

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 760**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/64** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C07F 17/00** (2006.01)

**C08F 210/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2016 PCT/US2016/027511**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16168448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2016 E 16718165 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3283534**

54 Título: **Método de síntesis de complejos de monociclopentadienilo de circonio y hafnio**

30 Prioridad:

**17.04.2015 US 201562148913 P**

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

**04.07.2019**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 San Felipe Suite 1950  
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**HARLAN, C. JEFF**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 718 760 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método de síntesis de complejos de monociclopentadienilo de circonio y hafnio

## Antecedentes

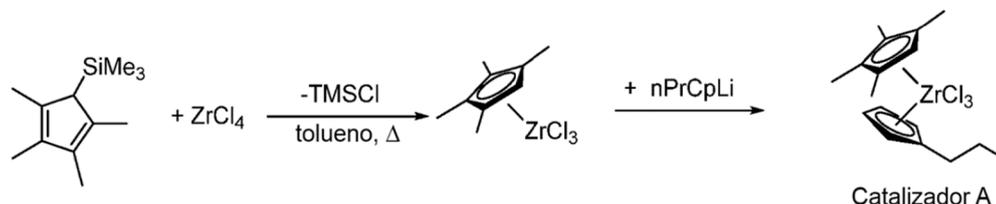
5 Los copolímeros de alfa-olefina de etileno (polietileno) son normalmente producidos en un reactor de baja presión, utilizando, por ejemplo, procesos de polimerización en fase de solución, solución espesa o gas. La polimerización tiene lugar en presencia de sistemas catalizadores tales como los que emplean, por ejemplo, un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador a base de cromo, un catalizador de metalloceno o combinaciones de los mismos.

10 Se han usado varias composiciones catalíticas que contienen catalizadores de sitio único - por ejemplo, metalloceno - para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos con buenas tasas de polimerización. A diferencia de las composiciones tradicionales de catalizadores Ziegler-Natta, las composiciones catalíticas de sitio único, tales como los catalizadores de metalloceno, son compuestos catalíticos en los que cada molécula catalizadora contiene uno o solo algunos sitios de polimerización. A menudo, los catalizadores de sitio único producen copolímeros de polietileno que tienen una estrecha distribución de pesos moleculares. Puede lograrse el control de la distribución de pesos moleculares y de otras propiedades can be a través de diversas técnicas, tales como el uso de ligandos metallocenos mixtos.

Los complejos monociclopentadienílicos de circonio y hafnio son precursores de complejos ligandos bis(ciclopentadienílicos) metálicos mezclados (ligandos metallocenos mixtos), tales como dicloruro de (n-propilciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil) circonio (en lo sucesivo, catalizador A), entre otros.

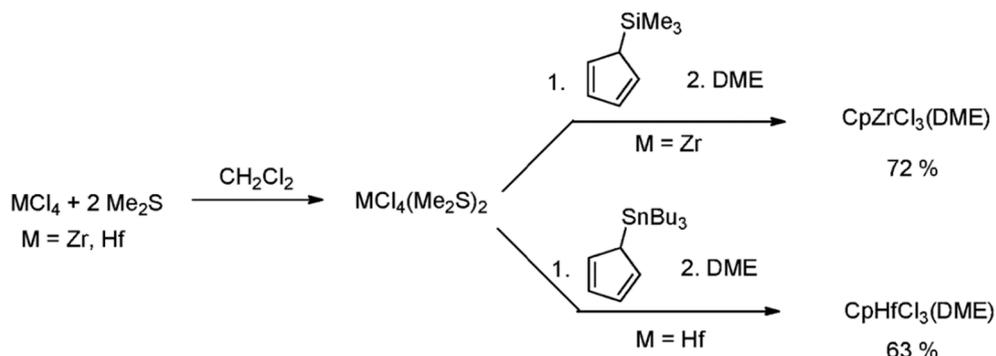
20 Hay varias rutas conocidas hacia los complejos monociclopentadienílicos de circonio y hafnio. Los complejos monociclopentadienílicos de circonio y hafnio con sustituyentes ciclopentadienílicos voluminosos, tales como tetrametilciclopentadieno o pentametilciclopentadieno son relativamente fáciles de preparar. Por ejemplo, el tricloruro pentametilciclopentadienílico de circonio puede prepararse partir de pentametilciclopentadienilo de litio y  $ZrCl_4$  en éter.

25 Además, el catalizador A puede ser creado mediante la reacción de (tetrametil) (trimetilsilil) ciclopentadieno con  $ZrCl_4$  a alta temperatura (80 - 90°C) en tolueno. El producto se precipita de la solución y, después de su aislamiento, queda lista para su ulterior conversión en A mediante tratamiento con n-propilciclopentadienilo de litio, según se muestra en el siguiente esquema de reacción:



30 Según se expondrá con mayor detalle posteriormente, el tricloruro (tetrametilciclopentadienílico) de circonio inicialmente formado es estable en estas condiciones y no se descompone en un grado apreciable, como lo hacen los complejos monociclopentadienílicos de circonio y hafnio con grupos menos voluminosos, como el n-propilciclopentadienilo.

35 Lund y Livinghouse documentaron una síntesis alternativa de complejos monociclopentadienílicos de circonio y hafnio en *Organometallics* (1990), 9(9), 2426-7. En estos métodos se hace reaccionar bis(dimetilsulfuro) $ZrCl_4$  o bis(dimetilsulfuro) $HfCl_4$  con trimetilsililciclopentadieno y tri-n-butiltinciclopentadieno, respectivamente a baja temperatura para formar los complejos monociclopentadienílicos, según se muestra en el siguiente esquema de reacción:



También pueden formarse complejos monociclopentadienílicos de circonio y hafnio mediante la reacción de metallocenos con el respectivo tetrahaluro metálico. Esto es especialmente conveniente cuando el complejo bis de partida está comercialmente disponible o es fácil de sintetizar.

5 El documento US2007/0060722 da a conocer un método para crear (n-BuCp)ZrCl<sub>3</sub> a partir de dicloruro bis(n-butilciclopentadienílico) de circonio y tetracloruro de circonio en el cual los dos reactivos son sometidos a reflujo durante 20 horas en tolueno, la mezcla de reacción es centrifugada para eliminar el ZrCl<sub>4</sub>, y el producto resultante es purificado mediante múltiples precipitaciones a partir de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano, dando el producto con un rendimiento de aproximadamente el 87%. Está documentado que la pureza del material tiene una proporción entre mono y bis de 52:1  
10 entre mono y bis de 1,4 a 1. También hay un ejemplo en el que se prepara tricloruro (1,3-butil-metilciclopentadienílico) de circonio de la misma manera a partir de dicloruro bis(1,3-butil-metilciclopentadienílico) de circonio (dicloruro E) y ZrCl<sub>4</sub> con un rendimiento del 76%.

Los procedimientos anteriormente detallados pueden proporcionar un complejo monociclopentadienílico, pero su finalización lleva un tiempo significativo. Además, en muchas de estas técnicas, únicamente los sustituyentes voluminosos del anillo de ciclopentadieno ralentizan o impiden la descomposición que da lugar a un complejo diciclopentadienílico.  
15

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un dibujo de una estructura del tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio.

La Fig. 2 es un espectro de RMN de tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio (dimetoxietano).

20 La Fig. 3 es un espectro de RMN de dicloruro de (n-propilciclopentadienilo)(1-metilindenilo) circonio.

La Fig. 4 es un espectro de RMN de tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio (dimetoxietano).

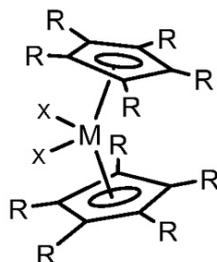
La Fig. 5 es un espectro de RMN de tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de hafnio (dimetoxietano).

La Fig. 6 es un espectro de RMN del compuesto ligando mixto (nPrCp)(P,O)ZrBz<sub>2</sub>.

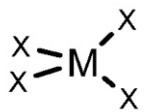
25 La Fig. 7 es un dibujo de una estructura para una estructura mixta de ligando para usar los complejos monociclopentadienílicos formados usando las técnicas actuales.

### Compendio

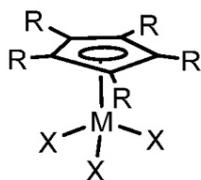
Un ejemplo descrito en la presente memoria proporciona un método de síntesis de un compuesto catalizador. El método incluye fundir un compuesto de diciclopentadienilo que incluye la siguiente estructura:



30 Según se usa en la presente memoria, M es hafnio o circonio. Cada R es, independientemente, un H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, un grupo de heteroátomos. Cada X es un grupo saliente seleccionado entre un halógeno o un grupo de heteroátomos. Se forma una masa fundida de reacción añadiendo una sal metálica que incluye la siguiente estructura:

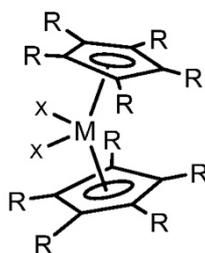


35 Se deposita un compuesto de monociclopentadienilo a partir de un vapor formado sobre la masa fundida de reacción, incluyendo el compuesto de monociclopentadienilo la siguiente estructura:

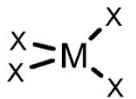


Se hace reaccionar al compuesto de monociclopentadienilo con un ligando precursor para formar el compuesto catalizador.

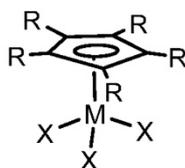
- 5 Otro ejemplo descrito en la presente memoria proporciona un método de formación de un copolímero de polietileno. El método incluye la reacción de etileno y una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> con un catalizador de polimerización, formándose el catalizador de polimerización sintetizando un compuesto de monociclopentadienilo fundiendo un compuesto de diciticlopentadienilo que incluye la siguiente estructura:



- 10 Según se usa en la presente memoria, M es hafnio o circonio. Cada R es, independientemente, un H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, un grupo de heteroátomos. Cada X es un grupo saliente seleccionado entre un halógeno o un grupo de heteroátomos. Se forma una masa fundida de reacción añadiendo una sal metálica que incluye la siguiente estructura:

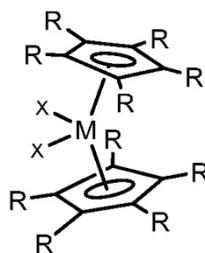


- 15 Se deposita un compuesto de monociclopentadienilo a partir de un vapor formado sobre la masa fundida de reacción, incluyendo el compuesto de monociclopentadienilo la siguiente estructura:



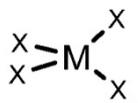
Se hace reaccionar al compuesto de monociclopentadienilo con un ligando precursor para formar el compuesto catalizador. El compuesto catalizador es soportado para formar el catalizador de polimerización.

- 20 Otro ejemplo descrito en la presente memoria proporciona un método de formación de un complejo monociclopentadienílico de hafnio o circonio. El método incluye la fusión de un compuesto de diciticlopentadienilo que incluye la siguiente estructura:

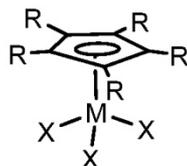


Según se usa en la presente memoria, M es hafnio o circonio. Cada R es, independientemente, un H, un grupo

hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, un grupo de heteroátomos. Cada X es un grupo saliente seleccionado entre un halógeno o un grupo de heteroátomos. Se forma una masa fundida de reacción añadiendo una sal metálica que incluye la siguiente estructura:

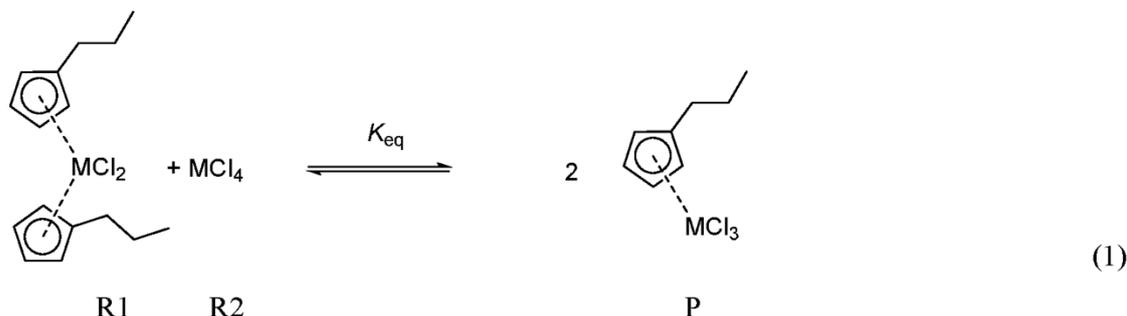


- 5 Se deposita un compuesto de monociclopentadienilo a partir de un vapor formado sobre la masa fundida de reacción, incluyendo el compuesto de monociclopentadienilo la siguiente estructura:



### Descripción detallada

- 10 Los ejemplos descritos en la presente memoria proporcionan un método de formación de una especie monociclopentadienilica. El método incluye la reacción de una especie bis(ciclopentadienilica) de circonio o hafnio con  $ZrCl_4$  o  $HfCl_4$ , llevándose la reacción hasta su finalización a través de la sublimación o la destilación de la especie monociclopentadienilica producto extrayéndola de la mezcla de reacción. Como ejemplo, el procedimiento de reacción se vale del equilibrio mostrado en la ecuación 1:



- 15 En la ecuación 1, M puede ser circonio (Zr) o hafnio (Hf). La constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , depende del metal (Zr vs Hf) y del impedimento estérico o del tamaño del ligando ciclopentadienilico. El equilibrio puede encontrarse más a la derecha para el Hf que para el Zr, y también puede encontrarse más a la derecha cuando mayor sea el ligando ciclopentadienilico. Los reactivos, R1 y R2, son fundidos conjuntamente en una atmósfera inerte, formando una masa fundida de reacción. El producto (P) se forma en la masa fundida de reacción y es sublimado o destilado a partir de la masa fundida de reacción, conduciendo la reacción hacia la derecha. A continuación, el producto es depositado en una región más fría de un aparato. El producto sublimado o destilado tiene normalmente una pureza de > 95% y puede ser purificado adicionalmente; por ejemplo, por precipitación como aducto del DME en tolueno.

- 25 La técnica puede ser usada en procesos comerciales para formar el producto de forma continua. Esto se llevaría a cabo añadiendo continuamente el compuesto de diciticlopentadienilo y la sal metálica a la masa fundida de reacción mientras se deposita continuamente el compuesto de monociclopentadienilo a partir del vapor.

### Compuestos catalizadores

#### Compuestos catalizadores de metalloceno

- 30 Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden incluir compuestos de "medio emparedado" y/o de "emparedado completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo) y ligandos con ciclopentadienilo unidos a al menos un átomo metálico del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo metálico. Según se la usa en la presente memoria, toda referencia a los elementos de la tabla periódica y a los grupos de la misma, es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a no ser que se haga referencia a la forma anterior de la IUPAC con notación de números romanos (que también aparece en el mismo), o a no ser que se indique algo distinto.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillo, al menos una porción de los cuales incluye sistemas con enlaces  $\pi$ , tales como ligandos cicloalcadienílicos y análogos heterocíclicos. Los anillos o sistemas de anillo normalmente incluyen átomos seleccionados del grupo constituido por átomos de los Grupos 13 a 16 y, en un ejemplo particular, los átomos que forman los ligandos Cp son seleccionados del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y combinaciones de los mismos, formando el carbono al menos el 50% de los miembros del anillo. En un ejemplo más particular, los ligandos Cp son seleccionados del grupo constituido por ligandos ciclopentadienílicos sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobal con ciclopentadienilo, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Ejemplos no limitantes adicionales de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H<sub>4</sub>Ind"), versiones sustituidas de los mismos (según se expone con mayor detalle posteriormente), y versiones heterocíclicas de los mismos.

El átomo metálico "M" del compuesto catalizador de metaloceno puede ser seleccionado del grupo constituido por átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos en un ejemplo; y seleccionado del grupo constituido por átomos de los Grupos 3 a 10 en un ejemplo más particular, y seleccionado del grupo constituido por Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni en un ejemplo más particular; y seleccionado del grupo constituido por los átomos de los Grupos 4, 5 y 6 en un ejemplo más particular, y átomos de Ti, Zr, Hf en un ejemplo más particular, y Hf en un ejemplo más particular. El estado de oxidación del átomo metálico "M" puede oscilar entre 0 y +7 en un ejemplo; y, en un ejemplo más particular, puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; y en un ejemplo más particular puede ser +2, +3 o +4. Los grupos ligados al átomo metálico "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y las estructuras sean eléctricamente neutros, a no ser que se indique algo distinto. El ligando Cp forma al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalizador de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes ligados al compuesto catalizador, porque no son muy susceptibles de reacciones de sustitución/abstracción.

Los uno o más compuestos catalizadores de metaloceno pueden ser representados por la fórmula (I):



En la que M es según se ha descrito anteriormente; cada X está unida químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un entero entre 1 y 4, y 1 o 2 en un ejemplo particular.

Los ligandos representados por Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> en la fórmula (I) pueden ser ligandos ciclopentadienílicos o ligandos isolobal con ciclopentadienilo iguales o diferentes, uno cualquiera de los cuales o ambos pueden contener heteroátomos y uno cualquiera de los cuales o ambos pueden ser sustituidos por un grupo R. En al menos un ejemplo específico, Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> se seleccionan independientemente del grupo constituido por ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> de fórmula (I) puede ser insustituido o sustituido con un grupo R sustituyente cualquiera o con una combinación de grupos R sustituyentes. Ejemplos no limitantes de grupos R sustituyentes usados en la estructura (I), así como sustituyentes de anillo en estructuras Va-d, expuestas y descritas posteriormente, incluyen grupos seleccionados del grupo constituido por radicales de hidrógeno, alquilos, alquénilos, alquínulos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, carbamoilos alquílicos y dialquílicos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes R alquílicos asociados con las fórmulas (I) a (Va-d) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros; por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos, tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, iodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, incluyendo tris(trifluorometil)sililo, bis(difluorometil)sililo metílico, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos, incluyendo, por ejemplo, boro dimetílico; y radicales del Grupo 15 disustituidos, incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16, incluyendo metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos R sustituyentes incluyen, sin limitación, olefinas tales como sustituyentes insaturados olefinicamente, incluyendo ligandos terminados en vinilo, tales como, por ejemplo, 3-butenilo 2-propenilo 5-hexenilo y similares. En un ejemplo, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en un ejemplo particular) se unen para formar una estructura en anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente tal como el 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada X en la fórmula (I) anterior y para las fórmulas, o estructuras, (II) a (Va-d) a continuación es seleccionada independientemente del grupo constituido por: cualquier grupo saliente, en un ejemplo; iones de halógenos, hidruros, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquénulos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>8</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, e hidrocarburos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos

y derivados sustituidos de los mismos, en un ejemplo más particular; hidruro, iones de halógenos, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, alquilcarboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilcarboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> fluorados, arilcarboxilatos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilcarboxilatos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> y fluoroalquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> en un ejemplo más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, en un ejemplo más particular; alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> sustituidos y alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos, arilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos y alquilarilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos, en un ejemplo más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> halogenados y alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> halogenados, en un ejemplo más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono, di y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono, di, tri, tetra y pentafluorofenilos), en un ejemplo más particular; y fluoruro, en un ejemplo más particular.

Otros ejemplos no limitantes de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales de hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales de hidrocarburos fluorados (por ejemplo, -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo, CF<sub>3</sub>C(O)O<sup>-</sup>), hidruros, iones de halógenos y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, toliilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En un ejemplo, dos o más X forman parte de un anillo fusionado o sistema de anillos. En al menos un ejemplo específico, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo constituido por iones de cloruro, iones de bromuro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

El sistema catalizador puede incluir otros catalizadores de sitio único, tales como catalizadores que contienen elementos del Grupo 15. El sistema catalizador puede incluir uno o más segundos catalizadores, además del compuesto catalizador de sitio único, tales como catalizadores a base de cromo, catalizadores Ziegler-Natta, uno o más catalizadores adicionales de sitio único, tales como metalocenos o catalizadores que contienen elementos del Grupo 15, catalizadores bimetalicos y catalizadores mixtos. El sistema catalizador también puede incluir AlCl<sub>3</sub>, cobalto, hierro, paladio o cualquier combinación de los mismos.

### Suspensión espesa de catalizadores

El sistema catalizador puede incluir un catalizador o componente catalizador en una suspensión espesa, que puede tener un único compuesto catalizador, o puede tener componentes catalizadores adicionales que son añadidos como una solución a la suspensión espesa o son cosoportados en el soporte. En los ejemplos puede usarse un número cualquiera de combinaciones de componentes catalizadores. Por ejemplo, la suspensión espesa de componentes catalizadores puede incluir un activador y un soporte, o un activador soportado. Además, la suspensión espesa puede incluir un compuesto catalizador además del activador y el soporte. Según se ha hecho notar, el compuesto catalizador de la suspensión espesa puede estar soportado.

La suspensión espesa puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno o más compuestos catalizadores. Por ejemplo, la suspensión espesa puede incluir dos o más activadores (tales como el alumoxano y un alumoxano modificado) y un compuesto catalizador, o la suspensión espesa puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalizador. En un ejemplo, la suspensión espesa incluye un soporte, un activador y un compuesto catalizador. En otro ejemplo, la suspensión espesa incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores diferentes, que pueden ser añadidos a la suspensión espesa por separado o en combinación. La suspensión espesa, que contiene sílice y alumoxano, puede ser puesta en contacto con un compuesto catalizador, dejarse que reaccione y, posteriormente, la suspensión espesa es puesta en contacto con otro compuesto catalizador, por ejemplo, en un sistema de compensación.

La proporción molar entre el metal del activador y el metal -tal como aluminio- o el metaloide -tal como boro- del compuesto catalizador en la suspensión espesa puede estar entre 1000:1 y 0,5:1, 300:1 y 1:1, o 150:1 y 1:1. La suspensión espesa puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material vehicular de particulado inerte conocido en la técnica, incluyendo, sin limitación, sílice, sílice pirógena, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte como los divulgados anteriormente. En un ejemplo, la suspensión espesa contiene sílice y un activador, tal como aluminoxano metílico ("MAO") o aluminoxano metílico modificado ("MMAO"), según se expone más abajo.

Pueden usarse uno o más diluyentes o vehículos para facilitar la combinación de dos o más componentes cualesquiera del sistema catalizador en la suspensión espesa o en la solución catalizadora de compensación. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden ser combinados conjuntamente en presencia de tolueno o de otro hidrocarburo no reactivo o de una mezcla de hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla catalizadora. Además del tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir, sin limitación, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos o cualquier combinación de los mismos. A continuación, puede añadirse el soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, a la mezcla catalizadora o puede añadirse al soporte la mezcla de catalizador/activador.

### Soportes de catalizadores

Según son usados en la presente memoria, los términos “soporte” y “vehículo” son usados de forma intercambiable y se refieren a cualquier material de soporte, incluyendo un material poroso de soporte, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Los uno o más compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión espesa pueden estar soportados en soportes iguales o separados junto con el activador, o el activador puede ser usado en una forma no soportada, o puede ser depositado sobre un soporte diferente de los compuestos catalizadores de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede lograrse por medio de cualquier técnica usada comúnmente en la especialidad. Hay diversos métodos adicionales en la técnica para soportar un compuesto catalizador de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único puede contener un ligando unido a un polímero. Los compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión espesa pueden ser secados por aspersión. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único puede ser funcionalizado.

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos; por ejemplo, elementos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, sin limitación, sílice, alúmina, titanía, circonia, boria, óxido de cinc, magnesia o cualquier combinación de los mismos. Combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, sin limitación, alúmina-sílice, sílice-titanía, alúmina-sílice-titanía, alúmina-circonia, alúmina-titanía y similares. El soporte puede ser o incluir alúmina, sílice o una combinación de las mismas. En un ejemplo descrito en la presente memoria, el soporte es sílice.

Soportes de sílice adecuados disponibles comercialmente pueden incluir, sin limitación, ES757, ES70 y ES70W disponibles en PQ Corporation. Soportes de sílice-alúmina adecuados disponibles comercialmente pueden incluir, sin limitación, SURAL® 1, SURAL® 5, SURAL® 10, SURAL® 20, SURAL® 28M, SURAL® 30 y SURAL® 40, disponibles en SASOL®. Generalmente, en los sistemas de compensación descritos se usan soportes catalizadores que comprenden gales de sílice con activadores, tales como aluminóxanos metílicos (MAO), dado que estos soportes pueden funcionar mejor para cosoportar catalizadores mantenidos en solución. También pueden seleccionarse soportes adecuados de los materiales Cab-o-sil® disponibles en Cabot Corporation y los materiales de sílice disponibles en la categoría Grace de W.R. Grace & Company.

Los soportes catalizadores también pueden incluir polímeros que están unidos de forma covalente a un ligando en el catalizador. Por ejemplo, se pueden unir dos o más moléculas catalizadoras a una única cadena poliolefínica.

### Activadores de catalizadores

Según se lo usa en la presente memoria, el término “activador” se puede referir a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportado o no soportado, que pueda activar un compuesto o componente catalizador de sitio único, tal como creando una especie catiónica del componente catalizador. Por ejemplo, este puede incluir la abstracción de al menos un grupo saliente (el grupo “X” en los compuestos catalizadores de sitio único descritos en la presente memoria) del centro metálico del compuesto o componente catalizador de sitio único. El activador también puede denominarse “cocatalizador”.

Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio, y/o cocatalizadores de tipo convencional. Además del aluminóxano metílico (“MAO”) y del aluminóxano metílico modificado (“MMAO”) anteriormente mencionados, activadores ilustrativos pueden incluir, sin limitación, aluminóxano o aluminóxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetilnilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>fenil)borato de dimetilnilinio, tetraquis(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>fenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de dimetilnilinio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluorofenil)aluminato de dimetilnilinio, tetraquis(perfluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluoronaftil)aluminato de dimetilnilinio, tetraquis(perfluoronaftil)aluminato de trifenilcarbenio, un tris(perfluorofenil)boro, un tris(perfluoronaftil)boro, un tris(perfluorofenil)aluminio, un tris(perfluoronaftil)aluminio o combinaciones cualesquiera de los mismos.

Se reconoce que estos activadores pueden unirse directamente a la superficie de soporte o ser modificados para permitirles que se unan a una superficie de soporte mientras mantienen su compatibilidad con el sistema de polimerización. Tales agentes de enlace pueden derivarse de grupos que son reactivos con especies de hidroxilo de la superficie. Ejemplos no limitantes de grupos funcionales reactivos que pueden ser usados para crear enlaces incluyen haluros de aluminio, hidruros de aluminio, alquilos de aluminio, arilos de aluminio, alcóxidos de aluminio, reactivos electrófilos de silicio, alcoxi silanos, amino silanos y boranos.

Se puede describir a los aluminóxanos como compuestos oligoméricos de aluminio que tienen subunidades -Al(R)-O-, siendo R un grupo alquilo. Ejemplos de aluminóxanos incluyen, sin limitación, aluminóxano metílico (“MAO”), aluminóxano metílico modificado (“MMAO”), aluminóxano etílico, aluminóxano isobutílico o una combinación de los mismos. Los aluminóxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO puede producirse por hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante su almacenamiento. Hay diversos métodos de preparación de aluminóxano y de aluminóxanos modificados.

En uno o más ejemplos, puede usarse un MAO visualmente transparente. Por ejemplo, puede filtrarse un aluminóxano turbio o gelificado para producir un aluminóxano transparente o puede decantarse aluminóxano transparente partiendo de una solución turbia de aluminóxano. En otro ejemplo, puede usarse aluminóxano turbio y/o gelificado. Otro aluminóxano puede incluir un aluminóxano metílico modificado ("MMAO") de tipo 3A (disponible comercialmente en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial Aluminóxano metílico modificado de tipo 3A, presentado y descrito en la patente estadounidense nº 5.041.584). Una fuente adecuada de MAO puede ser una solución que tenga entre aproximadamente un 1% en peso y aproximadamente un 50% en peso MAO, por ejemplo. Las soluciones de MAO disponibles comercialmente pueden incluir soluciones de MAO del 10% en peso y el 30% en peso disponibles en Albemarle Corporation, de Baton Rouge, Luisiana.

Según se ha hecho notar anteriormente, pueden usarse uno o más compuestos organoalumínicos, tales como uno o más compuestos de alquilaluminio, junto con los aluminóxanos. Especies de alquilaluminio que pueden ser usadas son, por ejemplo, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Ejemplos de compuestos de trialquilaluminio incluyen, sin limitación, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAL"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

#### 15 **Aditivos de continuidad/agentes de control estático**

En procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, según se divulga en la presente memoria, puede resultar deseable usar, además, uno o más agentes de control estático para contribuir a la regulación de los niveles estáticos en el reactor. Según se usa en la presente memoria, un agente de control estático es una composición química que, cuando es introducida en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o alterar la carga estática (negativamente, positivamente o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se esté produciendo y de los compuestos catalizadores de sitio único que se usen.

Pueden emplearse agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control estático usado puede ser seleccionado por su capacidad de recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar adversamente a la productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por Innospec Inc. con el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como de los descritos, por ejemplo, en el documento WO 01/44322, enumerados en el encabezado Sal metálica de carboxilato e incluyendo los compuestos y composiciones químicos enumerados como agentes antiestáticos, puede ser empleado ya sea solo o en combinación de un agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede ser combinada con un agente de control que contenga una amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia perteneciente a la familia de productos KEMAMINE® (disponible en Crompton Corporation) o ATMER® (disponible en ICI Americas Inc.).

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen aditivos de etilenimina útiles en ejemplos divulgados en la presente memoria pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



en la que n puede estar entre aproximadamente 10 y aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) en lo sucesivo). Aunque pueden usarse como polietilenimina polímeros lineales representados por la fórmula química  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})-$ , también pueden usarse materiales que tienen ramas primaria, secundaria y terciaria. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tenga ramas del polímero de etilenimina. Hay polietileniminas adecuadas disponibles comercialmente en BASF Corporation con el nombre comercial de Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse con una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por BASF adecuadas para ser usadas en la presente invención incluyen, sin limitación, Lupasol FG y Lupasol WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto etoxilado de tipo amina; por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible en Huntsman (anteriormente, Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto etoxilado de tipo amina puede ser suspendida en aceite mineral; por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto etoxilado de tipo amina puede ser suspendida en aceite mineral para que tenga una concentración total de suspensión espesa que oscile entre aproximadamente un 5% en peso y aproximadamente un 50% en peso, o entre aproximadamente un 10% en peso y aproximadamente un 40% en peso, o entre aproximadamente un 15% en peso y aproximadamente un 30% en peso.

El o los aditivos de continuidad o el o los agentes de control estático pueden ser añadidos al reactor en una cantidad que oscila entre 0,05 y 200 ppm, en función del peso de todas las aportaciones al reactor, excluyendo el reciclado. En algunos ejemplos, el aditivo de continuidad puede ser añadido en una cantidad que oscila entre 2 y 100 ppm, o en una

cantidad que oscila entre 4 y 50 ppm

### Proceso de polimerización

5 El sistema catalizador puede ser usado para polimerizar una o más olefinas para proporcionar a partir de las mismas uno o más productos poliméricos. Puede usarse cualquier proceso adecuado de polimerización, incluyendo, sin limitación, procesos de polimerización a alta presión, de solución, solución espesa y/o fase gaseosa.

10 Los términos "polietileno" y "copolímero de polietileno" se refieren a un polímero que tiene al menos un 50% en peso de unidades derivadas del etileno. En diversos ejemplos, el polietileno puede tener al menos un 70% en peso de unidades derivadas del etileno, al menos un 80% en peso de unidades derivadas del etileno, al menos un 90% en peso de unidades derivadas del etileno, al menos un 95% en peso de unidades derivadas del etileno, o un 100% en peso de unidades derivadas del etileno. Así, el polietileno puede ser un homopolímero o copolímero, incluyendo un terpolímero, que tenga una o más unidades monoméricas adicionales. Según se describe en la presente memoria, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más olefinas o comonómeros adicionales. Los comonómeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono, y de 4 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros incluyen, sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, y similares. Además, pueden añadirse a la polimerización cantidades pequeñas de monómeros de dieno, tales como 1,7-octadieno, para ajustar las propiedades del polímero.

20 La temperatura del reactor de un lecho fluidizado en un proceso de polimerización en fase gaseosa puede ser superior a aproximadamente 30°C, aproximadamente 40°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 110°C, aproximadamente 120°C, aproximadamente 150°C, o mayor. En general, la temperatura del reactor se ajusta a la mayor temperatura factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Las temperaturas de reactor preferidas se encuentran entre 70 y 95°C. Las temperaturas del reactor más preferidas se encuentran entre 75 y 90°C. Así, el límite superior de temperatura, en un ejemplo, es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, unas temperaturas mayores pueden dar lugar a distribuciones del peso molecular (MWD) más estrechas, lo que puede mejorarse mediante la adición de MCN, u otros cocatalizadores, según se describe en la presente memoria.

30 Puede usarse gas hidrógeno en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Usando ciertos sistemas catalizadores, el aumento de las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede aumentar el índice de flujo (FI) del copolímero de polietileno generado. Así, el índice de flujo puede verse influido por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como la proporción molar con respecto al monómero polimerizable total; por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

35 La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado de la resina poliolefínica final. Por ejemplo, la proporción molar de hidrógeno con respecto al monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser superior a aproximadamente 0,0001, superior a aproximadamente 0,0005, o superior a aproximadamente 0,001. Además, la proporción molar de hidrógeno con respecto al monómero total ( $H_2$ :monómero) puede ser inferior a aproximadamente 10, inferior a aproximadamente 5, inferior a aproximadamente 3, e inferior a aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la proporción molar de hidrógeno con respecto al monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de la proporción molar con cualquier límite inferior de la proporción molar descrita en la presente memoria. Dicho de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede oscilar hasta aproximadamente 5.000 ppm, hasta aproximadamente 4.000 ppm en otro ejemplo, hasta aproximadamente 3.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2.000 ppm en otro ejemplo. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede oscilar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, aproximadamente 1.500 ppm o aproximadamente 2.000 ppm. Además, la proporción entre hidrógeno y monómero total ( $H_2$ :monómero) puede estar entre aproximadamente 0,00001:1 y aproximadamente 2:1, entre aproximadamente 0,005:1 y aproximadamente 1,5:1, o entre aproximadamente 0,0001:1 y aproximadamente 1:1. Las una o más presiones en un proceso en fase gaseosa (ya sea en una única etapa o en dos o más etapas) pueden variar entre 690 kPa (100 psig) y 3.448 kPa (500 psig), en el intervalo entre 1.379 kPa (200 psig) y 2.759 kPa (400 psig), o en el intervalo entre 1.724 kPa (250 psig) y 2.414 kPa (350 psig).

55 El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir entre aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 libras/h) y aproximadamente 90.900 kg/hora (200.000 libras/h), o más, y más de aproximadamente 455 kg/hora (1.000 libras/h), más de aproximadamente 4.540 kg/hora (10.000 libras/h), más de aproximadamente 11.300 kg/hora (25.000 libras/h), más de aproximadamente 15.900 kg/hora (35.000 libras/h), y más de aproximadamente 22.700 kg/hora (50.000 libras/h), y entre aproximadamente 29.000 kg/hora (65.000 libras/h) y aproximadamente 45.500 kg/hora (100.000 libras/h).

Según se ha hecho notar, en los ejemplos también se puede usar un proceso de polimerización en suspensión espesa. Un proceso de polimerización en suspensión espesa generalmente usa presiones en el intervalo entre

aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) y aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o más, y temperaturas en el intervalo entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 120°C, y, más en particular, entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 100°C. En una polimerización en suspensión espesa, puede formarse una suspensión de un polímero sólido particulado en un medio líquido diluyente de polimerización al que pueden añadirse, junto con el catalizador, etileno, comonómeros e hidrógeno. La suspensión que incluye el diluyente puede ser retirada del reactor de forma intermitente o continua, separándose los componentes volátiles del polímero y siendo restituidos, opcionalmente después de la destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tenga de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debería efectuarse por encima de la temperatura y la presión críticas del diluyente de la reacción. En un ejemplo, puede emplearse un medio de hexano, isopentano o isobutano. Se puede hacer que la suspensión espesa circule en un sistema de bucle continuo.

El polietileno producto puede tener una proporción de índice de fusión (MIR o  $I_{21}/I_2$ ) que oscila entre aproximadamente 5 y aproximadamente 300, o entre aproximadamente 10 y menos de aproximadamente 150, o, en muchos ejemplos, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50. El índice de flujo (FI, HLMI o  $I_{21}$ ) puede ser medido según ASTM D1238 (190°C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI,  $I_2$ ) puede ser medido según ASTM D1238 (a 190°C, 2,16 kg de peso).

La densidad puede ser determinada según ASTM D-792. La densidad es expresada como gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), a no ser que se indique algo distinto. El polietileno puede tener una densidad que oscila entre un mínimo de aproximadamente 0,89  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,90  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente 0,91  $\text{g}/\text{cm}^3$  hasta un máximo de aproximadamente 0,95  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,96  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente 0,97  $\text{g}/\text{cm}^3$ . El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según el método B de ASTM D1895, entre aproximadamente 0,25  $\text{g}/\text{cm}^3$  y aproximadamente 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 0,30  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,32  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o aproximadamente 0,33  $\text{g}/\text{cm}^3$ , hasta un máximo de aproximadamente 0,40  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aproximadamente 0,44  $\text{g}/\text{cm}^3$  o aproximadamente 0,48  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

## Control de las propiedades del producto

Las propiedades del polímero producto pueden ser controladas ajustando el tiempo, la temperatura, las concentraciones y la secuencia del mezclado de la solución, la suspensión espesa y cualesquiera materiales opcionales añadidos (agentes nucleantes, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos en lo que antecede. Se puede lograr el control midiendo una muestra del copolímero de polietileno para obtener una propiedad inicial del producto; y cambiando un parámetro de proceso para obtener una segunda propiedad del producto basada, al menos en parte, en la propiedad inicial del producto.

La MWD, la distribución de la composición, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producida por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también pueden ser cambiados manipulando los parámetros de proceso. Puede ajustarse un número cualquiera de parámetros de proceso, incluyendo la manipulación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad de un catalizador en el sistema de polimerización y el cambio de la cantidad de un segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros de proceso que pueden ser ajustados incluyen el cambio de la proporción relativa del catalizador en el proceso de polimerización y, opcionalmente, el ajuste de sus velocidades de suministro individuales para mantener una tasa de producción de resina estacionaria o constante. Las concentraciones de reactivos en el reactor pueden ser reguladas cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae o se purga del proceso, cambiando la cantidad y/o la composición de un líquido recuperado y/o de un gas recuperado devueltos al proceso de polimerización, pudiendo recuperarse el líquido recuperado o el gas recuperado del polímero descargado del proceso de polimerización. Parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen el cambio de la temperatura de polimerización, el cambio de la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, el cambio en la proporción entre etileno y comonómero en el proceso de polimerización y el cambio en la proporción entre activador y metal de transición en la secuencia de activación. Pueden ajustarse parámetros dependientes del tiempo, tales como el cambio de las velocidades relativas de suministro de la suspensión espesa o la solución, el cambio del tiempo de mezcla, la temperatura y/o el grado de mezcla de la suspensión espesa y de la línea de entrada de la solución, la adición de diferentes tipos de compuestos activadores al proceso de polimerización, y la adición de oxígeno o fluorobenceno u otro veneno catalizador al proceso de polimerización. Pueden usarse combinaciones cualesquiera de estos ajustes para controlar las propiedades del producto polimérico final.

En un ejemplo, la distribución de la composición del producto polimérico se mide a intervalos regulares y se altera uno de los anteriores parámetros de proceso, tales como la temperatura, la tasa de suministro del compuesto catalizador, la proporción entre comonómero y monómero, la presión parcial de monómero y/o la concentración de hidrógeno, para llevar a la composición al nivel deseado, si es necesario. La distribución de la composición puede llevarse a cabo mediante fraccionamiento de elución por elevación de la temperatura (TREF) o técnicas similares.

El polietileno puede ser adecuado para artículos como películas, fibras, textiles no tejidos y/o de calada, artículos extrudidos y/o artículos moldeados. Ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envoltorio de bocadillos, bolsas resistentes, bolsas de comestibles, envoltorios de alimentos

5 hornados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, películas y láminas agrícolas. Ejemplos de fibras incluyen operaciones de hilatura por fusión, hilatura en solución y fibra soplada en fusión para ser usadas en forma tejida y no tejida para crear filtros, telas para pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Ejemplos de artículos extrudidos incluyen entubados, entubados médicos, revestimientos de hilos y cables, tubos, geomembranas y revestimientos para estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones monocapa y multicapa en forma de botellas, tanques, grandes artículos huecos, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

### Ejemplos

10 Para proporcionar una mejor comprensión de la anterior exposición, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes. Todas las partes, las proporciones y los porcentajes son en peso, a no ser que se indique algo distinto.

### Procedimientos experimentales generales

15 Todas las manipulaciones se llevaron a cabo en una caja de guantes purgada con N<sub>2</sub> o usando técnicas de Schlenk estándar. Todos los disolventes anhidros se adquirieron en Sigma-Aldrich y fueron desgasificados y secados sobre perlas calcinadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o tamices moleculares antes de su uso. Los disolventes deuterados se adquirieron en Cambridge Isotope Laboratories y fueron desgasificados y secados sobre perlas de alúmina o tamices moleculares antes de su uso. Los reactivos usados se adquirieron en diversos proveedores comerciales o fabricados mediante métodos de la bibliografía. Las mediciones de RMN <sup>1</sup>H fueron registradas en un espectrómetro Bruker de 250MHz, 400MHz o 500MHz.

### Preparaciones de catalizadores

#### 20 Síntesis de tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio

Se calentó dicloruro bis(n-propilciclopentadienílico) de circonio (14,83 g) hasta 130°C con agitación, formando un líquido viscoso. Se añadió ZrCl<sub>4</sub> (9,18 g). La temperatura se redujo hasta 125°C. La reacción fue calentada al vacío durante 6 horas, tiempo durante el cual se sublimó un sólido cristalino amarillo de la mezcla de reacción y se lo recogió de las paredes del matraz. Producción = 21,7 g. Atendiendo a su estructura, el complejo se presenta como tetrámero, con la estructura cristalina mostrada en la Fig. 1.

#### Síntesis de tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio

30 Se calentó dicloruro bis(n-propilciclopentadienílico) de circonio (22,7 g) hasta 130°C con agitación, formando un líquido viscoso. Se añadió ZrCl<sub>4</sub> (14,1 g). La temperatura se redujo hasta 125°C. La reacción fue calentada al vacío durante 6 horas, tiempo durante el cual se sublimó un sólido cristalino amarillo de la mezcla de reacción y se lo recogió de las paredes del matraz. Producción = 21,7 g. El material restante volvió a ser calentado hasta 125°C al vacío durante 6 horas, dando lugar a una producción adicional de 10,0 g. Producción total = 31,7 g.

#### Síntesis de tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio (dimetoxietano)

35 Se añadieron conjuntamente dicloruro bis(n-propilciclopentadienílico) de circonio (13,86 g) y ZrCl<sub>4</sub> (8,68 g) como sólidos a 120°C y se los calentó al vacío durante 7 horas, tiempo durante el cual se sublimó un sólido cristalino amarillo de la mezcla de reacción y se lo recogió de las paredes del matraz. Producción = 19,08 g. El sólido fue disuelto en tolueno (aproximadamente 70 mL) y se añadió DME (aproximadamente 25 mL). Esto fue calentado hasta 80°C, formando una solución transparente que formó un sólido cristalino incoloro tras enfriarse hasta la temperatura ambiente. Se añadió una solución de tolueno y pentano (aproximadamente 50 mL; proporción de 1 a 1) y la mezcla se enfrió hasta -22°C. El sólido resultante fue aislado por filtración, lavado con pentano (2 x 60 mL) y secado al vacío. Producción = 23,2 g (rendimiento del 85% basado en dicloruro bis(n-propilciclopentadienílico) de circonio)

#### Síntesis de bicloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio (dimetoxietano)

45 Se añadieron conjuntamente dicloruro bis(n-propilciclopentadienílico) de circonio (13,25 g; 35,3 mmol) y ZrCl<sub>4</sub> (8,20 g; 35,2 mmol) como sólidos y se los calentó hasta 135°C durante 30 minutos, dando lugar a un líquido espeso. La reacción fue calentada al vacío durante 7,5 horas, tiempo durante el cual se sublimó un sólido cristalino amarillo de la mezcla de reacción y se lo recogió de las paredes del matraz. Producción = 17,2 g. Todo el sólido fue disuelto en tolueno (aproximadamente 80 mL) y se añadió DME (aproximadamente 30 mL). El matraz fue calentado hasta aproximadamente 90°C para disolver todos los sólidos y se retiró una parte alícuota, se la secó y se tomó la RMN <sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, que presentó tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio con dicloruro bis(n-propilciclopentadienílico) de circonio (aproximadamente 3%) y un pico casi indetectable de DME asociado con ZrCl<sub>4</sub>. Tras el enfriamiento, se precipitó un material cristalino incoloro, se añadió pentano (aproximadamente 70 mL) con agitación. El sólido fue aislado por filtración, lavado con pentano (aproximadamente 50 mL) y secado al vacío. Producción = 19,25 g. En la Fig. 2 se muestra la RMN <sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y no apareció ninguna impureza detectable.

#### Síntesis de dicloruro de (n-propilciclopentadienilo)(1-metilindenilo) circonio

Se disolvió 1-metilindenilo de litio (8,13g, 60 mmol) en 300 mL de éter dietílico y se añadió rápidamente tricloruro (n-

propilciclopentadienílico) de circonio (dimetoxietano) sólido (23,6 g; 60 mmol), y se añadieron 100 mL adicionales de éter dietílico. Tras agitar durante la noche, el éter dietílico fue eliminado al vacío y se añadieron 300 mL de tolueno. El matraz fue calentado hasta 60°C y la solución fue aislada por filtración. El volumen fue concentrado hasta aproximadamente 100 mL y calentado hasta 95°C para disolver todos los sólidos; tras su enfriamiento, se formó un sólido cristalino amarillo. Se añadió hexano (150 mL), el sólido fue quebrado con una espátula, aislado por filtración y lavado con hexanos (100 mL) y secado al vacío a 60°C, dando 19,6 g. Se obtuvo una segunda tanda de producto por concentración y enfriamiento del sobrenadante y los lavados combinados. Se la aisló, lavó y secó según se ha descrito anteriormente. Producción total = 21,1 g. Los sólidos fueron disueltos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se retiró una parte alícuota, se la secó y fue disuelta nuevamente en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> para obtener la RMN <sup>1</sup>H, que es mostrada en la Fig. 3.

#### 10 Síntesis de tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio

Se colocó dicloruro bis(1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio (1,6 g) en un frasco de centelleo y se activó el calor. Cuando la temperatura alcanzó 75°C el ECl<sub>2</sub> empezó a fundirse y se añadió ZrCl<sub>4</sub> (0,88 g). Se elevó el calor hasta 130°C, formándose un líquido marrón. Después de 30 minutos, se extrajo una gota, se la disolvió en DME y se la secó. La RMN <sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mostró una proporción de 5:1 entre el tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio y el dicloruro bis(1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio con una pequeña cantidad de algún otro producto. Después de calentar una hora adicional a 130°C, se analizó una gota según se ha descrito antes y se mostró una proporción de 5,7 a 1 entre el tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio y el dicloruro bis(1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio.

Usando un aparato de sublimación, se calentó dicloruro bis(1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio (10,35 g; 23,92 mmol) hasta aproximadamente 100°C para formar un líquido y se añadió ZrCl<sub>4</sub> (5,62 g; 24,12 mmol). La reacción fue calentada a 130°C durante 1,5 horas y se extrajo una muestra pequeña. Se obtuvo la RMN <sup>1</sup>H de esta muestra en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> después de un tratamiento con DME según se ha descrito anteriormente, y se mostró una proporción de 5,7 a 1 en el tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio y el dicloruro bis(1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio. La reacción fue calentada a 130°C durante 5 horas al vacío; durante este tiempo se observó que el aceite amarillo que se sublimaba/destilaba de la mezcla de reacción regresaba a la mezcla de reacción. Del tubo de sublimación se obtuvieron 2,2 g de aceite amarillo. La RMN <sup>1</sup>H de esta muestra fue obtenida en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> después de un tratamiento con DME, y mostró un compuesto mono con trazas de bis.

#### 20 Síntesis de tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio

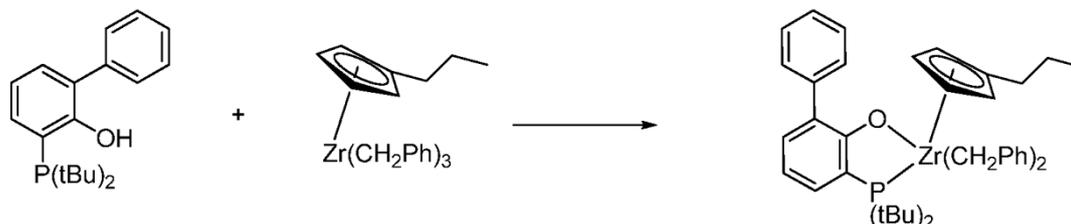
Se añadió dicloruro bis(1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio (11,12 g; 25,7 mmol) a un matraz de fondo redondo de 50 mL y se lo calentó hasta aproximadamente 100°C, lo que hizo que se fundiera. Se añadió ZrCl<sub>4</sub> (6,01 g; 25,7 mmol) sólido. Se dotó al matraz de un adaptador, y el adaptador fue conectado a una trampa evitadora de proyecciones en un evaporador rotativo y puesto al vacío. En la trampa quedó un aceite amarillo claro. Fue disuelto en tolueno y se extrajo una parte alícuota (aproximadamente 1 mL) se la trató con DME (aproximadamente 0,5 mL) y se la secó hasta formar un sólido. La RMN <sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mostró la presencia de tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio como el aducto del DME (98%) y dicloruro bis(1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio (2%). El tolueno fue extraído al vacío y el aceite fue disuelto nuevamente en DME (aproximadamente 30 mL). Se disolvieron 2 g adicionales de tricloruro (1,3-butil-metil-ciclopentadienílico) de circonio en DME y se añadió a la solución junto con tolueno (aproximadamente 30 mL). El disolvente fue extraído al vacío, dejando un aceite amarillo claro. Se añadió pentano (aproximadamente 50 mL) y la suspensión fue agitada vigorosamente. Después de asentarse durante la noche, el aceite se solidificó/cristalizó. El disolvente fue decantado, el sólido quebrado, agitado con pentano (aproximadamente 60 mL), aislado por filtración, lavado con pentano (2 × 30 mL) y secado al vacío, dando un sólido incoloro. Producción = 14,1 g. La RMN <sup>1</sup>H mostrada en la Fig. 4 presentó mínimas impurezas.

#### 30 Síntesis de tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de hafnio (dimetoxietano)

Se calentó dicloruro bis(n-propilciclopentadienílico) de hafnio [(nPrCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (25,1 g; 54,1 mmol) hasta 140°C en un matraz de fondo de redondo de 100 mL hasta que se fundió. Se añadió HfCl<sub>4</sub> (17,5 g; 54,6 mmol) como un polvo sólido. La mezcla fue calentada a 140°C durante aproximadamente 30 minutos, formando un líquido viscoso marrón. El matraz de fondo de redondo de 100 mL fue conectado a un aparato de destilación de corto recorrido que consistía en un tubo de vidrio (curva de 90°) que estaba unido a un matraz Schlenk. Se formó un vacío en el conjunto a través de la llave de paso del matraz Schlenk. La temperatura fue elevada hasta 160°C. Durante aproximadamente una hora, la mayor parte del material fue destilada/sublimada en el matraz Schlenk o permaneció en el tubo de vidrio. El material sólido en el tubo en u fue raspado y combinado con el material que había en el matraz Schlenk. A este sólido fueron añadidos tolueno (aproximadamente 50 mL) y dimetoxietano (aproximadamente 50 mL). Esto fue calentado a reflujo, formando una solución; se añadió tolueno adicional (aproximadamente 50 mL). Tras enfriarse, se formaron agujas incoloras. Se añadió pentano (aproximadamente 200 mL), causando una formación adicional de precipitado sólido. El sólido fue aislado por filtración, lavado con pentano (2 × 50 mL) y secado al vacío. Producción = 42,2 g. El enfriamiento del sobrenadante y los lavados combinados dio lugar a 2,6 g adicionales de producto, que fue aislado. Producción total = 44,8 g (86%).

La reacción se repitió de manera similar usando 11,92 g (25,7 mmol) de (nPrCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> y 8,3 g (25,9 mmol) de HfCl<sub>4</sub>. La producción total de esta reacción fue 22,4 g (90,4%). En la Fig. 5 se muestra la RMN para este compuesto.

## Síntesis de un compuesto ligando mixto



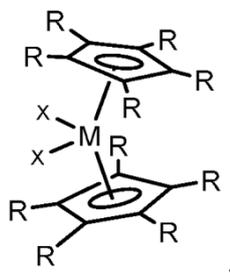
5 Se suspendió tricloruro (n-propilciclopentadienílico) de circonio (dimetoxietano) (2,25 g; 5,7 mmol) en éter (50 mL) y se añadió cloruro de bencil-magnesio (solución 1,0 M en éter, 19,0 mL; 19 mmol). Tras agitar durante 3 horas a temperatura ambiente, el éter fue eliminado al vacío y se añadió tolueno (30 mL), formando una suspensión espesa a la que se añadió 1,4-dioxano (5 mL), provocando que se produjese más precipitación. La solución fue aislada por filtración, luego secada al vacío durante 2 horas a 60°C. Producción = 2,4 g. El aceite fue disuelto en 10,0 mL de tolueno, dando una solución de tribencilo (n-propilciclopentadienílico) de circonio con una concentración aproximada de 0,194 g/mL. A 7,54g de la solución de tribencilo (n-propilciclopentadienílico) de circonio (3,59 mmol del compuesto de Zr) se añadió tolueno (10 mL) y una solución en tolueno del ligando de fosfina (concentración en solución del ligando = 0,138 g/mL; 7,08 g de solución; 3,59 mmol de ligando). Tras agitar durante 1,5 horas, el disolvente fue eliminado al vacío y se añadió pentano para formar una solución que fue enfriada a -35°C durante la noche, dando un sólido cristalino amarillo/marrón. El sólido fue aislando decantando el sobrenadante y lavando el sólido con pentano frío. El producto fue recristalizado a partir de hexanos calientes, dando grandes cristales amarillos. En la Fig. 6 se muestra la RMN para este compuesto. La Fig. 7 es una estructura cristalina de este compuesto.

10

15

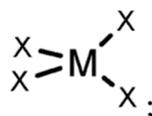
REIVINDICACIONES

1. Un método de síntesis de un compuesto catalizador que comprende:  
fundir un compuesto de compuesto de dicitlopentadienilo que comprende la siguiente estructura:

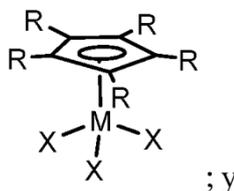


- 5 en la que M es hafnio o circonio; cada R es, independientemente, un H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, un grupo de heteroátomos; y cada X es un grupo saliente seleccionado entre un halógeno o un grupo de heteroátomos;

formar una masa fundida de reacción añadiendo una sal metálica que comprende la siguiente estructura:



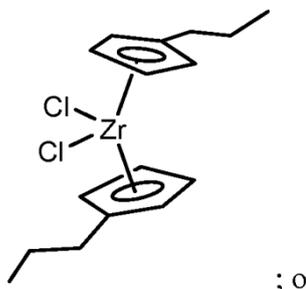
- 10 depositar un compuesto de monociclopentadienilo partiendo de un vapor formado sobre la masa fundida de reacción, comprendiendo el compuesto de monociclopentadienilo la siguiente estructura:



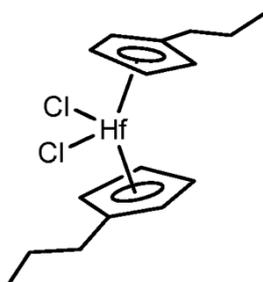
hacer reaccionar el compuesto de monociclopentadienilo con otro ligando precursor para formar el compuesto catalizador.

- 15 2. El método de la reivindicación 1 que comprende la adición continua del compuesto de dicitlopentadienilo y la sal metálica a la masa fundida de reacción, mientras se deposita continuamente el compuesto de monociclopentadienilo a partir del vapor;

en el que el compuesto de dicitlopentadienilo comprende la siguiente estructura:



- 20 en el que el compuesto de dicitlopentadienilo comprende la siguiente estructura:



3. El método de la reivindicación 1 que comprende la formación de un compuesto catalizador a partir del compuesto de monociclopentadienilo, comprendiendo el compuesto catalizador la fórmula:

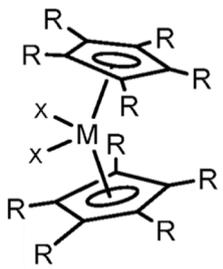


5 en la que  $\text{Cp}^{\text{A}}$  es  $(\text{R}_5\text{Cp})$ ; y  $\text{Cp}^{\text{B}}$  es un ciclopentadienilo, un indenilo, un tetrahidroindenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un tetrahidroindenilo sustituido o un fluorenilo sustituido o en la que el compuesto catalizador comprende dicloruro de (n-propilciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil) circonio.

10 4. Un método de formación de un copolímero de polietileno que comprende la reacción de etileno y una alfa-olefina  $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$  con un catalizador de polimerización, formándose el catalizador de polimerización:

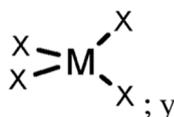
sintetizando un compuesto de monociclopentadienilo que comprende:

fundir un compuesto de compuesto de diciticlopentadienilo que comprende la siguiente estructura:

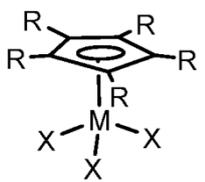


15 en la que M es hafnio o circonio; cada R es, independientemente, un H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, un grupo de heteroátomos; y cada X es un grupo saliente seleccionado entre un halógeno o un grupo de heteroátomos;

formar una masa fundida de reacción añadiendo una sal metálica que comprende la siguiente estructura:



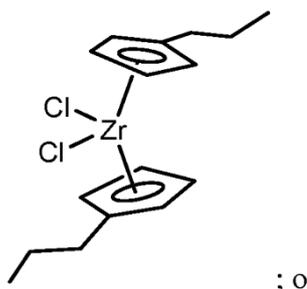
20 depositar un compuesto de monociclopentadienilo partiendo de un vapor formado sobre la masa fundida de reacción, comprendiendo el compuesto de monociclopentadienilo la siguiente estructura:



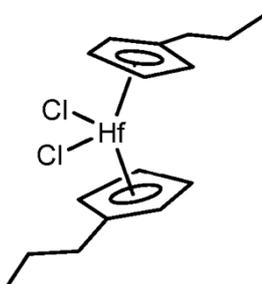
hacer reaccionar el compuesto de monociclopentadienilo con otro ligando precursor para formar el compuesto catalizador;

activar el compuesto catalizador para formar el catalizador de polimerización.

5. El método de la reivindicación 4 en el que el compuesto de dicitropentadienilo comprende la siguiente estructura:



en la que el compuesto de dicitropentadienilo comprende la siguiente estructura:



5

6. El método de la reivindicación 4, comprendiendo el compuesto catalizador la fórmula:



en el que  $\text{Cp}^{\text{A}}$  es ( $\text{R}_5$ - $\eta$ -ciclopentadieno); y  $\text{Cp}^{\text{B}}$  es un ciclopentadienilo, un indenilo, un tetrahidroindenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un tetrahidroindenilo sustituido o un fluorenilo sustituido.

10

7. El método de la reivindicación 4 que comprende la formación de un producto a partir del polímero de polietileno; o

comprende la combinación del compuesto catalizador con otro compuesto catalizador sobre un soporte para formar un sistema catalizador comúnmente soportado.

15

8. El método de la reivindicación 4 que comprende:

medir una muestra del copolímero de polietileno para obtener una propiedad inicial del producto; y

cambiar un parámetro de proceso para obtener una segunda propiedad del producto, basada, al menos en parte, en la propiedad inicial del producto; o

20

en el que la medición de una muestra del copolímero de polietileno comprende medir la incorporación del comonómero en función del peso molecular; o

en el que la medición de una muestra comprende la determinación de una propiedad física de una muestra polimérica.

25

9. El método de la reivindicación 8 en el que la medición de una muestra comprende determinar un índice de flujo, un índice de fusión, una proporción de dos índices de fusión, una densidad, una distribución de pesos moleculares, un contenido de comonómeros o combinaciones cualesquiera de los mismos.

10. El método de la reivindicación 8 en el que el cambio de un parámetro de proceso comprende la regulación de la temperatura del reactor.

11. El método de la reivindicación 8 en el que el cambio de un parámetro de proceso comprende la regulación de la presión parcial de etileno.

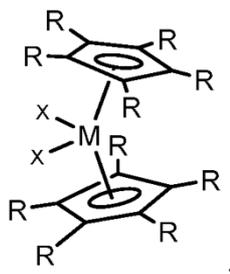
30

12. El método de la reivindicación 8 que comprende la regulación de la proporción entre comonómero y etileno dentro de un reactor de polimerización para controlar la distribución de la composición, la distribución de pesos

moleculares, el índice de fusión ( $I_2$ ) o una proporción de dos índices de fusión, o combinaciones cualesquiera de los mismos, del copolímero de polietileno; o

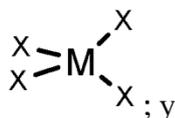
5 que comprende la regulación de la proporción entre hidrógeno y etileno dentro de un reactor de polimerización para controlar la distribución de la composición, la distribución de pesos moleculares, el índice de fusión (h), o una proporción de dos índices de fusión, o combinaciones cualesquiera de los mismos, del copolímero de polietileno.

13. Un método de síntesis de un compuesto de monociclopentadienilo que comprende:  
fundir un compuesto de dicitriclopentadienilo que comprende la siguiente estructura:

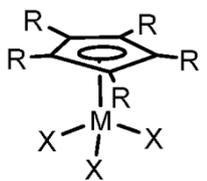


10 en la que M es hafnio o circonio; cada R es, independientemente, un H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido, un grupo de heteroátomos; y cada X es un grupo saliente seleccionado entre un halógeno o un grupo de heteroátomos;

formar una masa fundida de reacción añadiendo una sal metálica que comprende la siguiente estructura:

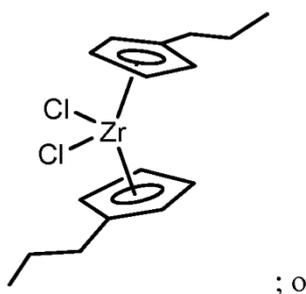


15 depositar un compuesto de monociclopentadienilo partiendo de un vapor formado sobre la masa fundida de reacción, comprendiendo el compuesto de monociclopentadienilo la siguiente estructura:

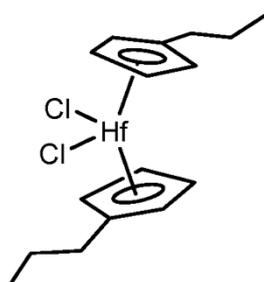


20 14. El método de la reivindicación 13 que comprende la adición continua del compuesto de dicitriclopentadienilo y la sal metálica a la masa fundida de reacción mientras se deposita continuamente el compuesto de monociclopentadienilo a partir del vapor.

15. El método de la reivindicación 13 en el que el compuesto de dicitriclopentadienilo comprende la siguiente estructura:



en la que el compuesto de dicitriclopentadienilo comprende la siguiente estructura:



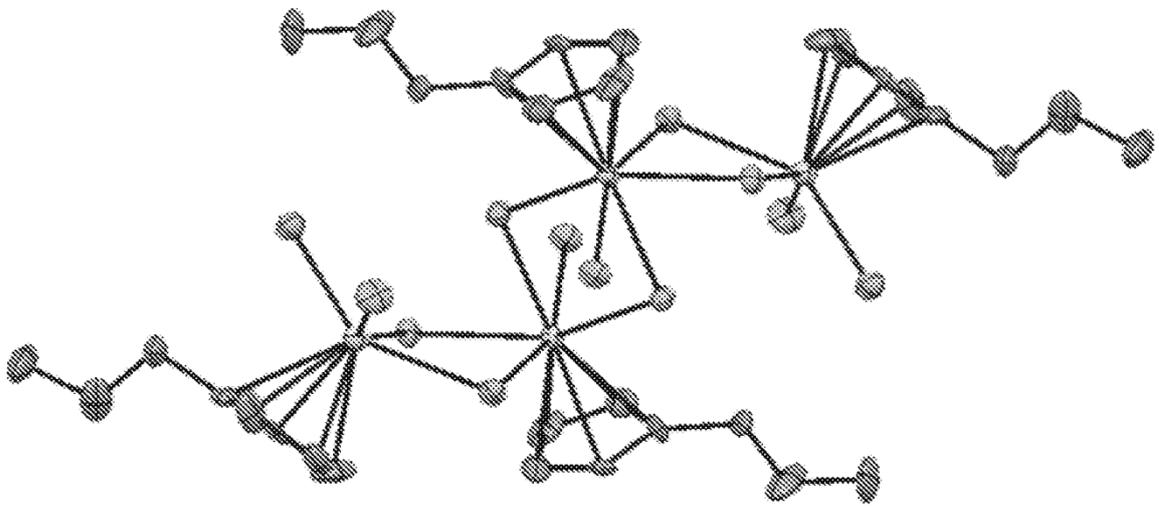


FIG. 1

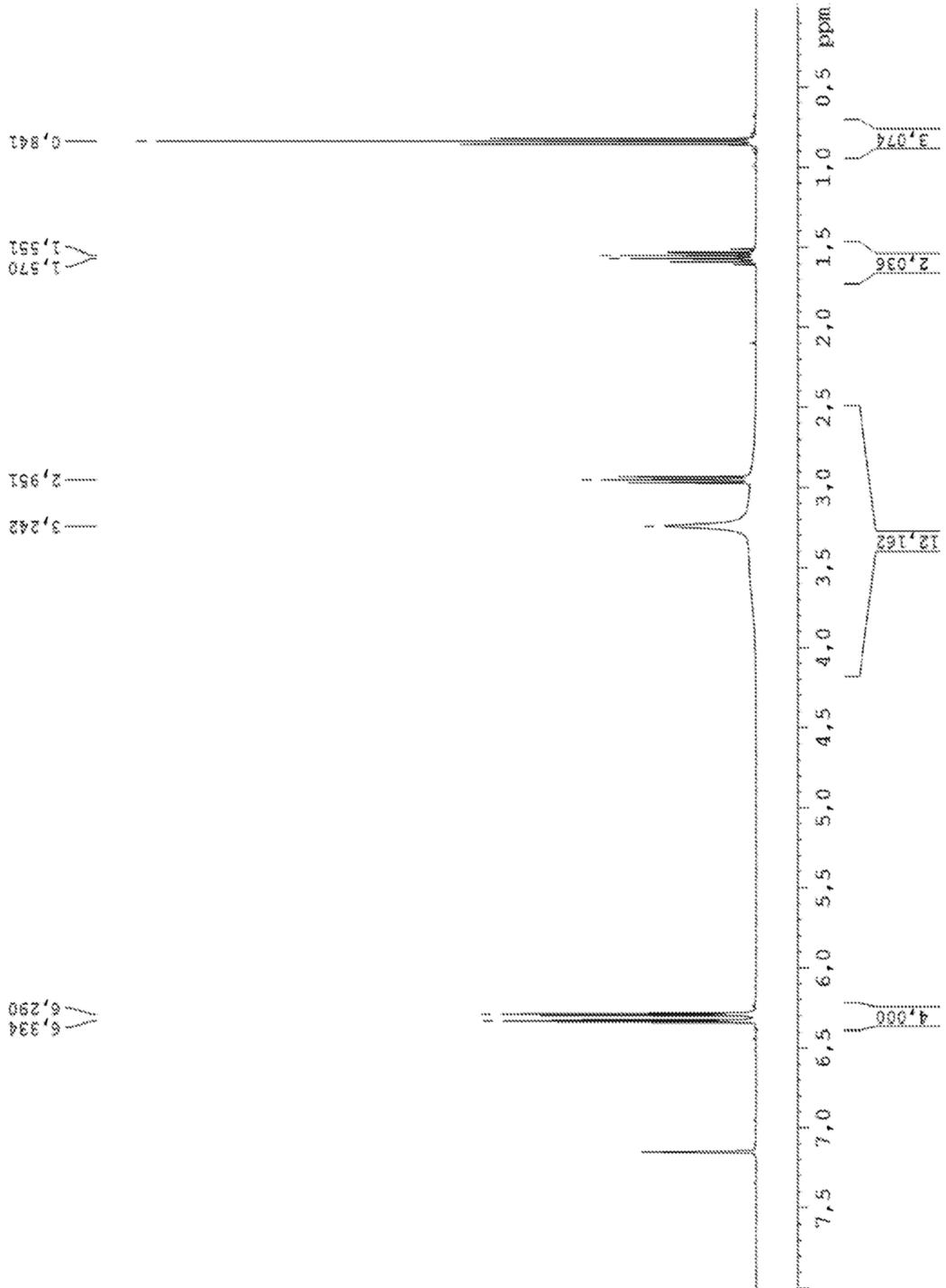


Fig. 2

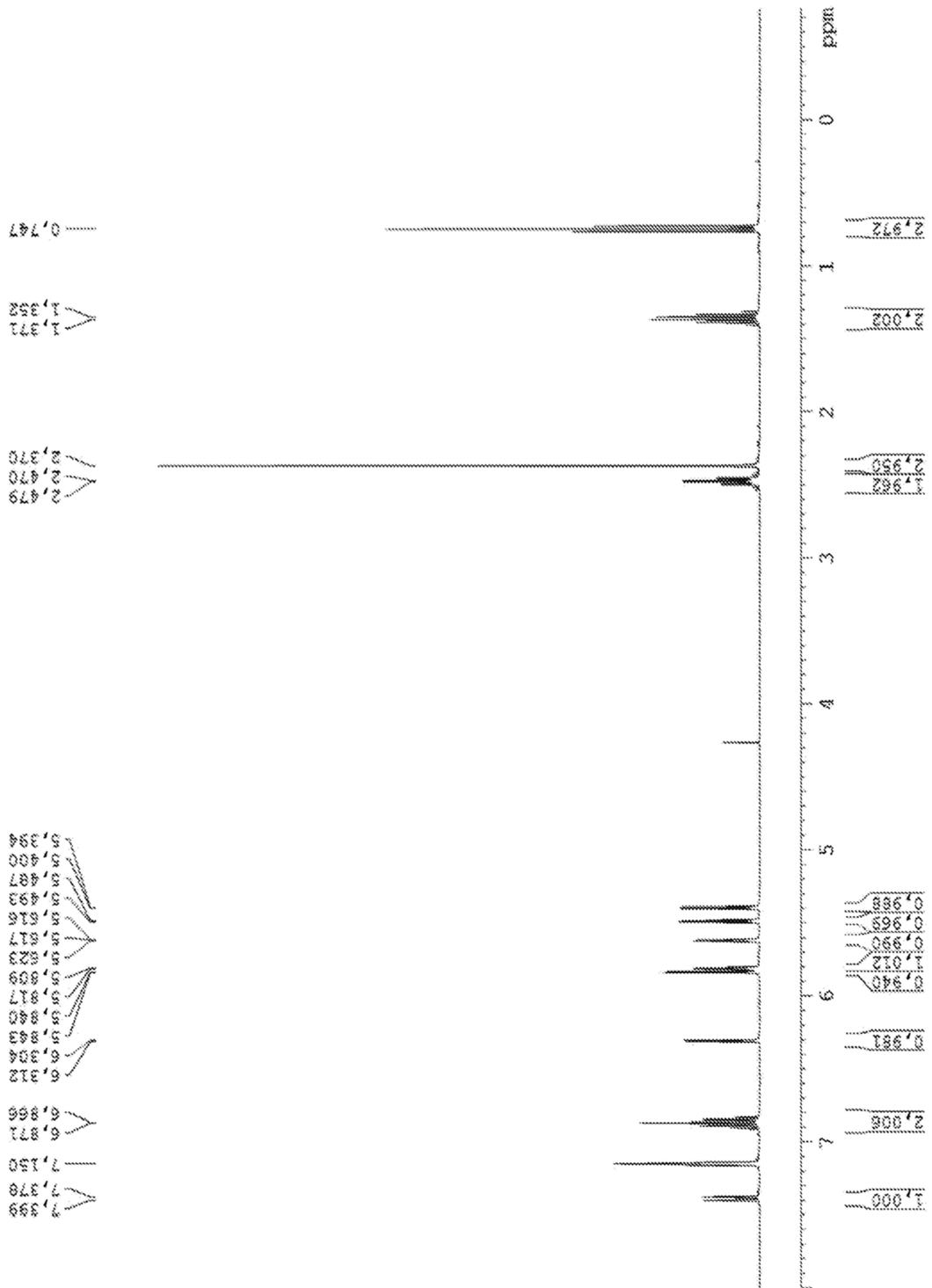


Fig. 3

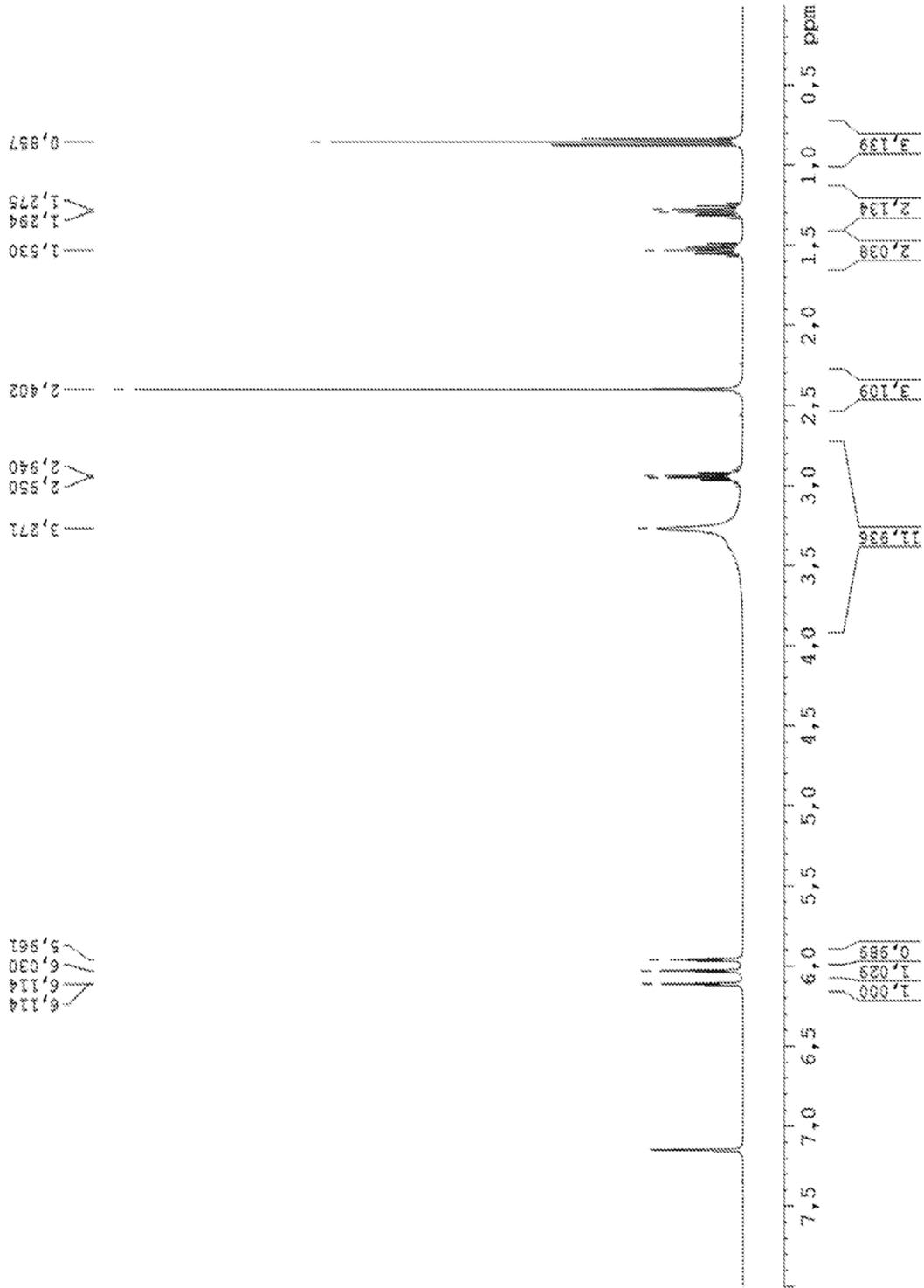


Fig 4

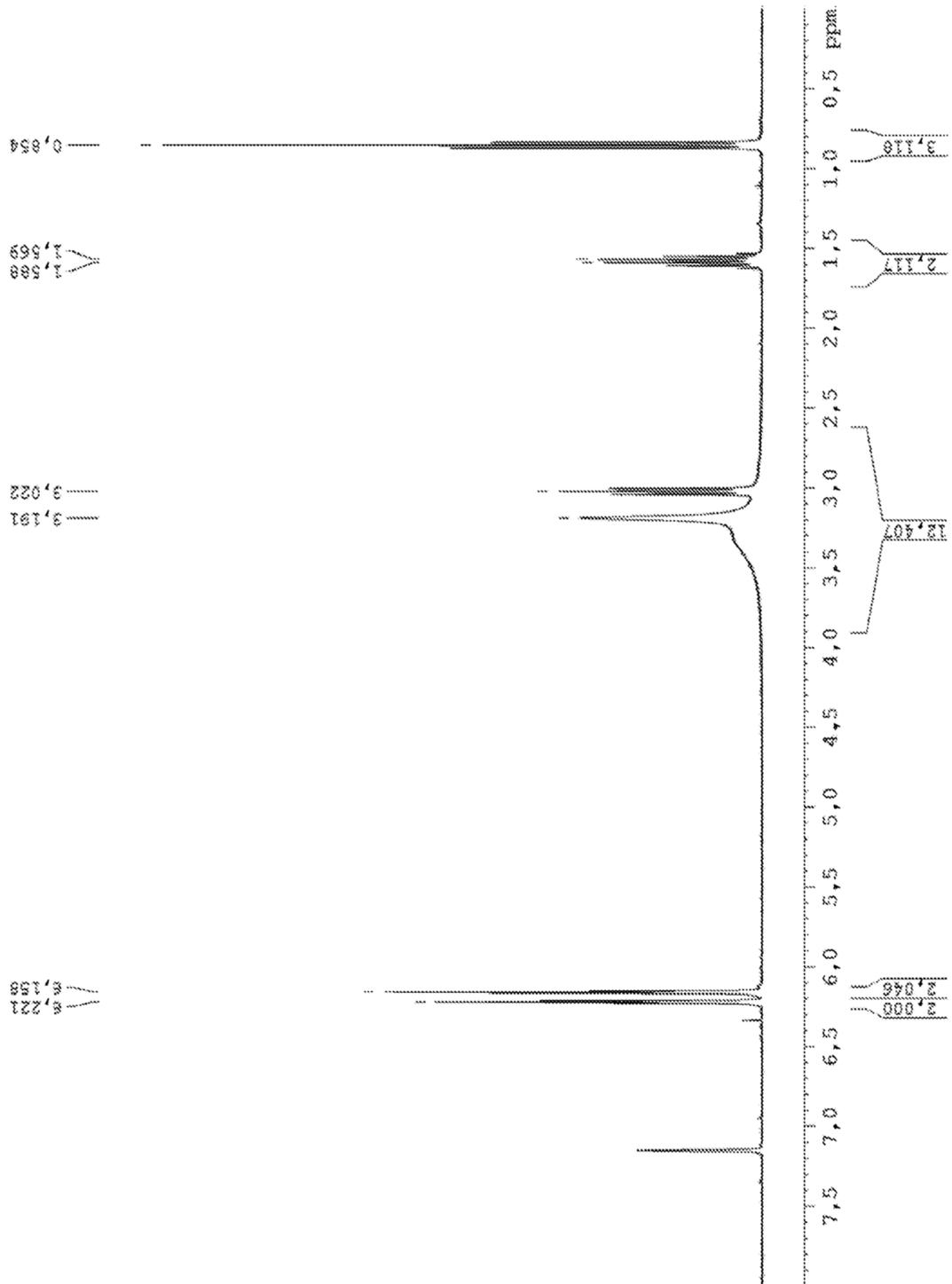


Fig. 5

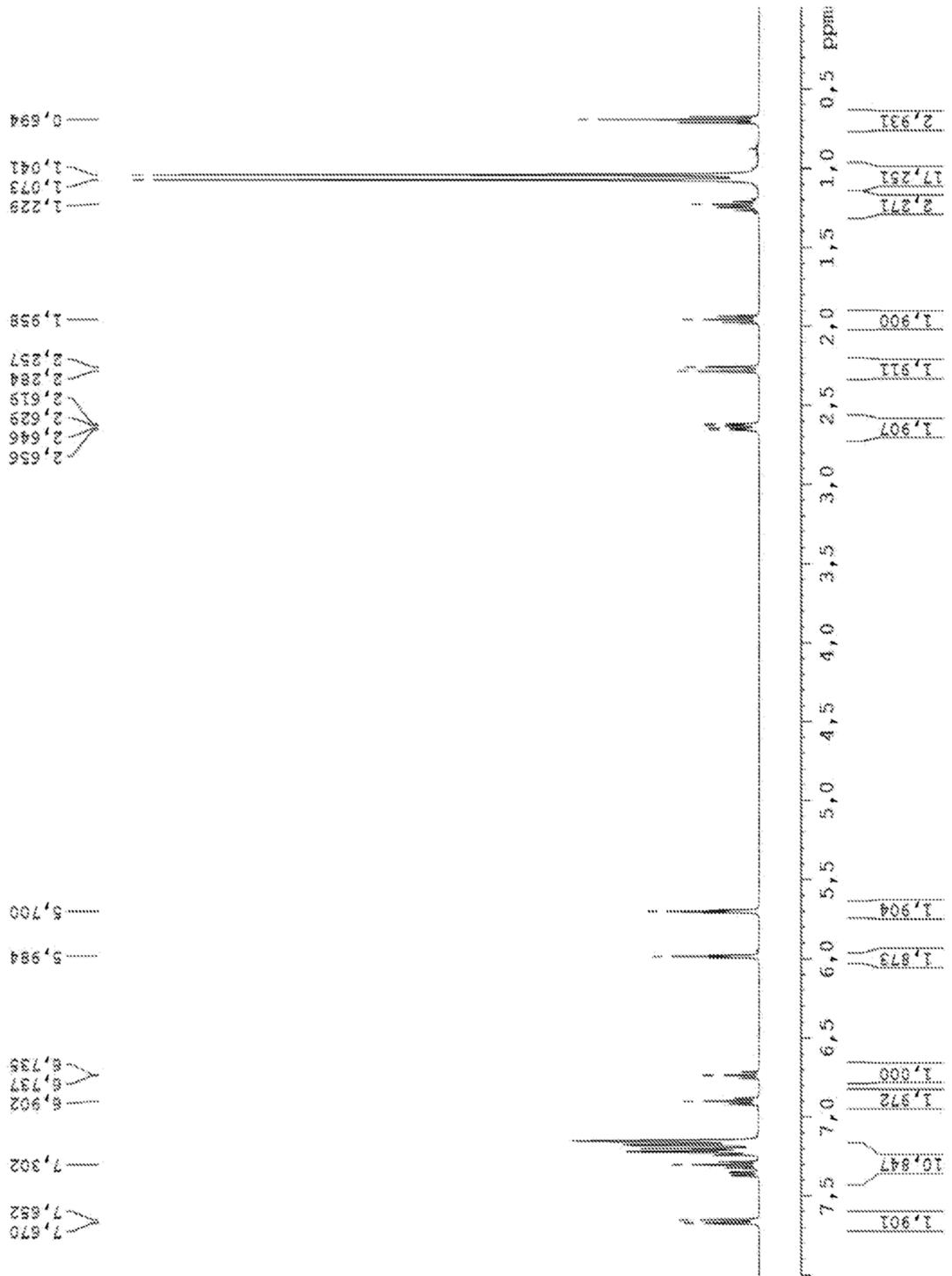


Fig. 6

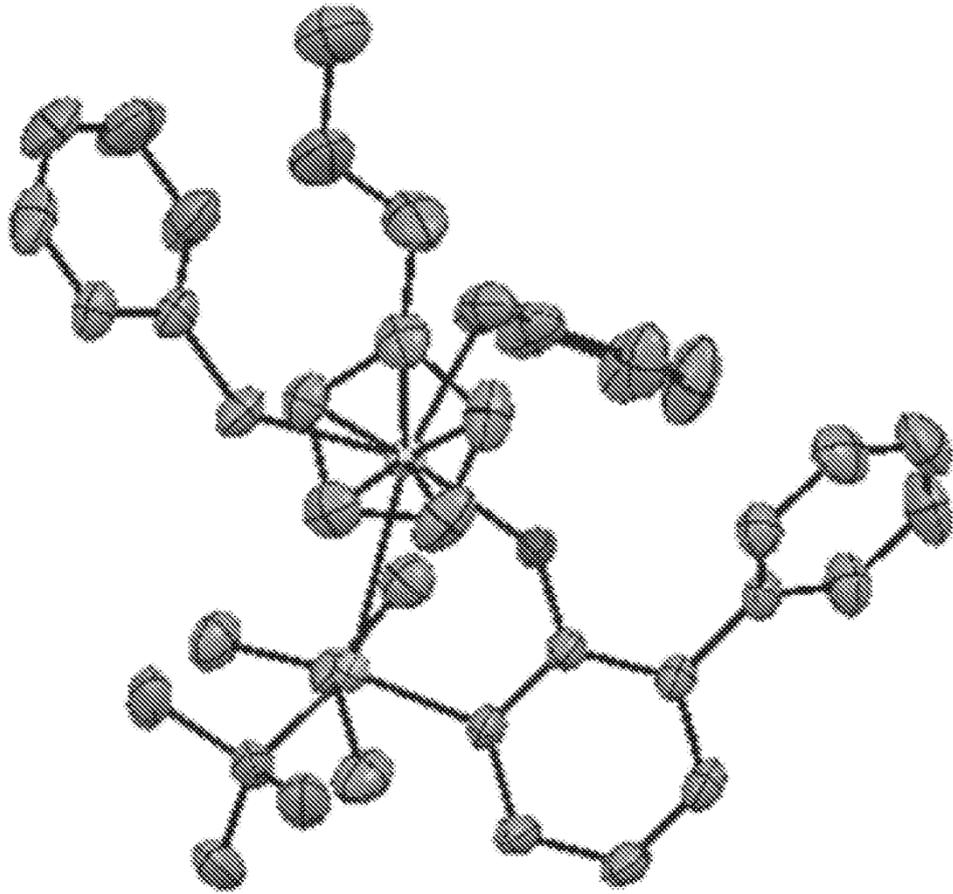


FIG. 7