantidad de compuesto de organoboro puede ser utilizada. La relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) organoboro o de organoborato y los moles totales de compuestos de metaloceno en la composición catalítica puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato utilizada puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejos de metaloceno. La cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles del compuesto de boro/borato por mol de los complejos de metaloceno.

COMPUESTOS IÓNICOS IONIZANTES

En otro aspecto, las composiciones catalíticas divulgadas en la presente memoria puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto aniónico que puede funcionar como un co-catalizador para mejorar la actividad de la composición catalítica. Aunque no pretende limitarse a ninguna teoría,

se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de metaloceno y convertir el complejo de metaloceno en uno o más complejos de metaloceno catiónicos, o complejos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no pretende limitarse a ninguna teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante mediante la extracción total o parcial de un ligando aniónico, tal como el ligando X monoaniónico, del complejo de metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un co-catalizador independientemente de si se ioniza el compuesto de metaloceno, sintetiza un ligando X de manera que forme un par de iones, debilita el enlace metal-X en el metaloceno, simplemente se coordina con un ligando X, o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el compuesto de metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en su conjunto, en comparación con una composición catalítica que no contiene un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tri(n-butil)amonio tetraquis(p-tolil)borato, tri(n-butil)amonio tetraquis(m-tolil)borato, tri(n-butil)amonio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amonio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amonio tetraquis[3,bis(trifluorometil)fenil]borato, tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetraquis(p-tolil)borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis(m-tolil)borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio tetraquis(p-tolil)borato, trifenilcarbenio tetraquis(m-tolil)borato, trifenilcarbenio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, trifenilcarbenio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbenio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tropilio tetraquis(p-tolil)borato, tropilio tetraquis(m-tolil)borato, tropilio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, tropilio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, tropilio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tropilio tetraquis(pentafluorofenil) borato, litio tetraquis(pentafluorofenil)borato, litio tetrafenilborato, litio tetraquis(p-tolil)borato, litio tetraquis(m-tolil)borato, litio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, litio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, litio tetrafluoroborato, sodio tetraquis(pentafluorofenil)borato, sodio tetrafenilborato, sodio tetraquis(p-tolil)borato, sodio tetraquis(m-tolil)borato, sodio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, sodio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, sodio tetrafluoroborato, potasio tetraquis(pentafluorofenil)borato, potasio tetrafenilborato, potasio tetraquis(p-tolil)borato, potasio tetraquis(m-tolil)borato, potasio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, potasio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, potasio tetrafluoroborato, litio tetraquis(pentafluorofenil)aluminato, litio tetrafenilaluminato, litio tetraquis(p-tolil)aluminato, litio tetraquis(m-tolil)aluminato, litio tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato, litio tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato, litio tetrafluoroaluminato, sodio tetraquis(pentafluorofenil)aluminato, sodio tetrafenilaluminato, sodio tetraquis(tolil)aluminato, sodio tetraquis(m-tolil)aluminato, sodio tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato, sodio tetraquis(3,5 dimetilfenil)aluminato, sodio tetrafluoroaluminato, potasio tetraquis(pentafluorofenil)aluminato, potasio tetrafenilaluminato, potasio tetraquis(p-tolil)aluminato, potasio tetraquis(m-tolil)aluminato, potasio tetraquis(2,4 dimetilfenil)aluminato, potasio tetraquis (3,5-dimetilfenil)aluminato, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no están limitados a estos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes estadounidenses No. 5.576.259 y 5.807.938.

COMPUESTOS DE ORGANOZINC, ORGANOMAGNESIO, Y ORGANOLITIO

Otros aspectos están dirigidos a la composición catalítica que puede incluir un compuesto de organozinc, un compuesto orgánico de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o una combinación de ellos. En algunos aspectos, estos compuestos tienen las siguientes fórmulas generales:

$Zn(X^{10})(X^{11})$;

$Mg(X^{12})(X^{13})$; y

$Li(X^{14})$.

En estas fórmulas, X^{10}, X^{12}, y X^{14} independientemente pueden ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18}, y X^{11} y X^{13} independientemente pueden ser H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o hidrocarboxi C_1 a C_{18}. Se contempla que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser iguales, o que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser diferentes.

En un aspecto, X^{10}, X^{11}, X^{12}, X^{13}, y X^{14} independientemente pueden ser cualquier grupo de hidrocarbilo C_1 a C_{18}, grupo de hidrocarbilo C_1 a C_{12}, grupo hidrocarbilo C_1 a C_8, o grupo de hidrocarbilo C1 a C5 divulgados en la presente memoria. En otro aspecto, X^{10}, X^{11}, X^{12}, X^{13}, y X^{14} independientemente pueden ser cualquier grupo alquilo C_1 a C_{18}, grupo alquenilo C2 a C18, grupo arilo C6 a C18, grupo aralquilo C7 a C18 divulgados en la presente memoria; alternativamente, cualquier grupo alquilo C_1 a C_{12}, grupo alquenilo C2 a C12, grupo arilo C6 a C12, o grupo aralquilo C 7 a C12 divulgados en la presente memoria; o alternativamente, cualquier grupo alquilo C 1 a C5, grupo alquenilo C2 a C5, grupo arilo C6 a C8, o grupo aralquilo C7 a C8 divulgados en la presente memoria. Así, X^{10}, X^{11}, X^{12}, X^{13}, y X^{14} independientemente puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo,

un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, un grupo octadecenilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, o un grupo tolilo, y similares. En aún otro aspecto, X^{10}, X^{11}, X^{12}, X^{13}, y X^{14} independientemente pueden ser metilo, etilo, propilo, butilo, o pentilo (por ejemplo, neopentilo), o ambos X^{10} y X^{11} (o ambos X^{12} y X^{13}) pueden ser metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o pentilo (por ejemplo, neopentilo).

X^{11} y X^{13} independientemente pueden ser H, a un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o hidrocarboxi C_1 a C_{18} (por ejemplo, cualquier grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}, C_1 a C_{12}, C_1 a C_{10}, o C_1 a C_8 divulgados en la presente memoria). En algunos aspectos, X^{11} y X^{13} independientemente pueden ser H, un haluro (por ejemplo, Cl), o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18}; alternativamente, H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 o hidrocarboxi C_1 a C_8; o alternativamente, H, Br, Cl, F, I, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo (por ejemplo, neopentilo), hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, tolilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, fenoxi, toloxi, xiloxi, o benzoxi.

En otros aspectos, el compuesto de organozinc y/o organomagnesio pueden tener uno o dos restos hidrocarbilsililo. Cada hidrocarbilo del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo divulgado en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_{18}, un grupo alquenilo C_2 a C_{18}, un grupo arilo C_6 a C_{18}, un grupo aralquilo C_7 a C_{18}, etc.). Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de los grupos hidrocarbilsililo pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsilo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo, trimetilsililmetilo, y similares.

Los compuestos de organozinc ilustrativos que se pueden utilizar como co-catalizadores pueden incluir, pero no se limitan a, dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsilil)zinc, di(trietilsilil)zinc, di(triisopropilsilil)zinc, di(trifenilsilil)zinc, di(alildimetilsilil)zinc, di(trimetilsililmetil)zinc, y similares, o combinaciones de los mismos.

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

Del mismo modo, los ejemplos de compuestos de organolitio pueden incluir, pero no se limitan a, metillitio, etillitio, propillitio, butillitio (por ejemplo, t-butillitio), neopentillitio, trimetilsililitio, fenillitio, tolillitio, xililitio, bencillitio, (dimetilfenil)metillitio, alillitio, y similares, o combinaciones de los mismos.

MONÓMEROS DE OLEFINAS

Los reactivos insaturados que pueden emplearse con las composiciones catalíticas y los procesos de polimerización divulgados en la presente memoria típicamente pueden incluir compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Los procesos de homopolimerización pueden usar una única olefina tal como etileno o propileno. Las reacciones de copolimeroización, terpolimerización, etc., utilizan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros de etileno, terpolímeros, etc. resultantes generalmente pueden contener una cantidad mayor de etileno (> 50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que pueden ser copolimerizados con etileno a menudo pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

Se emplean olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden ser polimerizados con las composiciones catalizadas divulgados en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen,

entre otras, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno y similares, también pueden ser polimerizadas como se describe en la presente memoria. El estireno también se puede emplear como un monómero. El monómero de olefina puede comprender una olefina C2-C20; alternativamente, una alfa-olefina C2-C20; alternativamente, una olefina C2-C10; alternativamente, una alfa-olefina C2-C10; alternativamente, el monómero de olefina puede comprender etileno; o alternativamente, el monómero de olefina puede comprender propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina y el comonómero de olefina independientemente pueden comprender, por ejemplo, una alfa-olefina C2-C20. El monómero de olefina puede comprender etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero (por ejemplo, una alfa-olefina C2-C20, una alfa-olefina C3-C20, etc.). De acuerdo a la presnete invención, el monómero de olefina utilizado en el proceso de polimerización comprende etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina apropiados pueden incluir, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y similares, o combinaciones de los mismos. De acuerdo a otro aspecto de la presente invención, el monómero de olefina puede comprender etileno, y el comonómero puede comprender una alfa-olefina C3-C10; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-hexeno; o alternativamente, el comonómero puede comprender 1-octeno.

En general, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización para producir un copolímero puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. La cantidad de comonómero introducida en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. En aún otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. Sin embargo, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de polimerización puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero.

Si bien no pretende limitarse a esta teoría, cuando se usan como reactivos olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o retardar el proceso de polimerización. Por lo tanto, no se espera que la o las porción/es cíclica/s y/o ramificada/s de la olefina eliminadas en cierta medida del doble enlace carbono-carbono impidan la reacción de la manera en que los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono podrían.

De acuerdo con la presente invención, al menos un monómero/reactante es etileno, por lo que la reacción de polimerización puede ser una homopolímerización que involucra solo etileno, o una copolimerización con una olefina diferente acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida. Además, las composiciones catalíticas se pueden utilizar en la polimerización de compuestos de diolefina que incluyen, entre otros, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

COMPOSICIONES CATALÍTICAS

Se pueden emplear composiciones catalíticas que contienen el componente catalizador I, componente catalizador II, un activador (uno o más de uno), y opcionalmente, un co-catalizador. También se pueden emplear composiciones catalíticas que contienen el componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III, un activador (uno o más de uno), y opcionalmente, un co-catalizador. Estas composiciones catalíticas se pueden utilizar para producir poliolefinas - homopolímeros, copolímeros, y similares – para una variedad de aplicaciones de uso final. Los componentes catalizadores I, II, y III son como se debate más arriba. Se contempla que la composición catalítica puede contener más de un componente catalizador I compuesto de metaloceno, y/o más de un componente catalizador II compuesto de metaloceno, y/o más de un componente catalizador III compuesto de metaloceno. Además, los compuestos catalíticos adicionales, distintos de los especificados como componente catalizador I, II, o III, se pueden emplear en las composiciones catalíticas y/o los procesos de polimerización, siempre que el (los) compuesto(s) catalítico(s) adicional(es) no desmerezcan las ventajas divulgadas en la presente memoria. Además, también se puede utilizar más de un activador.

Los compuestos de metaloceno del componente catalizador I son como se debate más arriba. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalizador I puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula (I). Los compuestos de metaloceno con puente del componente catalizador II también son como se debate más arriba. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalizador II puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (II). Además, los compuestos de mitad metaloceno del componente catalizador III son como se debate más arriba.

Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalizador III puede comprender (o consistir esencialmente en, o

consistir en) un compuesto con mitad metaloceno que tiene la fórmula (IIIA) o formula (IIIB).

En general, las composiciones catalíticas pueden comprender el componente catalizador I, componente catalizador II, y un activador, o alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III, y un activador. El activador puede comprender un soporte activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones). Los soportes activadores útiles se divulgan más arriba. Opcionalmente, dichas composiciones catalíticas pueden comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de co-catalizador (co-catalizadores adecuados, tal como los compuestos de organoaluminio, también son como se debate más arriba). De ese modo, una composición catalítica puede comprender el componente catalizador I, componente catalizador II, un soporte activador (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III, un soporte activador), y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos; alternativamente, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos. Por consiguiente, una composición catalítica puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio sin puente; un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio con puente con un grupo fluorenilo; opcionalmente, un compuesto con mitad metaloceno; alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

Se proporciona una composición catalítica que comprende componente el catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está sustancialmente libre de compuestos de aluminoxanos, organoboro o organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y/o otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminoxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos de organoboro o organoborato; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se discute más adelante, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica puede consistir esencialmente en el componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde no hay otros materiales presentes en la composición catalítica que aumentarían/disminuirían la actividad de la composición catalítica en más de aproximadamente 10% de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, se pueden emplear estos activadores/co-catalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende el componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), y un soporte activador además puede comprender un co-catalizador opcional. Los co-catalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminoxano, compuestos de organoboro o organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, compuestos de organoaluminios, compuestos de organozinc, compuestos de organomaginesio, compuestos de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. Más de un co-catalizador puede estar presente en la composición catalítica.

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

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición catalítica es una composición catalítica que comprende un activador (uno o más de uno), solamente un componente catalizador II compuesto de metaloceno, solamente un componente catalizador II compuesto de metaloceno, y solamente un componente catalizador III compuesto con mitad metaloceno (si está presente). En estos u otros aspectos, la composición catalítica puede comprender un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones); solamente un compuesto de metaloceno a base de hafnio o zirconio sin puente; solamente un compuesto de metaloceno a base de hafnio o circonio con puente con un grupo fluorenilo; y opcionalmente, solamente un compuesto con mitad metaloceno.

Los métodos para fabricar esas composiciones catalíticas abarcan, tal como, por ejemplo, poner en contacto los respectivos componentes catalizadores en cualquier orden o secuencia.

El componente catalizador I, componente catalizador II, o componente catalizador III, o cualquier combinación de los mismos, puede precontactarse con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina para ser polimerizado, y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un soporte activador. El primer período de tiempo de contacto, el tiempo de contacto previo, entre el/los compuesto/s de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio típicamente varía de un período de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se pueden emplear tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el proceso de precontacto se puede realizar en varios pasos, en lugar de un solo paso, en el que se pueden preparar múltiples mezclas, cada una de ellas comprende un conjunto diferente de componentes catalizadores. Por ejemplo, al menos dos componentes catalizadores pueden ser contactados formando una primera mezcla, seguido del contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalizador que forma una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Se pueden realizar múltiples pasos de precontacto en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además, múltiples pasos de precontacto pueden ser llevados a cabo en serie (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes catalizadores se puede formar en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente potencial se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se colocará típicamente corriente abajo del primer recipiente.

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

Los diferentes componentes catalizadores (por ejemplo, un componente catalizador I, II, y/o III metaloceno, un soporte activador, un co-catalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ser contactados en el reactor de polimerización simultáneamente mientras la reacción de polimerización está procediendo. Alternativamente, dos o más de estos componentes catalizadores pueden ser precontactados en un recipiente antes de ingresar a la zona de reacción. Este paso de precontacto puede ser continuo, en el cual el producto precontactado puede ser alimentado continuamente al reactor, o puede ser un proceso paso a paso o por lotes en el que se puede agregar un lote de producto precontacto para producir una composición catalítica. Este paso de precontacto puede realizarse durante un período de tiempo que puede variar desde unos pocos segundos hasta varios días, o más. En este aspecto, el paso de precontacto continuo generalmente puede durar aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, el paso de precontacto continuo puede durar de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

En un aspecto, una vez que la mezcla precontactada del componente catalizador I y/o componente catalizador II y/o componente catalizador III, un monómero de olefina (si se usa), y un co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con un soporte activador, esta composición (con la adición del soporte activador) se puede denominar "mezcla post-contactada". La mezcla precontactada opcionalmente puede permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el soporte activador generalmente oscilan entre 1 minuto y aproximadamente 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto puede estar en el intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. El paso de precontacto, el paso de postcontacto, o ambos, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere un paso de precontacto ni un paso de postcontacto.

La mezcla precontactada se puede calentar una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, la impregnación, la interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador, de modo que una parte de los componentes de la mezcla precontactada se inmovilice, se adsorba o se deposite en ella. Donde se emplea calentamiento, la mezcla precontactada generalmente puede ser calentada hasta una temperatura de entre aproximadamente -17,8°C (0°F) a aproximadamente 65,6°C (150°F), o de aproximadamente 4,4°C (40°F) a aproximadamente 35°C (95°F).

La relación en peso de componente catalizador I y componente catalizador II en la composición catalítica puede estar en el intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:8, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3; de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5, de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 1:1,25, o de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1:1,1. Si está presente, el porcentaje en peso de componente catalizador III en la composición catalítica puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 a

aproximadamente 50%, de aproximadamente 5 a aproximadamente 45%, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40%, de aproximadamente 10 a aproximadamente 50%, de aproximadamente 10 a aproximadamente 40%, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30%. Estos porcentajes en peso se basan en el peso total de los componentes catalizadores I, II, y III que equivalen al 100%, y no incluye otros componentes de la composición catalítica, por ejemplo, activador, co-catalizador, etc.

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

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

La relación en peso de compuestos de metaloceno (total de componente catalizador I, II, y opcionalmente III) y soporte activador puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un soporte activador, esta relación se basa en el peso total del soporte activador. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. Aún, en otro aspecto, la relación en peso de los compuestos de metaloceno y el soporte activador puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Las composiciones catalíticas divulgadas en la presente memoria en general tienen una actividad catalítica mayor que aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) por gramo de soporte activador por hora (abreviado g/g/hora). En otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 250, o mayor que aproximadamente 500 g/g/hr. En aún otro aspecto, las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden caracterizar por tener una actividad catalítica mayor que aproximadamente 550, mayor que aproximadamente 650, o mayor que aproximadamente 750 g/g/hr. Aún, en otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 1000 g/g/hr, mayor que aproximadamente 2000 g/g/hr, o mayor que aproximadamente 3000 g/g/hr, y a menudo tan alta como 5000-10.000 g/g/hr. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, con un co-catalizador de triisobutilaluminio, utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión del reactor de aproximadamente 390 psig. Además, en algunos aspectos, el soporte activador puede comprender alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta de sílice fluorada, aunque no se limita a esto.

Como se describe en este documento, cualquier combinación de componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III (si se usa), un soporte activador, un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina (si se usa), puede ser precontactada. Cuando se produce cualquier precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina utilizado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina a polimerizar. Además, cuando se emplea un paso de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalizadores durante un primer período de tiempo, esta mezcla precontactada se puede usar en un posterior paso de postcontacto entre cualquier otra combinación de componentes catalizadores durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, se puede/n usar uno o más compuestos de metaloceno, compuesto de organoaluminio, y opcionalmente 1-hexeno en un paso de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada puede ser contactada con el soporte activador para formar una mezcla post-contactada que puede ser contactada durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación de el/los compuesto/s de metaloceno, el monómero olefínico (si se usa), el soporte activador, y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla precontactada opcionalmente puede ser permanecer en contacto por un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el proceso de polimerización. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualquier componente catalizador restante puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones catalíticas que se describen en la presente memoria se pueden utilizar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Uno de estos procesos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica que se describe en la presente memoria puede comprender poner en contacto con la composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina (uno

o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica comprende componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un activador, y un co-catalizador opcional. Los componentes catalizadores I, II, y III son como se debate en la presente memoria. Por ejemplo, el componente catalizador I puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente que tiene la fórmula (I), componente catalizador II puede comprender un compuesto de metaloceno con puente que tiene la fórmula (II), y componente catalizador III puede comprender un compuesto con mitad metaloceno que tiene la fórmula (IIIA) o fórmula (IIIB).

El proceso de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), y un activador, en donde el activador comprende un soporte activador. Los soportes activadores útiles en los procesos de polimerización se divulgan en la presente memoria. La composición catalítica, opcionalmente, puede comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (u otro co-catalizador adecuado). De ese modo, un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica puede emplear una composición catalítica que comprende componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, titania-sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternativamente un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octililaluminio, hidruro de diisobutilalino, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

El proceso de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un co-catalizador opcional, en donde el co-catalizador puede comprender un compuesto de aluminooxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. En consecuencia, en la presente memoria se divulga un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica, donde los procesos comprenden poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, y la composición catalítica puede comprender componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de aluminooxano; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organoboro u organoborato; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto iónico ionizante; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organozinc; alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organomagnesio; o alternativamente, componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un soporte activador, y un compuesto de organolitio. Además, se puede emplear más de un co-catalizador, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminooxano, un compuesto de organoaluminio y un compuesto iónico ionizante, etc.

El proceso de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende solamente un componente catalizador I compuesto de metaloceno, solamente un componente catalizador II compuesto de metaloceno, solamente un componente catalizador III compuesto con mitad metaloceno (si está presente), un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio.

El proceso de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminooxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

Las composiciones catalíticas que se describen en la presente memoria están destinadas a cualquier método de polimerización de olefinas que utilizan varios tipos de sistemas de reactor de polimerización y reactores. El sistema de reactor de polimerización puede incluir cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefinas (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse reactor por lotes, reactor de

suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos. Se utilizan condiciones de polimerización adecuadas para los diversos tipos de reactores. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender autoclave o reactores tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procesos continuos pueden utilizar la descarga intermitente o continua del producto. Los procesos también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo (por ejemplo, un solo reactor, doble reactor, más de dos reactores). La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores separados de polimerización interconectados por un dispositivo de transferencia que permite transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de el/los otro/s reactor/es.

Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores subsiguientes para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluya, entre otros, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de fase gaseosa, una combinación de reactores de fase gaseosa y en bucle, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de alta presión con reactores de fase gaseosa y/o de bucle. Los múltiples reactores pueden ser operados en serie, en paralelo, o ambos. Por lo tanto, en la presente memoria se divulga un sistema de reactores de polimerización que comprende un solo reactor, que comprende dos reactores, y que comprende más de dos reactores. El sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, en ciertos aspectos de la presente invención, así como también combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

El sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle que comprende bucles verticales o horizontales. Monómero, diluyente, catalizador y comonómero pueden alimentarse continuamente a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede someterse a destilación para eliminar el polímero sólido de los líquidos que forman el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar varias tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, entre otras, destilación que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón, o separación por centrifugación.

Se describe un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso en forma de partículas), por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses No. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, entre otros, monómero que es polimerizado e hidrocarburos que son líquidos en condiciones de polimerización. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones a granel donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente Estadounidense No. 5.455.314.

El sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclaje continuo que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje puede retirarse del lecho fluidizado y reciclarse nuevamente en el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede ser retirado del reactor y un monómero nuevo o fresco se puede agregar para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa de olefinas en varias etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización en fase gaseosa mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador que se forma en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las Patentes Estadounidenses No. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

Un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se agregan monómeros frescos, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes pueden ser introducidos en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para la polimerización. El calor y la presión pueden emplearse adecuadamente para obtener las condiciones óptimas de reacción de polimerización.

El sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de solución en donde el

monómero (y el comonómero, si se usa) se ponen en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada o por otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero puede ponerse en fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán lugar a la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas uniformes de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los sistemas de reactor de polimerización pueden comprender, además, cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizadores o componentes catalizadores, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados pueden comprender además sistemas para la purificación de materia prima, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio, y control de procesos.

Las condiciones de polimerización que se controlan por su eficiencia y para proporcionar las propiedades del polímero deseadas pueden incluir la temperatura, la presión y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, dependiendo del tipo de reactor/es de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización generalmente puede caer dentro de un intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 95°C. Varias condiciones de polimerización pueden mantenerse sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular de polímero de olefína.

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

En la presente memoria se divulgan procesos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina (por ejemplo, copolímero de etileno) producido mediante el proceso puede tener cualquiera de las propiedades poliméricas divulgadas en la presente memoria, por ejemplo, una densidad de aproximadamente 0,930 a aproximadamente 0,948 g/cm ^{3,} y/o una viscosidad de cizallamiento cero mayor que aproximadamente 5 x 10^5 Pa-sec (a 190 °C), y/o un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,40 (a 190 °C), y/o un peso molecular máximo (Mp) en un intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 130.000 g/mol, y/o una distribución de comonómero inversa, y/o una carga de tracción constante con muesca de un solo punto (SP-NCTL) de al menos 6.500 horas, y/o a relación de estiramiento natural (NDR) menor que o igual a aproximadamente 525 %, y/o una relación entre la relación de estiramiento natural (NDR, %) y densidad (g/cm^3) definida por la ecuación, NDR < 7800(densidad) - 6800, y/o una relación entre relación de estiramiento natural (NDR, %) y densidad (g/cm^3) definida por la ecuación, NDR < 13404(densidad) - 12050.

También se describen en la presente memoria procesos de polimerización de olefinas conducidos en ausencia de hidrógeno añadido. Un proceso de polimerización de olefinas puede comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un activador, y un co-catalizador opcional, y en donde el proceso de polimerización es conducido en ausencia de hidrógeno añadido (no se añade ningún hidrógeno al sistema de reactor de polimerización). Como reconocería un experto en la técnica, el hidrógeno puede ser generado in situ por las composiciones de catalizador de metaloceno en varios procesos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición específica del catalizador y el/los compuestos/s de metaloceno empleado/s, el tipo de proceso de polimerización utilizado, las condiciones de reacción de polimerización utilizadas, y así sucesivamente.

En otros aspectos, puede ser deseable realizar el proceso de polimerización en presencia de una cierta cantidad de hidrógeno añadido. Por consiguiente, un proceso de polimerización de olefinas puede comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la

composición catalítica comprende el componente catalizador I, componente catalizador II (o componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III), un activador, y un co-catalizador opcional, y en donde el proceso de polimerización se realiza en presencia de hidrógeno añadido (se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización). Por ejemplo, la relación de hidrógeno y el monómero de olefina en el proceso de polimerización se puede controlar, a menudo mediante la relación de alimentación de hidrógeno y el monómero de olefina que ingresan al reactor. La relación de hidrógeno añadido y monómero de olefina en el proceso se puede controlar en una relación en peso que cae dentro de un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm, o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

La relación de alimentación o reactivo de hidrógeno y monómero de olefina puede mantenerse sustancialmente constante durante la ejecución de la polimerización para un determinado grado de polímero. Es decir, la relación de hidrógeno: monómero de olefina puede seleccionarse en una proporción particular dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm más o menos, y se mantiene en la relación dentro de aproximadamente +/- 25% durante la ejecución de la polimerización. Por ejemplo, si la relación objetivo es de 100 ppm, entonces mantener la relación de hidrógeno: monómero de olefina sustancialmente constante implicaría mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, y generalmente es, sustancialmente constante a lo largo de la ejecución de la polimerización para un determinado grado de polímero.

Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que el monómero, comonómero (o comonómeros), y/o hidrógeno puede ser pulsado periódicamente en el reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la Patente Estadounidense No. 5.739.220 y en la Publicación de Patente Estadounidense No. 2004/0059070.

La concentración de los reactivos que entran al sistema de reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará con la resina de polímero y el método para formar ese producto en última instancia puede determinar las propiedades y atributos de polímero deseados.

Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tracción, flexión, impacto, deslizamiento, relajación de esfuerzos y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadenas largas y mediciones reológicas.

Esta invención también está dirigida, y abarca, los polímeros producidos mediante cualquiera de los procesos de polimerización divulgados en la presente memoria. Los artículos de manufactura se pueden formar a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos de acuerdo con esta invención.

POLÍMEROS y ARTÍCULOS

El polímero de olefina puede comprender un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno (por ejemplo, etileno/a-olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), un terpolímero de etileno, y similares, incluidas las combinaciones de los mismos. En un aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno, mientras que en otro aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

El polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero de etileno, y sus propiedades pueden caracterizarse por diversas técnicas analíticas conocidas y utilizadas en la industria de las poliolefinas.

Los artículos manufacturados pueden ser formados a partir de y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de la presente invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

El polímero de etileno de la presente invención tiene una densidad de aproximadamente 0,930 a aproximadamente 0,948 g/cm^3, una viscosidad de cizallamiento cero mayor que aproximadamente 5 x 10^5 Pa-sec (a 190°C), un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,40 (a 190°C), un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 600.000 g/mol y una distribución de comonómero inversa. Estos polímeros de etileno consistentes con la presente invención también pueden tener cualquiera de las propiedades del polímero enumeradas a continuación y en cualquier combinación.

Los polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con algunos aspectos de la presente invención generalmente pueden tener un índice de fusión (MI) de 0 a aproximadamente 10 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a aproximadamente 5 g/10 min, de 0 a aproximadamente 2 g/10 min, o de 0 a aproximadamente 1 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de la presente invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de 0 a aproximadamente 1,5, de 0 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 g/10 min.

La densidad del polímero de etileno está en un intervalo de aproximadamente 0,930 a aproximadamente 0,948 g/cm$^{3.}$ Aún, en otro aspecto, la densidad puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,933 a aproximadamente 0,948 g/cm^{3,} tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,933 a aproximadamente 0,946, de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,947, de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,946, de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,944, o de aproximadamente 0,936 a aproximadamente 0,944 g/cm^3.

Generalmente, los polímeros producidos en aspectos de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de cadena larga, con típicamente menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, pero mayor que cero, y similar en contenido de LCB a los polímeros mostrados, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses No. 7.517.939, 8.114.946 y 8.383.754. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono total puede ser inferior a aproximadamente 0,008, inferior a aproximadamente 0,007, inferior a aproximadamente 0,005, o inferior a aproximadamente 0,003 de LCB por 1000 átomos de carbono en total. Las ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales se pueden determinar como se describe en la Patente Estadounidense No. 8.114.946; "Diagnosing Long-Chain Branching in Polyetilenes," J. Mol. Struct. 485-486, 569-584 (1999); Y. Yu, D.C. Rohlfing, G.R. Hawley, y P.J. DesLauriers, Polymer Preprint, 44, 50, (2003); y J. Phys. Chem. 1980, 84, 649.

De acuerdo con los aspectos de esta descripción, los polímeros de etileno pueden tener una carga de tensión constante con un solo punto con muesca (SP-NCTL) de al menos 6.500 horas. Más aún, en algunos aspectos, los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener una carga de tensión constante con un solo punto con muesca (SP-NCTL) de al menos 7.000 horas, al menos 7.500 horas, al menos 8.000 horas, al menos 8.500 horas, al menos 9.000 horas, o al menos 10.000 horas, y con frecuencia pueden variar tan alto como 15.000 a 20.00 horas. La prueba generalmente se detiene después de que se alcanza un cierto número de horas y, dada la larga duración de la prueba, el límite superior de SP-NCTL (en horas) generalmente no está determinado.

A menudo, los polímeros de etileno pueden tener una relación de estiramiento natural (NDR) menor que o igual a aproximadamente 525%, menor que o igual a aproximadamente 520%, menor que o igual a aproximadamente 510 %, o menor que o igual a aproximadamente 500 %. Los intervalos no limitantes representativos incluyen lo siguiente: de aproximadamente 400 a aproximadamente 525 %, de aproximadamente 400 a aproximadamente 515 %, de aproximadamente 420 a aproximadamente 520 %, de aproximadamente 430 a aproximadamente 515 %, y similares. En estos u otros aspectos, polímeros de etileno divulgados en la presente memoria pueden tener una relación entre relación de estiramiento natural (NDR, %) y densidad (g/cm^3) definida por la ecuación, NDR <7800(densidad) - 6800; alternativamente, NDR <7800(densidad) - 6820; alternativamente, NDR <7800(densidad) - 6840; alternativamente, NDR < 13404(densidad) - 12050; alternativamente, NDR < 13404(densidad) - 12070; o alternativamente, NDR < 13404(densidad) - 12090.

En algunos aspectos, los polímeros de etileno de la presente invención pueden tener un valor PSP2 en un intervalo de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 14. En otros aspectos, el valor PSP2 puede estar en el intervalo de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 13, o de aproximadamente 9 a aproximadamente 12,5. PSP2 se refiere al Parámetro de Estructura Primaria 2 según lo descrito y determinado en la Patente Estadounidense No. 8.048.679.

Los copolímeros de etileno, por ejemplo, producidos utilizando los procesos de polimerización y sistemas catalizadores descritos anteriormente, tienen una distribución de comonómero inversa, en general, los componentes de mayor peso molecular del polímero tienen mayor incorporación de comonómeros que los componentes de menor peso molecular. Por lo general, aumenta la incorporación de comonómeros al aumentar el peso molecular. En un aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mw que en Mn. En otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mz que en Mw. En aún otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mz que en Mn. En aún otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en un peso molecular de 10^6 puede ser mayor que en un peso molecular de 10^5.

Los polímeros de etileno, tal como homopolímeros, copolímeros, etc., consistentes con varios aspectos de la presente invención en general pueden tener un peso molecular pico (Mp), por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 130.000, de aproximadamente 35.000 a aproximadamente 120.000, de aproximadamente 35.000 a aproximadamente 100.000, de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 110.000, de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 95.000, de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 100.000, de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 90.000, o de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 80.000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un índice de fusión de carga superior (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, de aproximadamente 4 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 g/10 min. En otro aspecto, polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un HLMI en un intervalo de 0 a aproximadamente 50, de 0 a aproximadamente 40, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 45, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 g/10 min.

En un aspecto, los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener una relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersidad, en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25, de aproximadamente 7 a aproximadamente 22, de aproximadamente 7 a aproximadamente 20, de aproximadamente 8 a aproximadamente 20, de aproximadamente 8 a aproximadamente 18, o de aproximadamente 9 a aproximadamente 18. En otro aspecto, polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, de aproximadamente 11 a aproximadamente 48, de aproximadamente 10 a aproximadamente 45, o de aproximadamente 12 a aproximadamente 30.

En un aspecto, polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 7,5, de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,5, de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 7, de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 6,2, de aproximadamente 5 a aproximadamente 6,5, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 6. En otro aspecto, polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 8, de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 7, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 7,5, o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 6.

Los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria tienen un Mw en un intervalo de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 600.000, de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 550.000, o de aproximadamente 175.000 a aproximadamente 375.000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 60.000, de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 35.000, de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 55.000, de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 30.000, de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 50.000, o de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 28.000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un Mn en un intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 30.000, de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 25.000, de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 17.000, de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 15.000, o de aproximadamente 6.000 a aproximadamente 12.000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio z (Mz) en un intervalo de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 5.000.000, de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 3.000.000, de aproximadamente 1,100.000 a aproximadamente 4.000.000, de aproximadamente 1.100.000 a aproximadamente 2.500.000, de aproximadamente 1.200.000 a aproximadamente 3.000.000, o de aproximadamente 1.200.000 a aproximadamente 2.000.000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria pueden tener un Mz en un intervalo de aproximadamente 450.000 a aproximadamente 4.000.000, de aproximadamente 450.000 a aproximadamente 3.000.000, de aproximadamente 520.000 a aproximadamente 2.500.000, o de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 800.000 g/mol.

Los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria tienen un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,40, de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,30, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,25, de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,35, o de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,28.

Los polímeros de etileno que se describen en la presente memoria tienen una viscosidad de cizallamiento cero a 190 °C mayor que o igual a aproximadamente 5×10^5, mayor que o igual a aproximadamente $7,5 \times 10^5$, mayor que o igual a aproximadamente 1×10^6, en un intervalo de aproximadamente 5×10^5 a aproximadamente 1×10^{12}, en un intervalo de aproximadamente 1×10^6 a aproximadamente 1×10^9, o en un intervalo de aproximadamente 1×10^6 a aproximadamente 5×10^8 Pa-sec.

Los polímeros de etileno de acuerdo con ciertos aspectos de la invención, a menudo pueden tener una distribución de peso molecular bimodal (según lo determinado mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) u otra técnica analítica reconocida). A menudo, en una distribución de peso molecular bimodal, hay un valle entre los picos, y los picos se pueden separar o desenredarse. Típicamente, una distribución de peso molecular bimodal puede caracterizarse como que tiene un componente (o distribución) de peso molecular alto identificable y un componente (o distribución) de peso molecular bajo identificable.

Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros, copolímeros, etc., se pueden formar en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender los polímeros de la presente invención incluyen, entre otros, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película de envasado de alimentos o un contenedor, un artículo de servicio de alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente de uso doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, un tubo, una lámina o cinta, un juguete, y similares. Se pueden emplear diversos procesos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitativos de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformado, y similares. Además, a menudo se

agregan aditivos y modificadores a estos polímeros con el fin de proporcionar beneficiosos procesamientos de polímeros o productos de uso final. Tales procesos y materiales se describen en Modern Plastics Encyclopedia, mediados de noviembre de 1995, número, vol. 72, No. 12; y Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992.

Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido mediante cualquiera de los procesos de polimerización divulgados en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema de reactor de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender el componente catalizador I, componente catalizador II, componente catalizador III opcional, un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), y un co-catalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de formación puede comprender la mezcla, el proceso de fusión, la extrusión, el moldeado, el termoformado, y similares, incluidas las combinaciones de los mismos.

EJEMPLOS

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de la presente invención. Varios otros aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en el presente documento, pueden ser sugeridos a un experto en la técnica sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos, y índice de fusión de carga superior (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21,60 gramos. La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) en una muestra moldeada por compresión, se enfrió a aproximadamente 15°C por hora y se acondicionó durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C. La relación de estiramiento natural (NDR,%) se determinó de acuerdo con ASTM D638 (véase también la Patente Estadounidense No. 7.589.162, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad). Las tensiones con muescas (carga de tracción constante con un solo punto con muescas, SP-NCTL, horas), una medida de la resistencia al agrietamiento por tensión de polímero, se determinaron de acuerdo con ASTM D5397 con un límite de alargamiento del 30%.

Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron utilizando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, una compañía de Agilent) equipado con un detector de IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) a 145 °C. El caudal de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se estableció en 1 ml/min, y las concentraciones de solución de polímero estuvieron en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de la muestra se realizó a 150°C durante aproximadamente 4 horas con agitación ocasional y suave, antes de que las soluciones se transfirieran a los viales de muestra para inyección. El método de calibración integral se utilizó para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular utilizando la resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemicals Company, MARLEX® BHB5003, como el estándar amplio. La tabla integral del estándar amplio se predeterminó en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso, Mz es el peso molecular promedio z, Mv es el peso molecular promedio en viscosidad y Mp es el peso molecular máximo.

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

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

en donde:

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de corte complejo;

η_0 = viscosidad de cizallamiento cero;
τ_η = tiempo de relajación viscosa;

a = parámetro de "amplitud" (parámetro CY-a);
n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada en 2/11; y
ω = frecuencia angular de la deformación por cizallamiento oscilatorio.

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

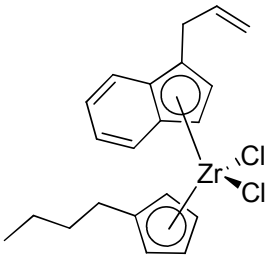
El contenido de ramificación de cadena corta y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) a través de la distribución de peso molecular se determinaron mediante un sistema GPC detectado por IR5 (IR5-GPC), en donde el sistema GPC era un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipada con tres columnas Styragel HMW-6E (Waters, MA) para la separación de polímeros. Se conectó un detector IR5 MCT con refrigeración termoeléctrica (IR5) (Polymer Char, España) a las columnas GPC a través de una línea de transferencia en caliente. Los datos cromatográficos se obtuvieron de dos puertos de salida del detector IR5. Primero, la señal analógica pasa del puerto de salida analógica a un digitalizador antes de conectarse a la Computadora "A" para determinaciones de peso molecular a través del software Cirrus (Polymer Labs, ahora una compañía de Agilent) y el método de calibración integral utilizando una resina HDPE MWD amplio Marlex™ BHB5003 (Chevron Phillips Chemical) como el estándar de peso molecular amplio. Las señales digitales, por otro lado, van a través de un cable USB directamente a la Computadora "B", donde son recolectadas por un software de recolección de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se establecieron de la siguiente manera: temperatura del horno de columna de 145°C; caudal de 1 ml/min; volumen de inyección de 0,4 ml; y concentración de polímero de aproximadamente 2 mg/ml, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas tanto para la línea de transferencia en caliente como para la celda de muestra del detector IR5 se ajustaron a 150°C, mientras que la temperatura de la electrónica del detector IR5 se ajustó a 60°C. El contenido de ramificación de cadena corta se determinó mediante un método interno utilizando la relación de intensidad de CH_3 (I_{CH3}) a CH_2 (I_{CH2}) junto con una curva de calibración. La curva de calibración fue una gráfica del contenido de SCB (x_{SCB}) en función de la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} . Para obtener una curva de calibración, se utilizó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) del nivel de SCB que van de cero a aproximadamente 32 SCB/1.000 carbonos totales (Estándares SCB). Todos estos estándares de SCB tienen niveles de SCB conocidos y perfiles de SCBD planos predeterminados por separado por RMN y el fraccionamiento en gradiente de disolvente acoplado con los métodos de RMN (SGF-RMN). Usando las curvas de calibración de SCB establecidas de esta manera, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta a través de la distribución de peso molecular para resinas fraccionadas por el sistema IR5-GPC exactamente en las mismas condiciones cromatográficas que para estos estándares de SCB. Una relación entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en distribución de SCB en función de la MWD utilizando una curva de calibración predeterminada de SCB (es decir, relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} frente al contenido de SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, peso molecular frente a tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad I_{CH3}/I_{CH2} y el tiempo de elución en contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

Los soportes activadores de alúmina recubierta con sílice fluorada utilizados en los Ejemplos 7-12 se prepararon de la siguiente manera. Bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la designación "Alúmina A" y con un área superficial de aproximadamente 300 m^2/g, un volumen de poros de aproximadamente 1,3 ml / g, y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micras. La alúmina se calcinó primero en aire seco a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y luego se puso en contacto con tetraetilorthosilicato en isopropanol para igualar el 25% en peso de SiO_2. Después del secado, la alúmina recubierta de sílice se calcinó a 600°C durante 3 horas. La alúmina recubierta de sílice fluorada (7% en peso de F) se preparó impregnando la alúmina recubierta de sílice calcinada con una solución de bifluoruro de amonio en metanol, secando y luego calcinando durante 3 horas a 600°C en aire seco. Posteriormente, la alúmina recubierta de sílice fluorada se recogió y almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

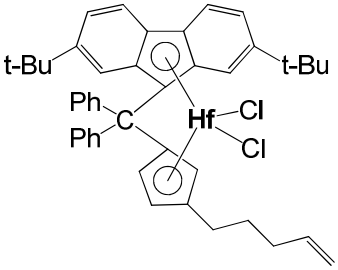
Los soportes activadores de alúmina sulfatada utilizados en los Ejemplos 13-25 se prepararon de la siguiente manera. Bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la designación "Alúmina A" y con un área superficial de aproximadamente 300 m^2/g y un volumen de poros de aproximadamente 1,3 ml / g. Este material se obtuvo como un polvo que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrones. Este material se impregnó a una humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente el 15% de sulfato. Esta mezcla se colocó luego en una bandeja plana y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla en polvo resultante, el material se fluidificó en una corriente de aire seco a aproximadamente 550°C durante aproximadamente 6 horas. Posteriormente, se recogió la alúmina sulfatada y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

EJEMPLOS 1-25

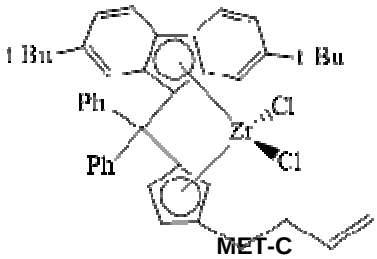
Los ejemplos 1-6 utilizaron un copolímero de etileno / 1-hexeno (Chevron Phillips Chemical Company LP) comercialmente disponible, densidad nominal 0,937, con un sistema catalítico a base de cromo. Los siguientes compuestos de metaloceno utilizados en los Ejemplos 7-25 (Ph = fenilo, t-Bu = terc-butilo; py = piridina):



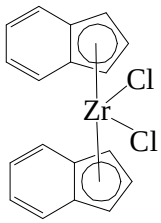
MET-A



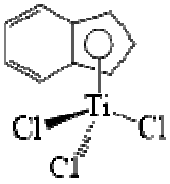
MET-B



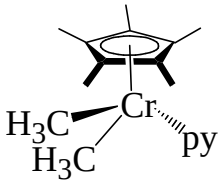
MET-C



MET-D



MET-E



MET-F

Los experimentos de polimerización de los Ejemplos 7-12 se realizaron en un reactor de acero inoxidable de un galón. Se utilizó isobutano (1,8-2,0 l) en todas las ejecuciones. Las soluciones de metaloceno se prepararon a aproximadamente 1 mg / ml en tolueno. Aproximadamente 0,6 mmol de alquil aluminio (triisobutilaluminio, TIBA), 300 mg de alúmina fluorada recubierta de sílice y las soluciones de metaloceno se agregaron en ese orden a través de un puerto de carga mientras se venteaba lentamente el vapor de isobutano. Se cerró el puerto de carga y se agregó isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron a la temperatura de funcionamiento deseada de aproximadamente 90ºC, y luego se introdujo etileno en el reactor con 1-hexeno e hidrógeno a una ppm específica en peso del etileno. El etileno e hidrógeno se alimentaron a demanda en la relación de peso especificada para mantener la presión objetivo de 390 psig de presión durante la duración de 30-60 minutos de la ejecución de polimerización (el objetivo fue un nominal de 400 g de polímero producido). El reactor se mantuvo a la temperatura de funcionamiento deseada durante todo el proceso mediante un sistema automatizado de calentamiento-enfriamiento. La Tabla I resume cierta información relacionada con los experimentos de polimerización de los Ejemplos 7-12.

Tabla I. Ejemplos 7-12.

Ejemplo	MET-A (mg)	MET-B (mg)	1-hexeno (g)	H_2 (ppm)	PE producido (g)
7	1	1,5	10	150	403
8	1	1,5	15	150	416
9	0,9	1,5	15	150	399
10	0,9	1,5	20	150	412
11	0,8	1,5	15	175	337
12	1	1,7	30	150	406

El Ejemplo 13 usó el mismo procedimiento general que en los Ejemplos 7-12, excepto que se usó alúmina sulfatada, se utilizó una solución 25% en peso de TIBA, y la adición de hidrógeno se midió como caída de presión (OP) de un recipiente auxiliar con una presión de inicio de 700 psig. Para el Ejemplo 13, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,15 g de alúmina sulfatada, 1 ml de solución de MET-D, 0,4 ml de solución de MET-A, y 42 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 78 °C, la presión del reactor fue de 345 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 94 psig; se produjeron 332 g de polímero.

Los Ejemplos 14-21 se realizaron en forma similar a aquel del Ejemplo 13, con diferencias indicadas de la siguiente manera:

Para el Ejemplo 14, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 1 ml de solución de MET-A, 0,25 ml de solución de MET-A, y 42 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 78 °C, la presión del reactor fue de 345 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 63 psig; se produjeron 273 g de polímero.

Para el Ejemplo 15, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,15 g de alúmina sulfatada, 1 ml de solución de MET-D, 0,4 ml de solución de MET-A, y 42 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 78 °C, la presión del reactor fue de 345 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 63 psig; se produjeron 309 g de polímero.

Para el Ejemplo 16, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 1 ml de solución de MET-A, 0,3 ml de solución de MET-C y 30 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 78°C, la presión del reactor fue de 345 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 40 psig; Se produjeron 264 g de polímero.

Para el Ejemplo 17, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,1 ml de solución de MET-A, 1 mL de solución de MET-A, 0,2 ml de solución de MET-E, y 10 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 85 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 63 psig; se produjeron 346 g de polímero.

Para el Ejemplo 18, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,2 ml de solución de MET-A, 1 ml de solución de MET-A, 0,5 ml de solución de MET-E, y 15 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 85 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 63 psig; se produjeron 376 g de polímero.

Para el Ejemplo 19, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,2 ml de solución de MET-A, 1 ml de solución de MET-A, 1 ml de solución de MET-E, y 20 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 85 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 63 psig; se produjeron 328 g de polímero.

Para el Ejemplo 20, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,5 ml de solución de MET-A, 1 mL de solución de MET-A, 0,2 ml de solución de MET-F, y 10 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 85 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 24 psig; se produjeron 229 g de polímero.

Para el Ejemplo 21, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,5 ml de solución de MET-A, 0,5 ml de solución de MET-A, 0,5 ml de solución de MET-F, y 40 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 80 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 95 psig; se produjeron 249 g de polímero.

[0246] Para el Ejemplo 22, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,4 ml de solución de MET-A, 1 ml de solución de MET-D, y 42 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 78 °C, la presión del reactor fue de 345 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 63 psig; se produjeron 309 g de polímero.

Para el Ejemplo 23, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 1 ml de solución de MET-A, 0,2 ml de solución de MET-A, 0,1 ml de solución de MET-E, y 45 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 85 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 42 psig; se produjeron 188 g de polímero.

Para el Ejemplo 24, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 1 ml de solución de MET-A, 0,2 ml de solución de MET-E, y 20 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 85 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 63 psig; se produjeron 442 g de polímero.

Para el Ejemplo 25, se utilizaron 0,5 ml de TIBA, 0,2 g de alúmina sulfatada, 0,2 ml de solución de MET-A, 1 ml de solución de MET-D, 0,3 ml de solución de MET-E, y 45 g de 1-hexeno. La temperatura de reacción fue de 85 °C, la presión del reactor fue de 374 psig, el tiempo de reacción fue de 30 min, y ΔP fue de 42 psig; se produjeron 163 g de polímero.

La Tabla II resume ciertas propiedades poliméricas de los Ejemplos 1-25, mientras que las Figs. 1-3 ilustran las distribuciones de ramificación de cadena corta (distribuciones de comonómeros) de ciertos polímeros, las Figs. 4-8 ilustran las propiedades reológicas dinámicas a 190°C para ciertos polímeros, las Figs. 9-13 ilustran las distribuciones de peso molecular (cantidad de polímero frente al logaritmo de peso molecular) de ciertos polímeros, y las FIGS. 14-15 ilustran la relación de estiramiento natural frente a la densidad de ciertos polímeros.

Como se muestra en las Figs. 2-3, los polímeros producidos utilizando ciertos sistemas de catalizadores a base de metaloceno divulgados en la presente memoria tenían una distribución de comonómero inversa (por ejemplo, relativamente más ramificaciones de cadena corta (SCB) en los pesos moleculares más altos; supone 2 extremos de cadena de metilo (CE)), en contraste con la distribución de comonómeros estándar que resulta de un sistema catalítico a base de cromo (ver Figura 1). Por ejemplo, en las FIGS. 2-3, el número de SCB por 1000 átomos de carbono (TC) totales del polímero en Mz (o Mw) es mayor que en Mn, mientras que tal no es el caso en la FIG. 1.

Las características de la reología en la Tabla II (por ejemplo, viscosidad de cizallamiento cero, parámetro CY-a) y las curvas de viscosidad de las Figs. 4-8 ilustran un rango de procesabilidad mejorada de polímeros producidos utilizando ciertos sistemas catalíticos a base de metaloceno divulgados en la presente memoria, en comparación con los producidos a partir de un sistema catalítico a base de cromo. Por ejemplo, al comparar la forma de la curva de viscosidad y los valores de viscosidad de cizallamiento cero, sorprendentemente, se produjeron polímeros a base de metaloceno, que probablemente tendrían una resistencia en fusión superior o equivalente a la de los polímeros a base de cromo; ver por ejemplo, las FIGS. 4-6 y Ejemplos 1 y 7-12. también se produjeron polímeros con procesabilidad por extrusión mejorada; ver por ejemplo, las FIGS. 7-8.

Se produjeron polímeros a base de metaloceno con distribuciones de peso molecular similares o más amplias respecto de los polímeros a base de cromo, y una amplia gama de parámetros Mn, Mw, Mp, y Mz; ver por ejemplo, las FIGS. 9-13 y Ejemplos 1 y 7-25.

Los datos de NDR en la Tabla II y las FIGS. 14-15 demuestran un rendimiento NDR superior para los polímeros a base de metaloceno, en comparación con los polímeros a base de cromo: por ejemplo, valores NDR más bajos en una densidad equivalente, valores NDR iguales o más bajos en una densidad más alta, etc. Los valores NDR más bajos normalmente se correlacionan con la resistencia al agrietamiento por tensión mejorada del polímero.

También inesperadamente, los polímeros a base de metaloceno proporcionaron una resistencia al agrietamiento por tensión significativamente mejorada, medida por tensiones con muescas. Los ejemplos 1-6 no superaron la prueba de tracción con muescas en un promedio de 3,025 horas (y con una densidad promedio de 0,9377), mientras que los Ejemplos 8-11 no fallaron en la prueba de tracción con muesca a más de 10.000 horas (más de 1 año de pruebas). Además, los Ejemplos 8-11 tenían una densidad media significativamente mayor de 0,9435 g / cc. Por tanto, se produjeron polímeros que tenían una combinación única de procesabilidad similar al cromo y resistencia en el fundido, resistencia mejorada al agrietamiento por tensión (por ejemplo, tensiones con muescas más altas, NDR más bajo) y una mayor densidad.

Tabla II. Propiedades poliméricas de los Ejemplos 1-25.

Ejemplo	HLMI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	NDR (%)	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	Mv (kg/mol)	Mp (kg/mol)	Mw/Mn
1*	12	0,937	525	16,5	197	1177	149	73	11,9
2*	16	0,938							
3*	17	0,938							
4*	13	0,937	537						
5*	14	0,938	533						
6*	13	0,938	532						
7	12	0,9479	546	18,8	252	1384	181	50	13,4
8	15	0,9446	506	22,2	247	1334	177	47	11,1
9	12	0,9445	520	22,2	256	1373	185	49	11,5
10	14	0,9419	473	19,0	246	1318	177	43	12,9
11	7	0,9431	462	19,9	351	1828	250	47	17,7
12	11	0,9375	468	25,0	258	1533	187	62	10,3
13*	42	0,9423	432	5,9	181	682	132	8	30,4
14*	39	0,9422	425	10,3	191	808	140	19	18,6
15*	32	0,9413	407	7,8	209	807	154	433	27,0
16*	7	0,9386	401	8,3	235	748	184	384	28,2
17*	21	0,9426	540	14,3	172	672	137	78	12,0
18*	13	0,9367	453	13,6	195	703	158	89	14,4
19*	17	0,9379	477	12,0	150	478	124	82	12,5

20*	0,4	0,9397	406	11,2	541	2356	415	482	48,3
21	11	0,9420	510	8,0	358	2401	246	77	44,5
22*	26	0,9400	503	9,2	198	798	147	16	21,7
23*	2,6			7,8	206	546	170	271	26,3
24*	4,4			9,1	221	571	185	261	24,3
25*	2,5			8,6	198	522	164	264	23,1

* =Ejemplos

Tabla II. Propiedades poliméricas de los Ejemplo 1-25 (continuación).

Ejemplo	SP-NCTL (hora)	η_0 (Pa-sec)	CY-a	τ_η (sec)	PSP2
1	6295	4,4E+06	0,15	1,9E+01	
2	1841				
3	3438				
4	2144				
5	1691				
6	2746				
7	3012	2,3E+07	0,12	9,9E+01	8,8
8	>10987	2,2E+07	0,13	2,3E+02	
9	>10987	7,4E+06	0,14	5,2E+01	8,8
10	>10987	3,2E+06	0,17	3,3E+01	10,1
11	>10987	2,6E+06	0,27	3,9E+01	

12	>8613	1,5E+08	0,09	2,2E+02	
13		7,4E+04			
14		7,2E+04			
15	>9547	1,1E+05	0,55	1,2E+00	12,4
16		1,2E+05			
17		4,3E+04			
18		4,1E+04	0,34	1,1E-01	
19		2,7E+04	0,35	6,3E-01	
20		5,7E+05	0,48	1,8E+00	
21		1,1E+06	0,23	8,4E+00	
22	>9692	1,1E+05	0,51	1,1E+00	11,9
23		7,7E+04	0,53	3,2E-01	
24		7,9E+04	0,53	3,0E-01	
25		6,8E+04	0,53	2,6E-01	

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno que tiene una densidad de aproximadamente 0,930 a aproximadamente 0,948 g/cm^3 determinada de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928 procedimiento c, una viscosidad de cizallamiento cero mayor que aproximadamente 5 x 10^5 Pa-sec, un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,40, un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 600.000 g/mol determinado utilizando un sistema PL-GPC 220, y una distribución de comonómero inversa.

2. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,933 a aproximadamente 0,946 g/cm^3.

3. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:

una relación de estiramiento natural (NDR) en un intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 525 % determinada de acuerdo con ASTM D638; y

una carga de tensión con muesca de punto simple (SP-NCTL) de al menos 8.000 horas determinada de acuerdo con ASTM D5397 a 30% de límite de alargamiento.

4. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:

un HLMI en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 g/10 min determinado de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos;

una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25;

una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 7,5; y un Mn en un intervalo de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 60.000 g/mol.

5. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:

una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,946 g/cm^3;

una viscosidad de cizallamiento cero en un intervalo de aproximadamente 7,5 x 10^5 a aproximadamente 1 x 10^9 Pa-sec; un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,35; y

un Mp en un intervalo de aproximadamente 35.000 a aproximadamente 120.000 g/mol.

6. El polímero de la reivindicación 1, en donde una relación entre relación de estiramiento natural (NDR, %) y densidad (g/cm^3) del polímero de etileno está definida por la ecuación:

NDR <7800(densidad) - 6800.

7. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno es un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno /1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno.

8. Un artículo que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 1.

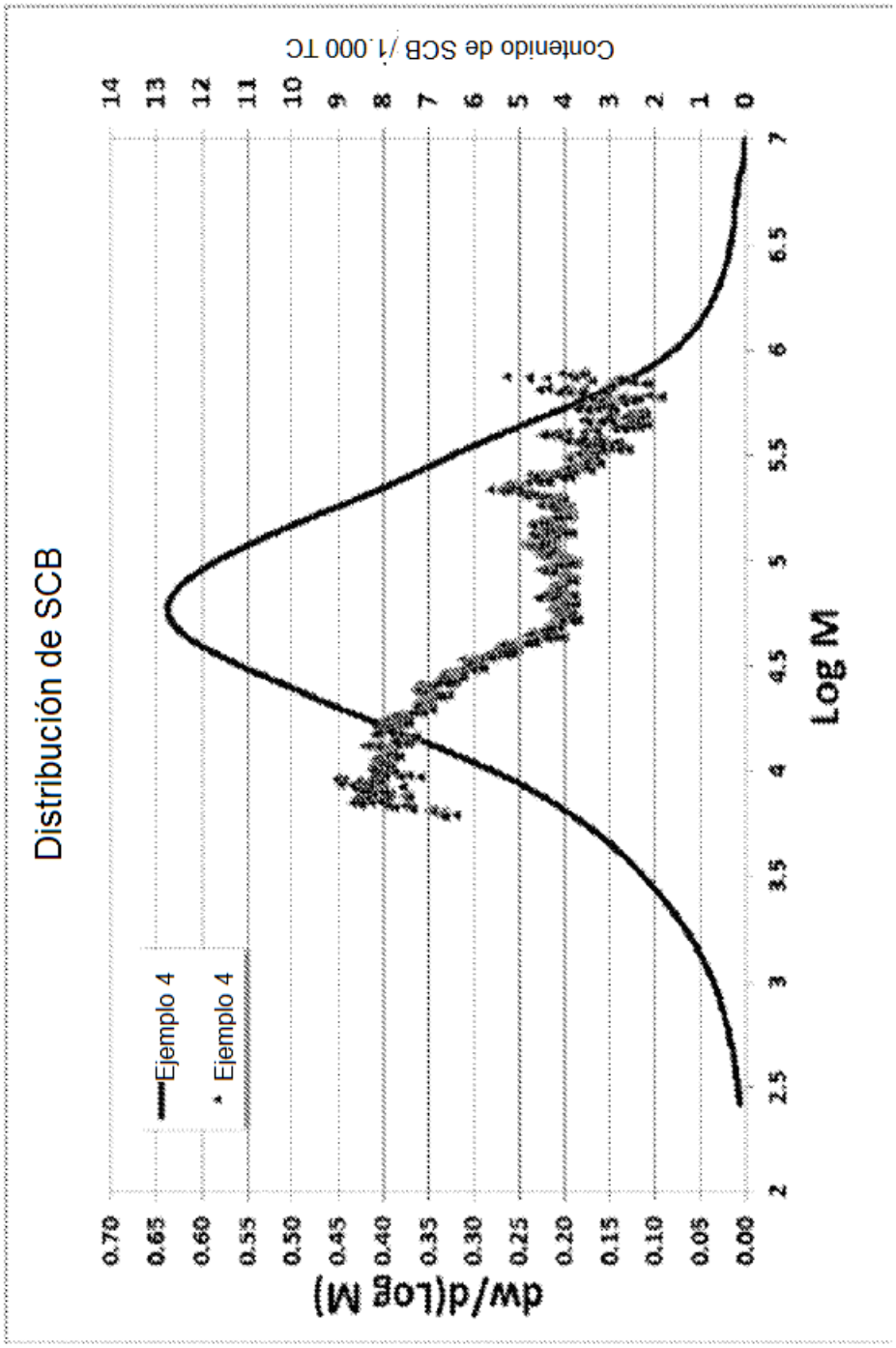

Distribución de SCB
Contenido de SCB /1.000 TC
dw/d(Log M)
Log M
Ejemplo 4
Ejemplo 4

FIG. 1

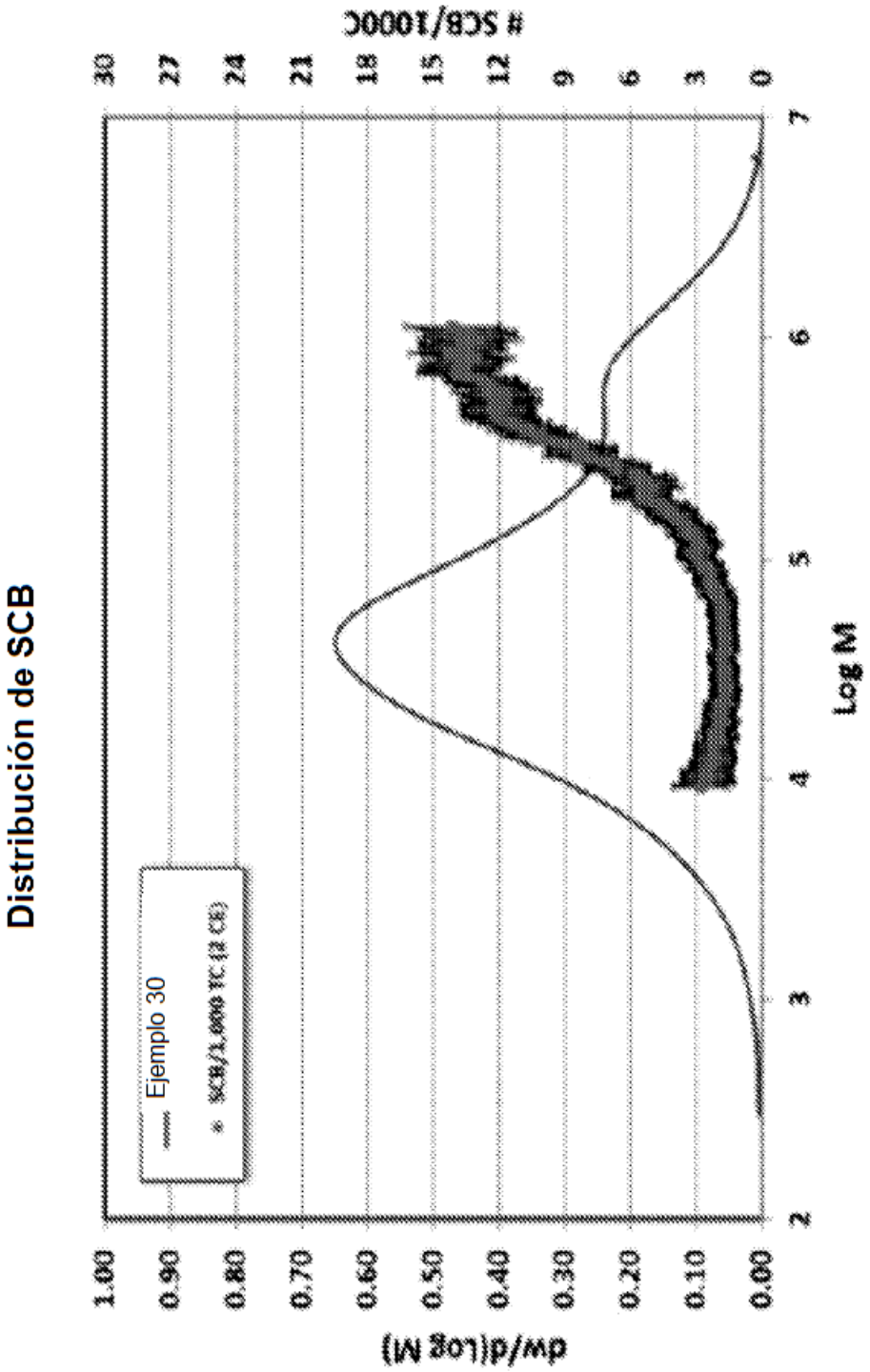

Distribución de SCB
SCB/1000C
dw/d(Log M)
Log M
Ejemplo 30
30
27
24
21
18
15
12
9
6
3
0
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
2
3
4
5
6
7

FIG. 2

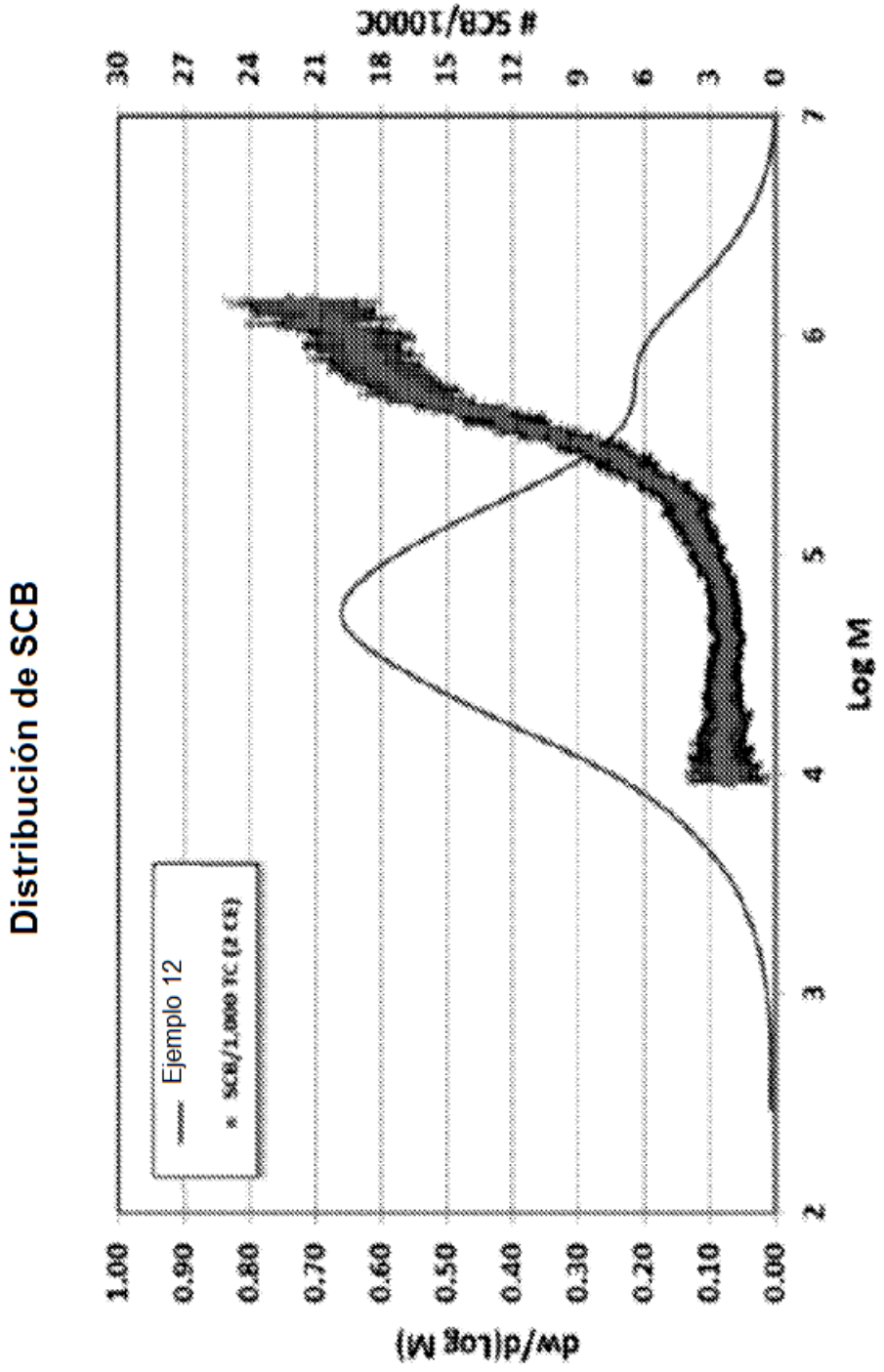

Distribución de SCB
SCB/1000C
dw/d(Log M)
Log M
Ejemplo 12
30
27
24
21
18
15
12
9
6
3
0
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
2
3
4
5
6
7

FIG. 3

FIG. 4

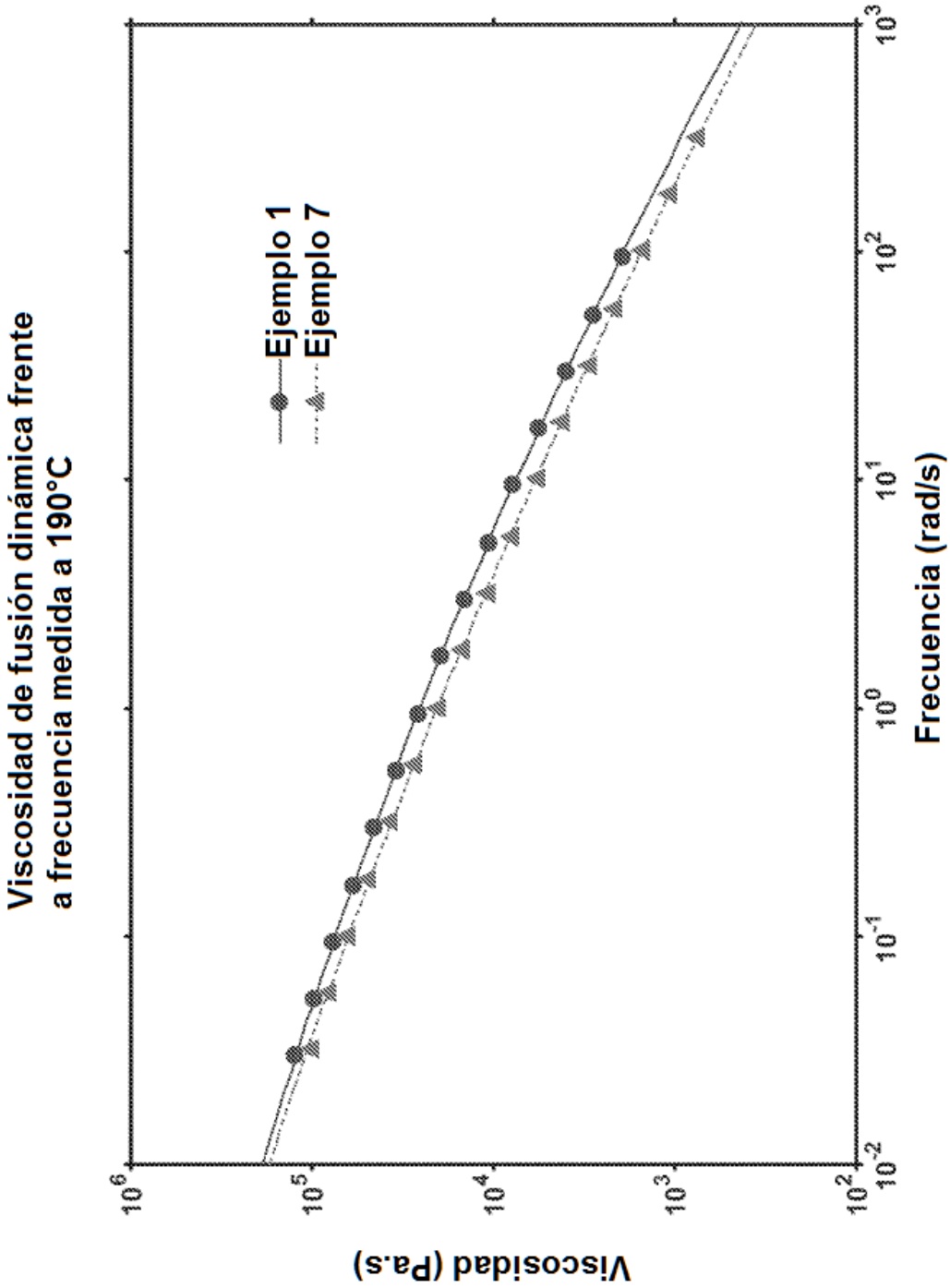

Viscosidad de fusión dinámica frente a frecuencia medida a 190°C
Ejemplo 1
Ejemplo 7
Viscosidad (Pa.s)
Frecuencia (rad/s)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
10^3

FIG. 5

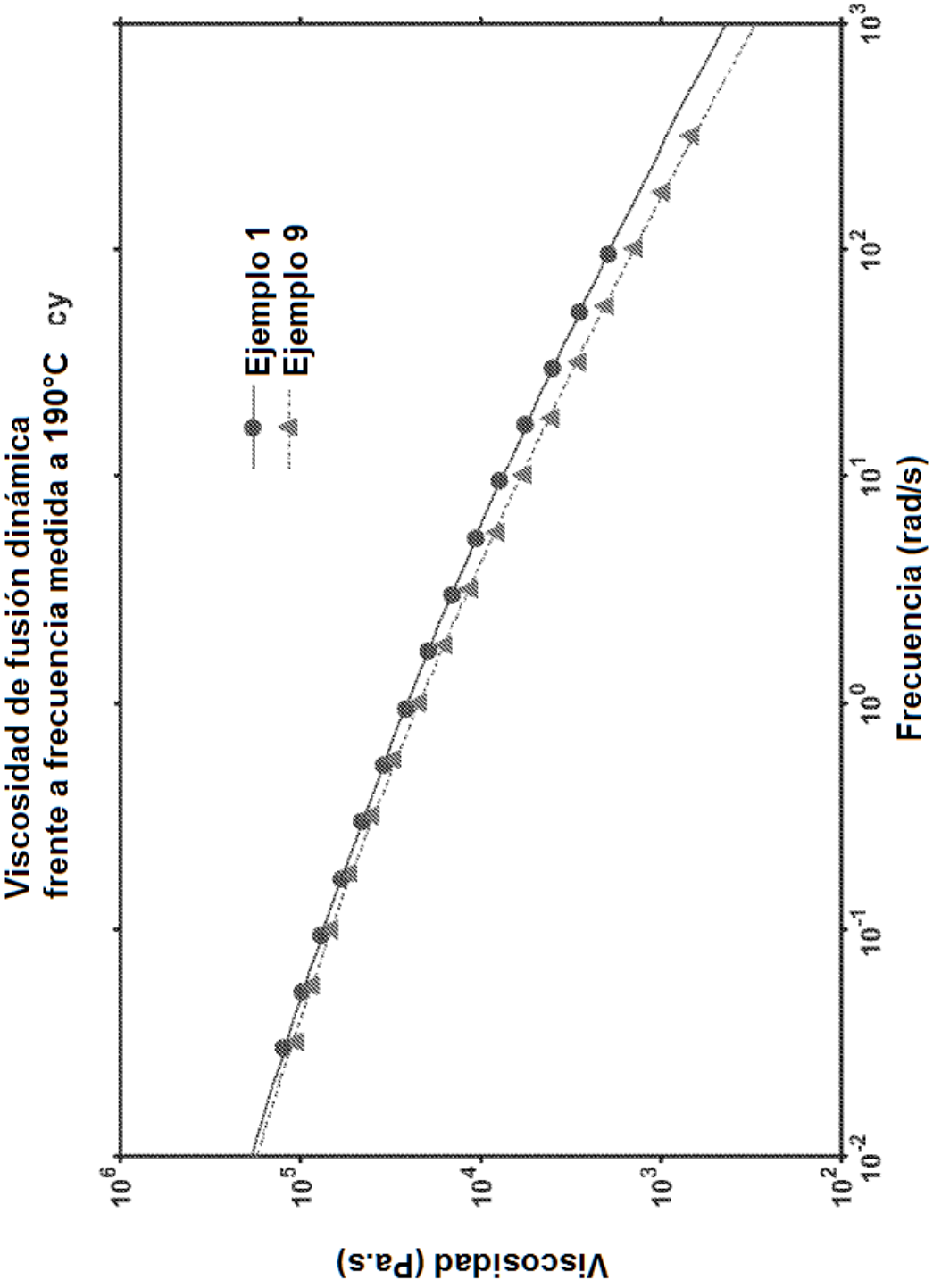

Viscosidad de fusión dinámica
frente a frecuencia medida a 190°C cy
Ejemplo 1
Ejemplo 9
Viscosidad (Pa.s)
Frecuencia (rad/s)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
10^3

FIG. 6

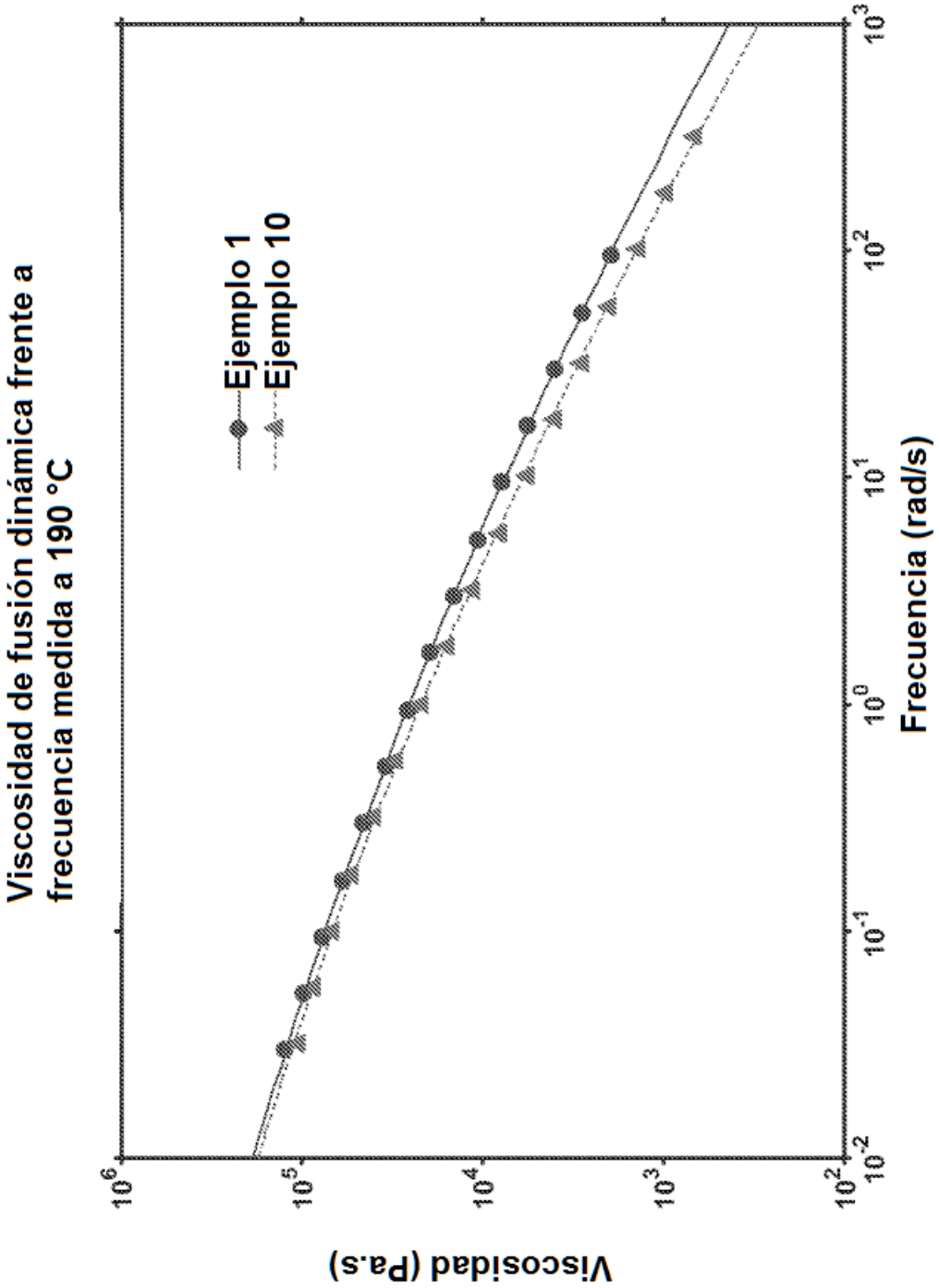

Viscosidad de fusión dinámica frente a frecuencia medida a 190 °C
Ejemplo 1
Ejemplo 10
Viscosidad (Pa.s)
Frecuencia (rad/s)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
10^3

FIG. 7

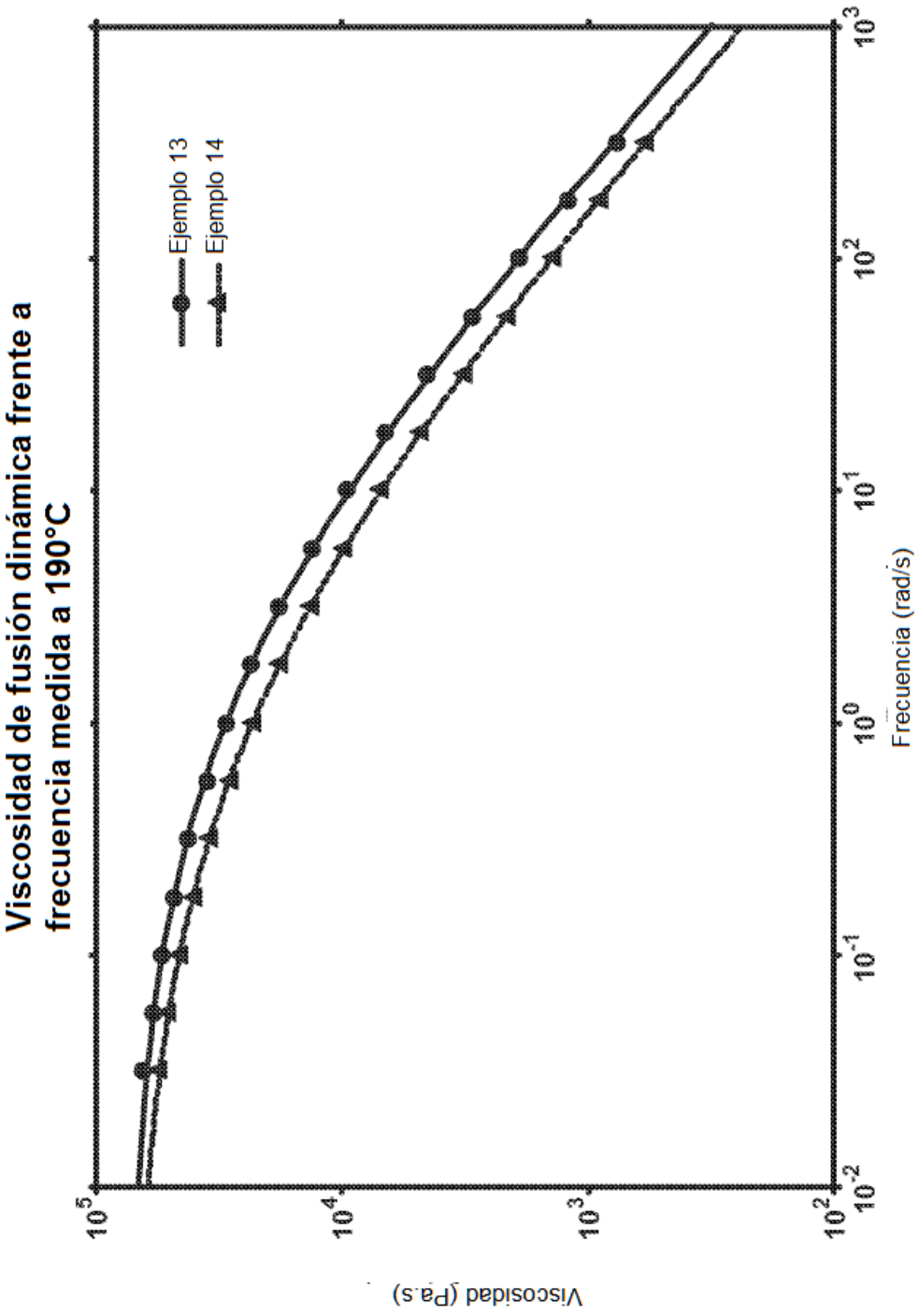

Viscosidad de fusión dinámica frente a frecuencia medida a 190°C
Ejemplo 13
Ejemplo 14
Viscosidad (Pa.s)
Frecuencia (rad/s)
10^5
10^4
10^3
10^2
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
10^3

FIG. 8

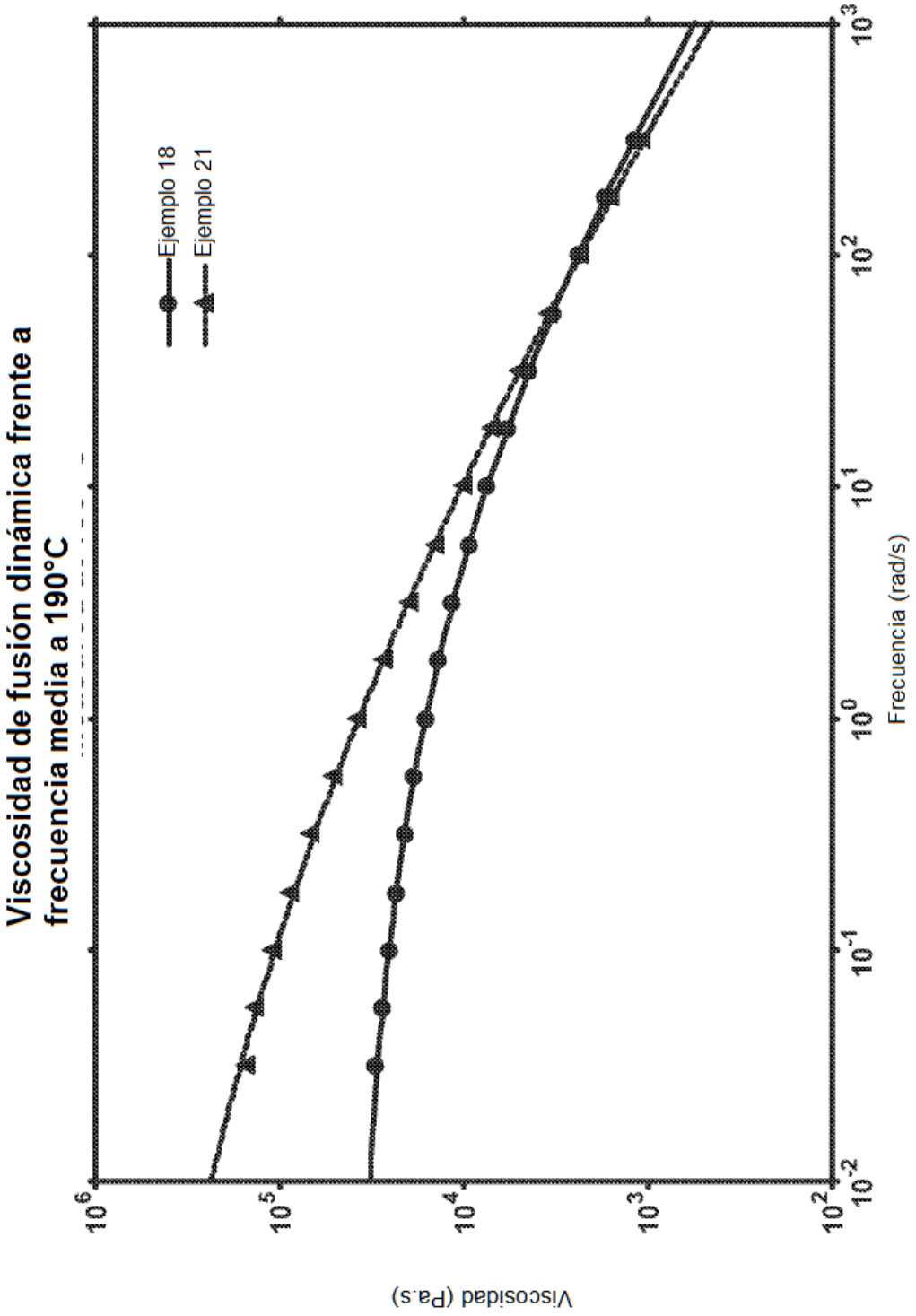

Viscosidad de fusión dinámica frente a frecuencia media a 190°C
Ejemplo 18
Ejemplo 21
Viscosidad (Pa.s)
Frecuencia (rad/s)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^-2
10^-1
10^0
10^1
10^2
10^3

FIG. 9

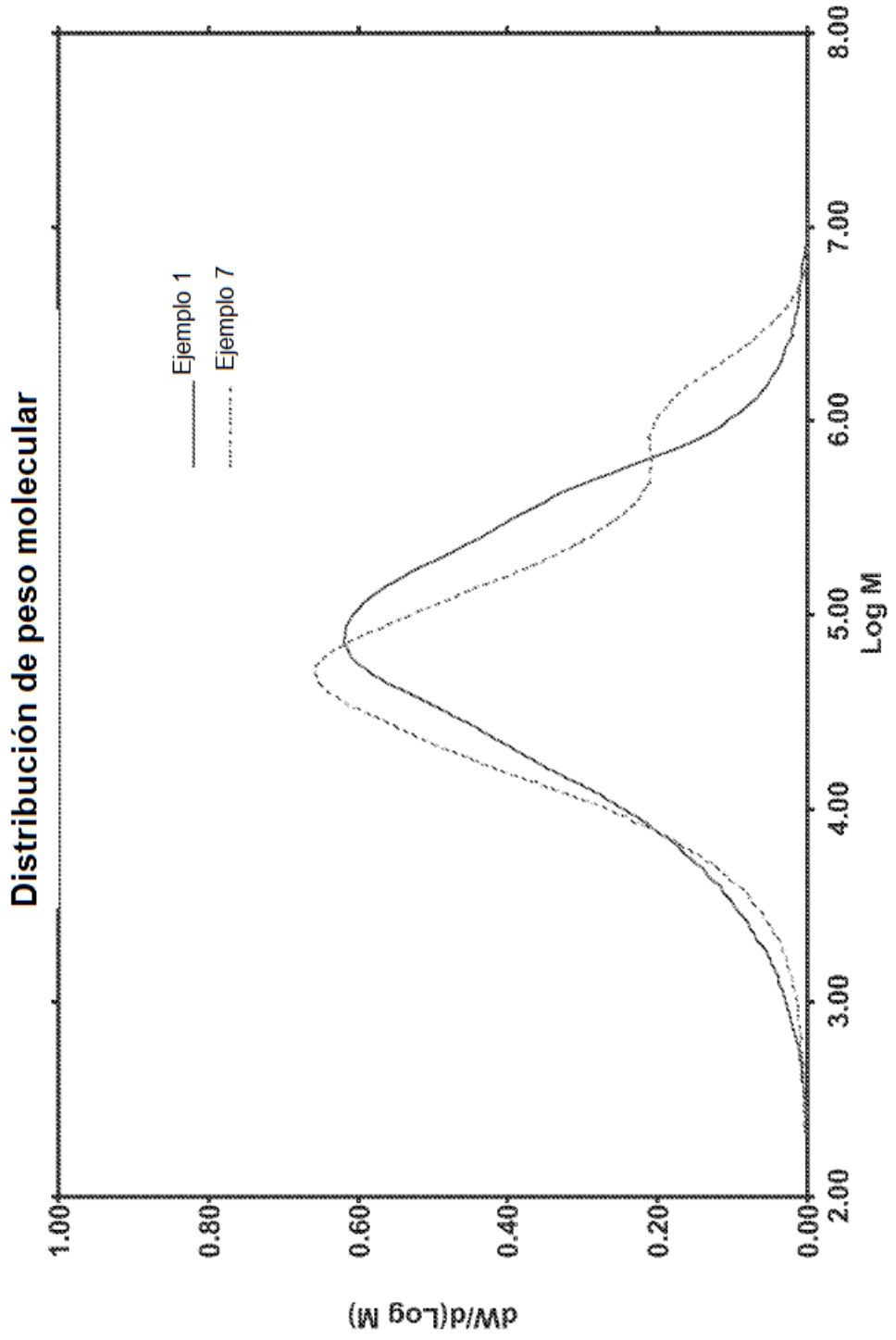

Distribución de peso molecular
Ejemplo 1
Ejemplo 7
dW/d(Log M)
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
Log M

FIG. 10

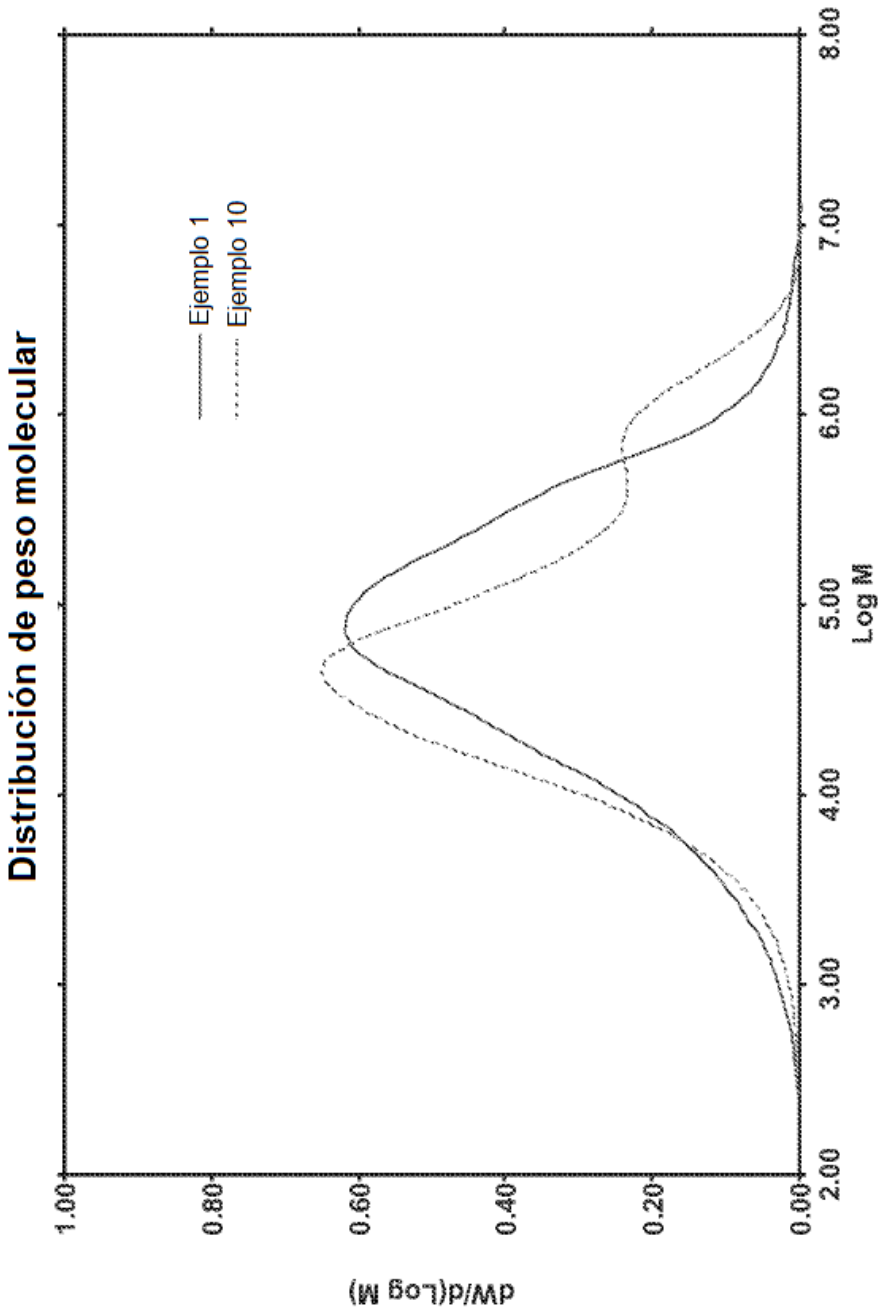

Distribución de peso molecular
Ejemplo 1
Ejemplo 10
dW/d(Log M)
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
Log M

FIG. 11

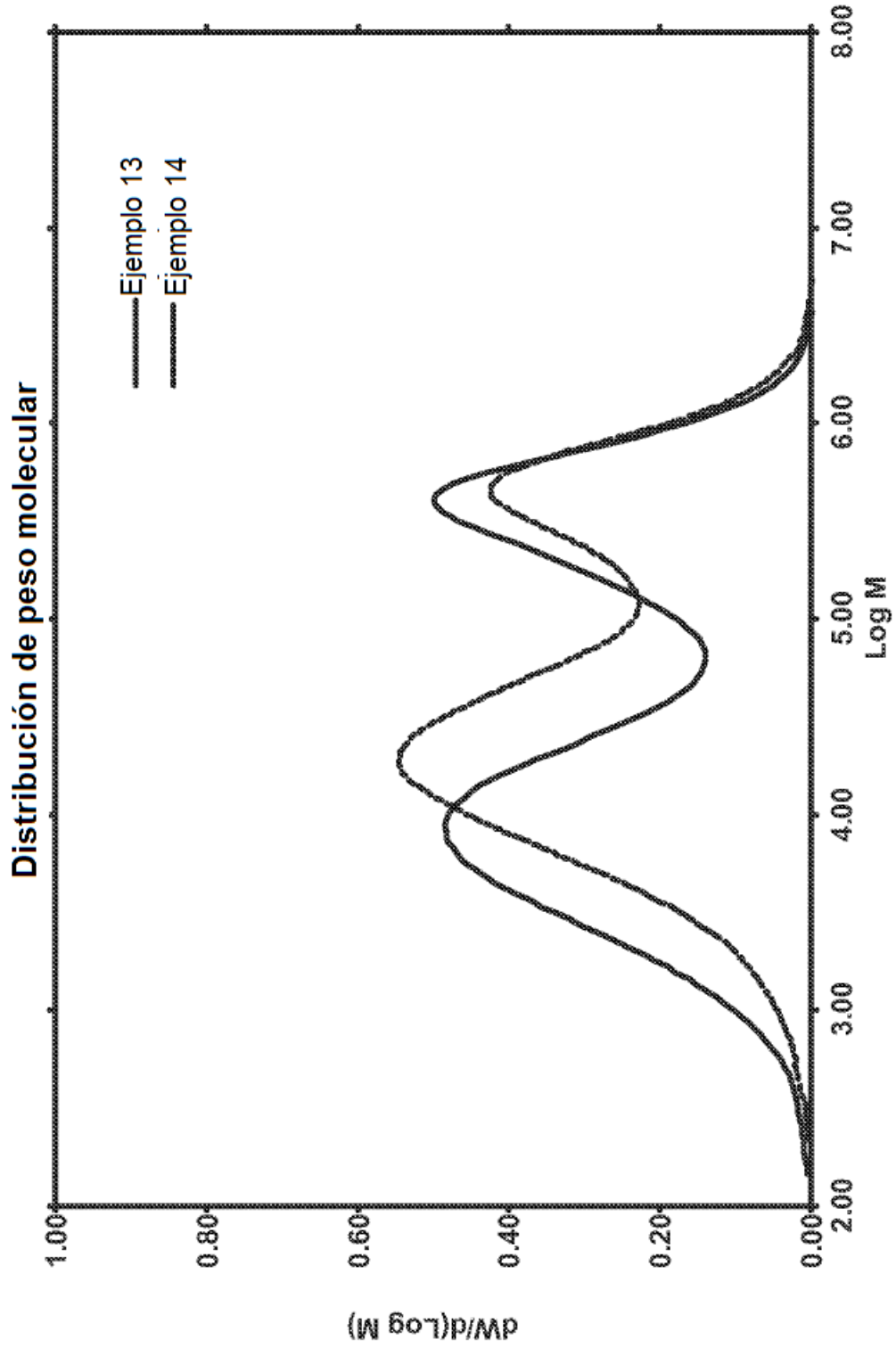

Distribución de peso molecular
Ejemplo 13
Ejemplo 14
dW/d(Log M)
Log M
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00

FIG. 12

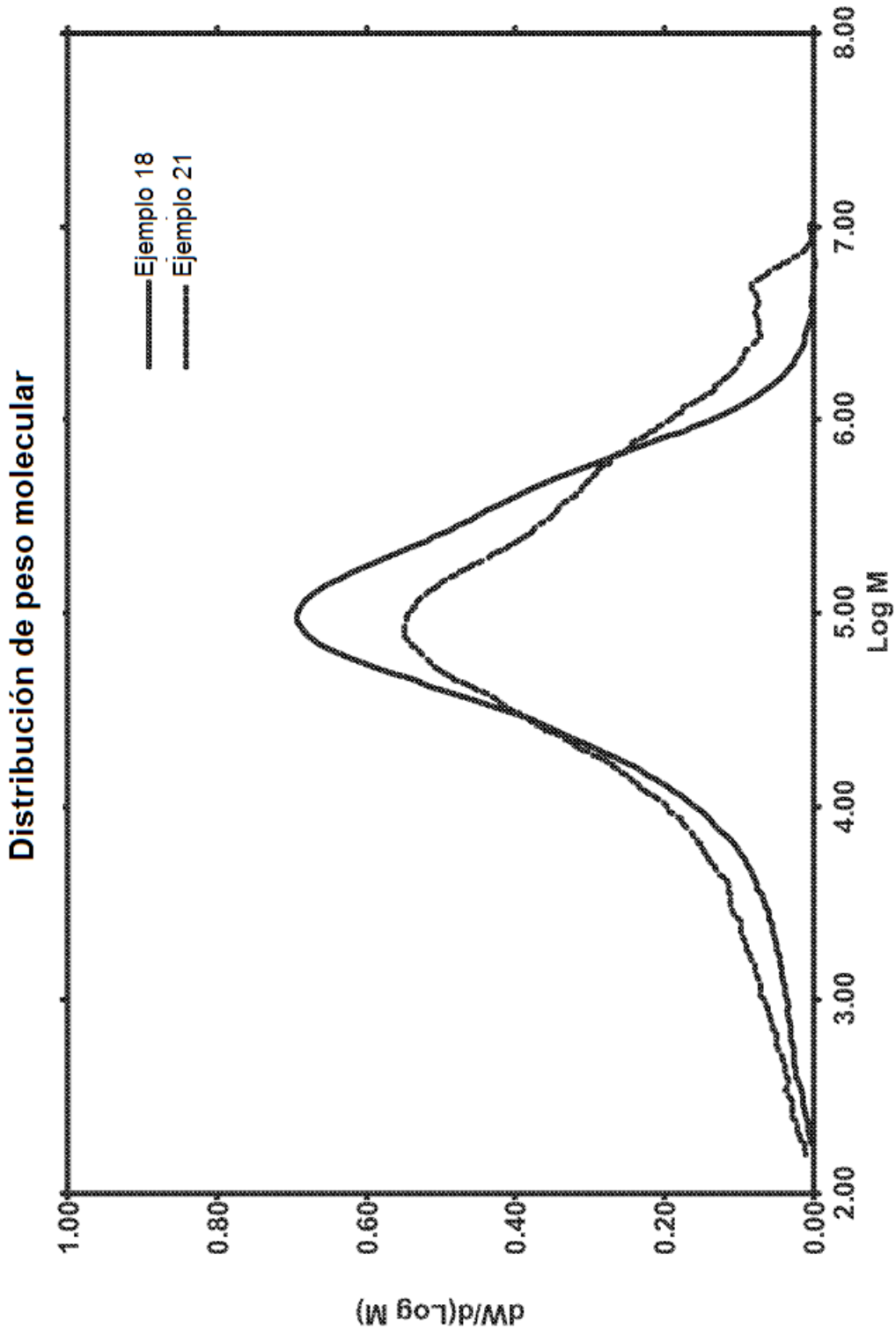
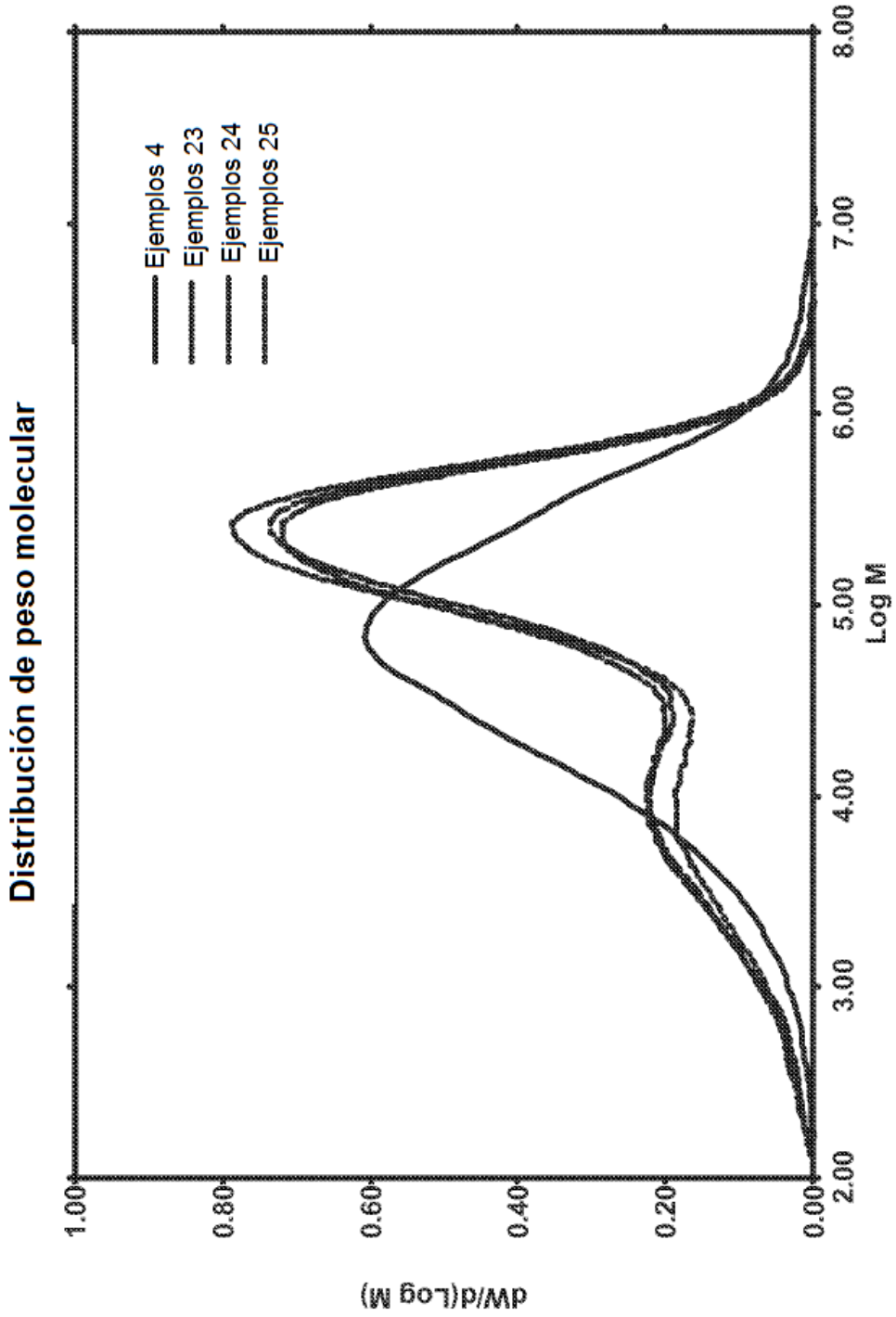

Distribución de peso molecular
Ejemplo 18
Ejemplo 21
dW/d(Log M)
Log M
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00

FIG. 13


Distribución de peso molecular
Ejemplos 4
Ejemplos 23
Ejemplos 24
Ejemplos 25
dW/d(Log M)
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
Log M

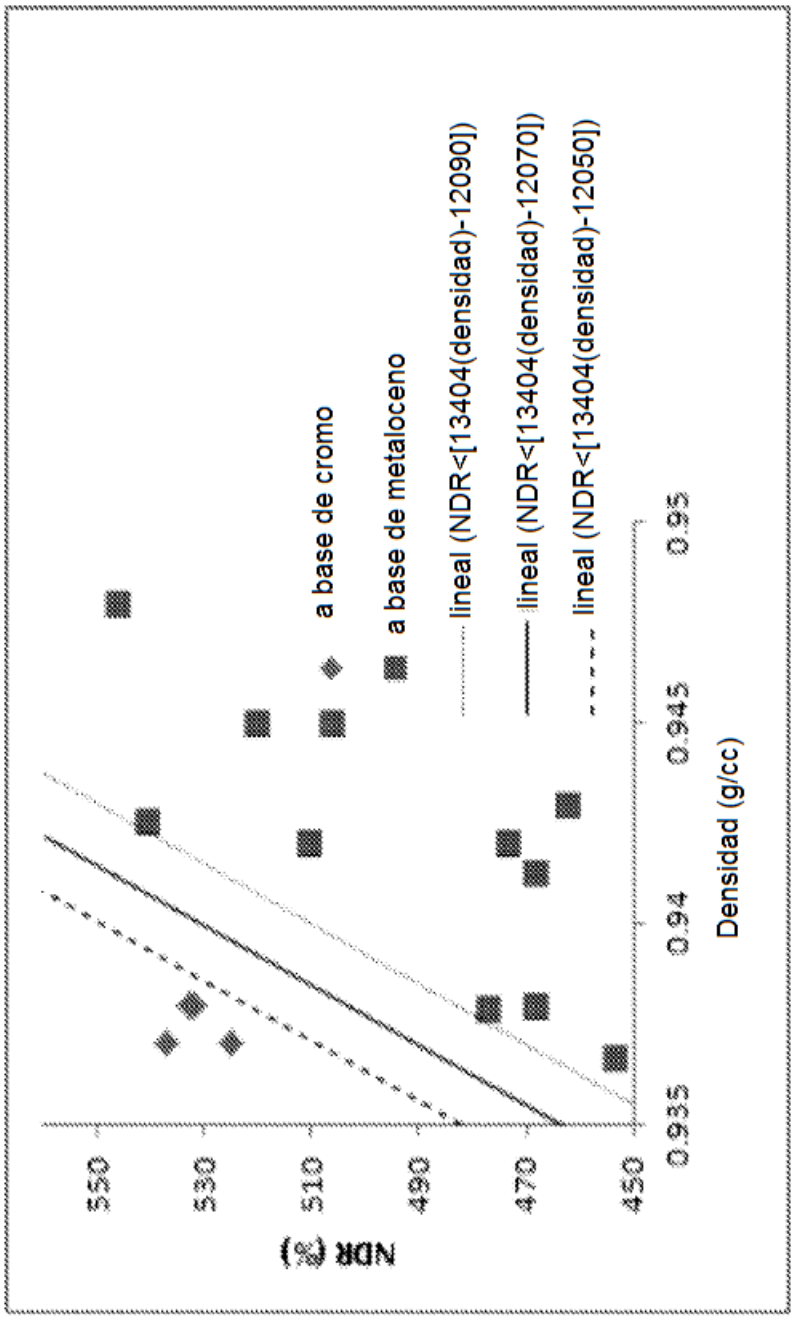

NDR (%)
550
530
510
490
470
450
0.935
0.94
0.945
0.95
Densidad (g/cc)
a base de cromo
a base de metaloceno
lineal (NDR<[13404(densidad)-12090])
lineal (NDR<[13404(densidad)-12070])
lineal (NDR<[13404(densidad)-12050])

FIG. 14

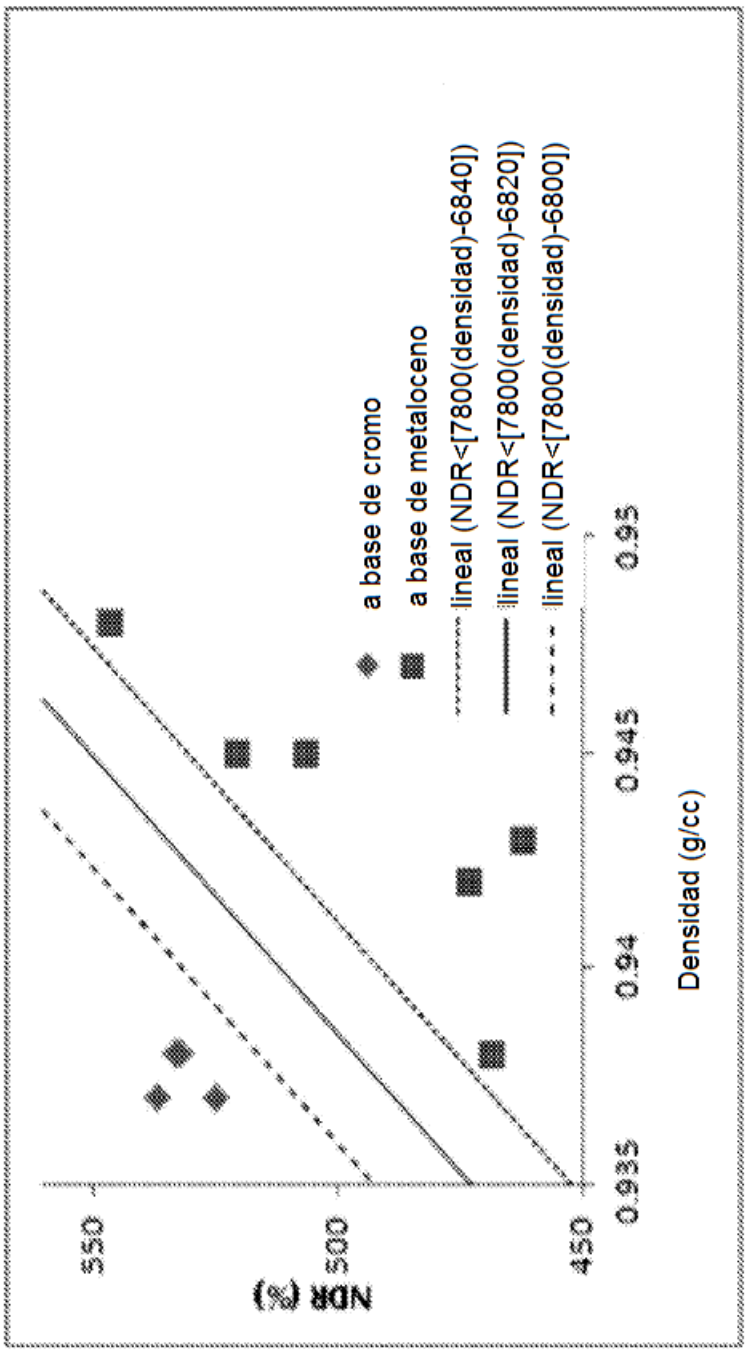

NDR (%)
550
500
450
0.935
0.94
0.945
0.95
Densidad (g/cc)
a base de cromo
a base de metaloceno
lineal (NDR<[7800(densidad)-6840])
lineal (NDR<[7800(densidad)-6820])
lineal (NDR<[7800(densidad)-6800])

FIG. 15