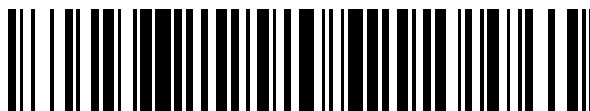


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 876**

51 Int. Cl.:

C08F 210/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2013** **PCT/US2013/072586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014** **WO14088938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2013** **E 13812273 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** **EP 2928930**

54 Título: **Sistema catalítico con tres metallocenos para producir polímeros de amplia distribución de peso molecular**

30 Prioridad:

06.12.2012 US 201213706389

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

17.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
MCDANIEL, MAX P.;
CRAIN, TONY R.;
YU, YOU LU y
INN, YONGWOO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 724 876 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

Sistema catalítico con tres metalocenos para producir polímeros de amplia distribución de peso molecular

5 **Antecedentes de la invención**

Las poliolefinas, tales como un homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE, en inglés) y un copolímero de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, en inglés), se pueden producir usando varias combinaciones de sistemas catalíticos y procedimientos de polimerización. Los sistemas catalíticos a base de cromo y a base de Ziegler pueden producir, por ejemplo, resinas de polímeros con buena procesabilidad, típicamente debido a su amplia distribución de peso molecular (DPM). Por el contrario, los polímeros producidos usando sistemas catalíticos que contienen un único compuesto de metaloceno generalmente presentan una DPM estrecha y, de acuerdo con esto, una procesabilidad pobre. Las resinas de amplia DPM y bimodales pueden prepararse a partir de sistemas catalíticos de metaloceno doble. Sin embargo, la resinas bimodales de amplia DPM pueden experimentar problemas de tratamiento, tales como fractura de fusión, debido a la disparidad de pesos moleculares de los dos componentes de la DPM. Además, los sistemas catalíticos a base de cromo y a base de Ziegler producen, con frecuencia, polímeros en los que hay más del comonomero en la fracción de menor peso molecular del polímero. La presencia de más comonomero en la fracción de mayor peso molecular del polímero, con frecuencia referida como una distribución de comonomero inversa o una distribución de ramificación de cadena corta inversa (DRCC), con frecuencia puede mejorar las propiedades físicas en varias aplicaciones de uso final.

A la vista de estas generalidades, sería beneficioso producir polímeros de amplia distribución de peso molecular con comonomero inverso o DRCC inversa. Por consiguiente, a estos fines se refiere la presente invención.

El documento de patente de EE.UU. 2006/100401 describe una composición catalítica que comprende 3 metalocenos diferentes.

Sumario de la invención

Se proporciona este sumario para introducir una selección de conceptos de forma simplificada que se describen más a continuación en la descripción detallada. Este sumario no pretende identificar las características requeridas o esenciales del objeto reivindicado. Tampoco se pretende que este sumario limite el alcance del objeto reivindicado.

La presente invención se refiere, en general, a nuevas composiciones catalíticas y a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas. En particular, los aspectos de la presente invención se refieren a composiciones catalíticas que emplean tres componentes catalíticos de metaloceno. El primer componente catalítico puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio sin puentes y/o un compuesto de metaloceno dinuclear a base de circonio y/o hafnio sin puentes; el segundo componente catalítico puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo fluorenilo y sin grupos arilo en el grupo formador de puentes y el tercer componente catalítico puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo formador de puente. Dichas composiciones catalíticas pueden usarse para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros a base de etileno con distribuciones de peso molecular amplias.

En un aspecto, se describe una composición catalítica que puede comprender el primer componente catalítico de metaloceno, el segundo componente catalítico de metaloceno, el tercer componente de metaloceno y un activador. Opcionalmente, esta composición catalítica puede comprender además un cocatalizador.

La presente invención también contempla y abarca procedimientos de polimerización de olefinas. Dichos procedimientos pueden comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonomero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico. Generalmente, la composición catalítica empleada puede comprender cualquiera de los compuestos de metaloceno de componente catalítico I, cualquiera de los compuestos de metaloceno de componente catalítico II, cualquiera de los compuestos de metaloceno de componente catalítico III y cualquiera de los activadores y cocatalizadores opcionales descritos en la presente memoria. Por ejemplo, pueden utilizarse compuestos de organoaluminio en las composiciones catalíticas y/o en los procedimientos de polimerización.

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, lo que da como resultado homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden usar para producir varios artículos de fabricación. Un ejemplo representativo y no limitante de un polímero olefínico (por ejemplo, un copolímero de etileno) obtenible por el procedimiento de esta invención puede caracterizarse por tener las siguientes propiedades: un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,005 g/10 minutos a aproximadamente 10 g/10 minutos, una relación IFAC/IF (índice de fusión de alta carga/índice de fusión) en un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500, una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,915 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³ y una distribución de peso molecular no bimodal.

Descripción breve de las figuras

La figura 1 ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.

5 La figura 2 ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.

La figura 3 ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.

La figura 4 ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.

10 La figura 5 ilustra una curva de distribución de peso molecular bimodal representativa.

La figura 6 ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.

15 La figura 7 ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.

La figura 8 ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.

20 La figura 9 ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.

La figura 10 ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.

La figura 11 ilustra una curva de distribución de peso molecular no bimodal representativa.

25 La figura 12 ilustra las definiciones de D85 y D15 en una curva de distribución de peso molecular.

La figura 13 ilustra las definiciones de D50 y D10 en una curva de distribución de peso molecular y el contenido de ramificación de cadena corta en D50 y D10.

30 La figura 14 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 1-6.

La figura 15 presenta una gráfica de la distribución de ramificación de cadena corta del polímero del ejemplo 1.

La figura 16 presenta una gráfica de la distribución de ramificación de cadena corta del polímero del ejemplo 2.

35 La figura 17 presenta una gráfica de la distribución de ramificación de cadena corta del polímero del ejemplo 3.

La figura 18 presenta una gráfica de la distribución de ramificación de cadena corta del polímero del ejemplo 4.

40 La figura 19 presenta una gráfica de la distribución de ramificación de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 5-6.

Definiciones

45 Para definir de forma más clara los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si un término se usa en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición de *IUPAC compendium of chemical terminology*, 2ª Ed. (1997), siempre y cuando esa definición no contradiga cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o haga que cualquier reivindicación

50 en la que se aplique dicha definición resulte indefinida o no permitida. En la medida en la que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento que se incorpore en la presente memoria por referencia contradiga la definición o el uso proporcionado en la presente memoria, regirán la definición o el uso proporcionados en la presente memoria.

55 Teniendo en cuenta los términos o las expresiones de transición de las reivindicaciones, el término de transición «que comprende», que es sinónimo de «que incluye», «que contiene» o «caracterizado por», es abierto y no excluye elementos no citados o etapas del método, adicionales. La expresión de transición «que consiste en» excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión de transición «que consiste esencialmente en» limita el alcance de una reivindicación a los componentes o a las etapas especificados y a aquellos

60 que no afectan materialmente a la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s) de la invención reivindicada. Una reivindicación «que consiste esencialmente en» representa un grado medio entre las reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato «que consiste en» y las reivindicaciones completamente abiertas que se redactan en un formato «que comprende». Por ejemplo, una materia prima que consiste esencialmente en componente A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra producida comercialmente o disponible comercialmente de

65 componente A. Cuando una reivindicación incluye diferentes rasgos y/o clases de rasgos (por ejemplo, una etapa del método, rasgos de la materia prima y/o rasgos del producto, entre otras posibilidades), los términos de transición que

comprende, que consiste esencialmente en, y que consiste en, se aplican solo a la clase de rasgo para la que se utilizan y es posible que se utilicen diferentes términos o expresiones de transición con diferentes rasgos en una reivindicación. Por ejemplo, un método puede consistir en ciertas etapas, pero se utiliza un sistema catalítico que comprende componentes citados y otros componentes no citados. Aunque se describen en la presente invención composiciones y métodos en términos de “que comprenden” varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden “consistir esencialmente en” o “consistir en” los diversos componentes o etapas, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, una composición catalítica consistente con los aspectos de la presente invención puede comprender; alternatively, puede consistir esencialmente en; o alternatively, puede consistir en; (i) un componente catalítico I, (ii) un componente catalítico II, (iii) un activador y (iv) opcionalmente, un cocatalizador.

Los términos «uno», «una», «el», «la», etc. incluyen las alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de «un soporte activador» o «un compuesto de metaloceno» abarca un soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, o mezclas o combinaciones de más de uno, a menos que se especifique lo contrario.

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

Se pretende también que, para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, el nombre o la estructura general presentados abarque todos los isómeros estructurales, los isómeros conformacionales y los estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto de sustituyentes particular, a menos que se indique lo contrario. Así, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales, a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general a pentano incluye: n-pentano, 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano, al tiempo que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. De manera adicional, la referencia a un nombre o estructura general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, en la medida que lo permita o requiera el contexto. Para cualquier nombre o fórmula particular que se presenta, cualquier nombre o fórmula general presentados también abarcan todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto particular de sustituyentes.

Un «grupo» químico se describe según cómo ese grupo deriva formalmente de un compuesto de referencia o «precursor», por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno que se eliminan formalmente del compuesto precursor para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinarse o enlazarse a átomos metálicos. Como ejemplo, un «grupo alquilo» puede derivarse formalmente eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras un «grupo alquileo» puede derivarse formalmente eliminando dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, puede usarse un término más general para abarcar una variedad de grupos que derivan formalmente de la eliminación de cualquier número («uno o más») de átomos de hidrógeno de un compuesto precursor, que en este ejemplo puede describirse como un «grupo alcano» y que abarca un «grupo alquilo», un «grupo alquileo», y materiales en los que se han eliminado tres o más átomos de hidrógeno, según fuera necesario para la situación, del alcano. La descripción de que un sustituyente, un ligando u otro resto químico puede constituir un «grupo» particular implica que se siguen las reglas conocidas de estructura y enlace químicos cuando ese grupo se emplea como se describe. Cuando se describe que un grupo «deriva por», «deriva de», «se forma por» o «se forma de», dichos términos se usan en un sentido formal y no se pretende que reflejen ningún método o procedimiento sintético específico, a menos que se especifique lo contrario o el contexto requiera lo contrario.

El término «sustituido», cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, describe cualquier resto distinto de hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo y no se pretende que sea limitante. También se puede hacer referencia en la presente memoria a un grupo o a grupos como «no sustituido(s)» o con términos equivalentes tales como «sin sustituir», los cuales hacen referencia al grupo original en el que el resto distinto de 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, tal como lo comprende un experto en la materia.

El término «hidrocarburo», siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto que contiene solamente carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término «grupo hidrocarbilo» se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen etilo, fenilo, toliilo, propenilo y

similares. De forma similar, un «grupo hidrocarbilo» se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Por lo tanto, según la terminología usada en la presente memoria, un «grupo hidrocarbonado» se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un hidrocarburo. Un «grupo hidrocarbilo», un «grupo hidrocarbilo» y un «grupo hidrocarbonado» pueden ser grupos alifáticos o aromáticos, acíclicos o cíclicos y/o lineales o ramificados. Un «grupo hidrocarbilo», un «grupo hidrocarbilo» y un «grupo hidrocarbonado» pueden incluir anillos, sistemas de anillos, anillos aromáticos y sistemas de anillos aromáticos, que contengan solo carbono e hidrógeno. Los «grupos hidrocarbilo», los «grupos hidrocarbilo» y los «grupos hidrocarbonados» incluyen, como ejemplo, grupos arilo, arileno, areno, grupo alquilo, alquileo, alcano, grupos cicloalquilo, cicloalquileo, cicloalcano, grupos aralquilo, aralquileo y aralcano, respectivamente, entre otros grupos como miembros.

Un compuesto alifático es una clase de compuesto carbonado cíclico o acíclico, saturado o insaturado, excluyendo compuestos aromáticos, por ejemplo, un compuesto alifático es un compuesto orgánico no aromático. Un «grupo alifático» es un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un átomo de carbono de un compuesto alifático. Los compuestos alifáticos y, por lo tanto, los grupos alifáticos pueden contener grupo(s) funcional(es) orgánico(s) y/o átomo(s) distinto(s) de carbono e hidrógeno.

El término «alcano», siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto hidrocarbonado saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el alcano (por ejemplo, alcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). El término «grupo alquilo» se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un alcano. De forma similar, un «grupo alquileo» se refiere a un grupo formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un alcano (bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de dos átomos de carbono diferentes). Un «grupo alcano» es un término general que se refiere a un grupo formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alcano. Un «grupo alquilo», un «grupo alquileo» y un «grupo alcano» pueden ser grupos acíclicos o cíclicos y/o lineales o ramificados, a no ser que se especifique lo contrario. Los grupos alquilo primario, secundario y terciario derivan de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono primario, secundario y terciario, respectivamente, de un alcano. El grupo n-alquilo puede derivar de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono terminal de un alcano lineal. Los grupos RCH_2 ($\text{R} \neq \text{H}$), R_2CH ($\text{R} \neq \text{H}$) y R_3C ($\text{R} \neq \text{H}$) son grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios, respectivamente.

Un cicloalcano es un hidrocarburo cíclico saturado, con o sin cadenas laterales, por ejemplo, ciclobutano. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el cicloalcano (por ejemplo, cicloalcano halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar un número equivalente de átomos de hidrógeno en el cicloalcano). Hidrocarburos cíclicos insaturados que tienen un doble enlace o un triple enlace endocíclicos se denominan cicloalquenos y cicloalquinos, respectivamente. Los que tienen más de un enlace múltiple son cicloalcadienos, cicloalcatrienos, etc. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en los cicloalquenos, los cicloalcadienos, los cicloalcatrienos, etc.

Un «grupo cicloalquilo» es un grupo univalente derivado de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo de un cicloalcano. Por ejemplo, un grupo 1-metilciclopropilo y un grupo 2-metilciclopropilo se ilustran como sigue.



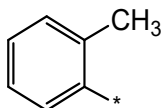
De manera similar, un «grupo cicloalquileo» se refiere a un grupo derivado de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un cicloalcano, al menos uno de los cuales es un carbono de anillo. Así, un «grupo cicloalquileo» incluye un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente del mismo carbono del anillo, un grupo derivado de un cicloalcano en el que dos átomos de hidrógeno se eliminan formalmente de dos carbonos de anillo diferentes y un grupo derivado de un cicloalcano en el que un primer átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un carbono del anillo y un segundo átomo de hidrógeno se elimina formalmente de un átomo de carbono que no es un carbono de anillo. Un «grupo cicloalcano» se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular y al menos uno de los cuales es un carbono de anillo) de un cicloalcano.

El término «alqueno» siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene un doble enlace carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n} . Alcadienos se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene dos dobles enlaces carbono-carbono y la fórmula

general C_nH_{2n-2} y alcatrienos se refiere a olefinas hidrocarbonadas lineales o ramificadas que tienen tres enlaces carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-4} . Los alquenos, alcadienos y alcatrienos pueden identificarse además por la posición de los dobles enlaces carbono-carbono. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un alqueno, un alcadieno o un alcatrieno. Por ejemplo, un haloalqueno se refiere a un alqueno que tiene uno o más átomos de hidrógeno para reemplazar con un átomo de halógeno.

Un «grupo alquenilo» es un grupo univalente derivado de un alqueno por la eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Así, «grupo alquenilo» incluye grupos en los que los átomos de hidrógeno se eliminan formalmente de un átomo de carbono (olefínico) hibridado sp^2 y grupos en los que el átomo de hidrógeno se elimina formalmente de cualquier otro átomo de carbono. Por ejemplo, y a menos que se especifique lo contrario, los grupos 1-propenilo ($-CH=CHCH_3$), 2-propenilo ($-CH_2CH=CH_2$) y 3-butenilo ($-CH_2CH_2CH=CH_2$) están abarcados en el término «grupo alquenilo». De forma similar, un «grupo alquenileno» se refiere a un grupo formado por la eliminación formal de dos átomos de hidrógeno de un alqueno, bien dos átomos de hidrógeno de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes. Un «grupo alqueno» se refiere a un grupo generalizado formado por la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno (según sea necesario para el grupo particular) de un alqueno. Cuando el átomo de hidrógeno se elimina de un átomo de carbono que participa en un doble enlace carbono-carbono, la regioquímica del carbono del que se elimina el átomo de hidrógeno y la regioquímica del doble enlace carbono-carbono pueden especificarse. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia o ausencia de grupos particulares en un grupo alqueno. Los grupos alqueno también pueden identificarse además por la posición del doble enlace carbono-carbono.

Un areno es un hidrocarburo aromático, con o sin cadenas laterales (por ejemplo, benceno, tolueno o xileno, entre otros). El «grupo arilo» es un grupo derivado de la eliminación formal de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo aromático de un areno. Se debería observar que el areno puede contener un único anillo hidrocarbonado aromático (por ejemplo, benceno o tolueno), contener anillos aromáticos condensados (por ejemplo, naftaleno o antraceno) y contener uno o más anillos aromáticos aislados unidos mediante enlaces covalentes por un enlace (por ejemplo, bifenilo) o grupos hidrocarbonados no aromáticos (por ejemplo, difenilmetano). Un ejemplo de un «grupo arilo» es *orto*-tolilo (o-tolilo), cuya estructura se muestra aquí.



Un «grupo aralkilo» es un grupo alquilo arilsustituido que tiene una valencia libre en un átomo de carbono no aromático, por ejemplo, un grupo bencilo, o un grupo 2-fenilet-1-ilo, entre otros.

Un «haluro» tiene su significado habitual. Ejemplos de haluros incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

El término «polímero» se usa en la presente memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. Un copolímero deriva de un monómero olefínico y un comonómero olefínico, al tiempo que un terpolímero deriva de un monómero olefínico y dos comonómeros olefínicos. De acuerdo con esto, «polímero» abarca copolímeros, terpolímeros, etc. derivados de cualquier monómero y comonómero(s) olefínicos descritos en la presente memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero olefínico, tal como un copolímero de etileno, 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, se podría categorizar el polímero resultante como un copolímero de etileno/1-hexeno.

De manera similar, el alcance del término «polimerización» incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un procedimiento de copolimerización puede implicar el contacto de un monómero olefínico (por ejemplo, etileno) y un comonómero olefínico (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término «cocatalizador» se usa, en general, en la presente memoria para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u 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 use, por ejemplo, además de un soporte activador. El término «cocatalizador» se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que pueda operar el compuesto.

Los términos «óxido sólido químicamente tratado», «compuesto de óxido sólido tratado» y similares, se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede presentar comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptor de electrones. Así, el óxido sólido tratado químicamente tratado puede comprender un

producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptor de electrones. Típicamente, el óxido sólido químicamente tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El «soporte activador» de la presente invención puede ser un óxido sólido químicamente tratado. Los términos «soporte» y «soporte activador» no implican que estos componentes sean inertes y no debería interpretarse que esos componentes sean componentes inertes de la composición catalítica. El término «activador», como se usa en la presente memoria, se refiere generalmente a una sustancia que puede 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 proporcione un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprenda ya dicho ligando, en un catalizador que pueda polimerizar olefinas. Este término se usa sin tener en cuenta el mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes de activador, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares. Los aluminóxanos, los compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes se refieren en general como activadores si se usan en una composición catalítica en la que no hay un soporte activador. Si la composición catalítica contiene un soporte activador, entonces los materiales de aluminóxano, organoboro u organoborato y los materiales iónicos ionizantes se refieren típicamente como cocatalizadores.

El término «compuesto de fluoroorganoboro» se usa en la presente memoria con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . El término «compuesto de fluoroorganoborato» también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[catión]^+[BY_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se refieren generalmente y colectivamente como «compuestos de organoboro o de organoborato».

Los términos «metaloceno», «metaloceno sin puente» y «metaloceno con puentes», tal como se usan en la presente memoria, describen compuestos que comprenden al menos un resto tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo análogos o derivados parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. 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, se puede hacer referencia al metaloceno simplemente como «catalizador», en la misma forma que se puede usar el término «cocatalizador» en la presente memoria para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica», «sistema catalítico», y similares, no dependen del producto o la composición reales que resultan del contacto o de la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalíticos reivindicados, de la naturaleza del sitio catalítico activo o del destino del cocatalizador, de los compuestos de metaloceno, de cualquier monómero olefínico usado para preparar una mezcla con que se ha puesto en contacto previamente, o del activador (por ejemplo, soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica», «sistema catalítico», y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualesquiera productos que puedan resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales y esto incluye composiciones o sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos. Los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica», «sistema catalítico», y similares, se usan de manera indistinta en toda la presente descripción.

El término «producto de contacto» se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto en cualquier orden, de cualquier forma y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, se pueden poner en contacto los componentes mediante mixtura o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o en ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. Pueden combinarse componentes o materiales adicionales mediante cualquier método adecuado. Además, el término «producto de contacto» incluye mezclas, mixturas, soluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de estos. Aunque «producto de contacto» puede incluir productos de reacción, no se requiere que los respectivos componentes reaccionen entre sí. De manera similar, el término «poner en contacto» se usa en la presente memoria para hacer referencia a materiales que se pueden mixturar, mezclar, suspender, disolver, hacer reaccionar, tratar, o de otro modo poner en contacto de alguna otra manera.

El término mezcla «puesta en contacto previamente» se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo previo a que se use la primera mezcla para formar una mezcla «puesta en contacto posteriormente» o segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla puesta en contacto previamente puede describir una mezcla de un compuesto de metaloceno (uno o más de uno), monómero (o monómeros) de olefina, y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un soporte o soportes activadores y compuesto de organoaluminio adicional opcional. Así, puesto en contacto previamente describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero previamente a poner en contacto los componentes en la segunda mezcla, puesta en contacto posteriormente. De acuerdo con esto, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente y ese componente después de que ha sido preparada la mezcla. Por ejemplo, de acuerdo con esta

descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente, una vez que se pone en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero olefínico, reaccione para formar al menos un compuesto, formulación o estructura química diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio puesto en contacto previamente se describe que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla puesta en contacto previamente.

Adicionalmente, la mezcla puesta en contacto previamente puede describir una mezcla de compuesto(s) de metaloceno y compuesto(s) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con uno o más soportes activadores. Esta mezcla puesta en contacto previamente puede describir también una mezcla de compuesto(s) de metaloceno, monómero(s) olefínicos y soporte(s) activador(es), antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos cocatalizadores de organoaluminio.

De manera similar, el término mezcla «puesta en contacto posteriormente» se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo y un constituyente de la cual es la mezcla «puesta en contacto previamente» o primera mezcla de los componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla «puesta en contacto posteriormente» se usa en la presente memoria para describir la mezcla de compuesto(s) de metaloceno, monómero(s) olefínico(s), compuesto(s) de organoaluminio y soporte(s) activador(es) formados a partir de la puesta en contacto de la mezcla puesta en contacto previamente de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente. Con frecuencia, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente puede ser un óxido sólido tratado químicamente (uno o más de uno), y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que sea el mismo que el compuesto de organoaluminio, o distinto de él, usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente, como se describe en la presente memoria. De acuerdo con esto, esta invención puede distinguir ocasionalmente también entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y ese componente después de que ha sido preparada la mezcla.

Aunque se pueden usar cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria para llevar a la práctica o evaluar la invención, se describen en la presente memoria los métodos, dispositivos y materiales típicos.

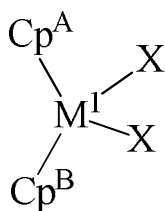
Las publicaciones discutidas por el texto se proporcionan solamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria tiene que interpretarse como admisión de que los autores no estén autorizados para prefechar dicha descripción en virtud de la invención previa.

Descripción detallada de la invención

La presente invención hace referencia generalmente a nuevas composiciones catalíticas y a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones catalíticas, y los artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención hace referencia a composiciones catalíticas que contienen tres componentes de metaloceno y a procedimientos de polimerización que utilizan dichas composiciones catalíticas.

Componente catalítico I

El componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o circonio sin puente y/o un compuesto de metaloceno dinuclear a base de circonio y/o hafnio sin puentes. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio o circonio sin puentes que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo indenilo y un ciclopentadienilo. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio sin puentes que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo indenilo y un ciclopentadienilo. En otro aspecto más de esta invención, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno sin puentes de fórmula (A):



(A).

En la fórmula (**A**), M^1 , Cp^A , Cp^B y cada X son elementos independientes del compuesto de metalloceno sin puentes. De acuerdo con esto, se puede describir el compuesto de metalloceno sin puentes de fórmula (**A**) usando cualquier combinación de M^1 , Cp^A , Cp^B y X descrito en la presente memoria.

- 5 A menos que se especifique lo contrario, la fórmula (**A**) anterior, cualesquiera otras fórmulas estructurales descritas en la presente memoria y cualquier complejo, compuesto o especie de metalloceno descritos en la presente memoria no se diseñan para mostrar la estereoquímica o la ubicación isomérica de los diferentes restos (por ejemplo, no se pretende que estas fórmulas exhiban los isómeros cis o trans, o los diastereómeros R o S), aunque dichas fórmulas y/o estructuras contemplan y abarcan dichos compuestos.

- 10 De acuerdo con los aspectos de esta invención, el metal en la fórmula (**A**), M^1 , puede ser Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M^1 puede ser Zr, al tiempo que en otro aspecto, M^1 puede ser Hf.

- 15 Cada X en la fórmula (**A**) puede ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir 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} , $-OBR^1_2$ u $-OSO_2R^1$, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , pero sin limitarse a estos. Se contempla que cada X pueda ser el mismo ligando monoaniónico o uno diferente.

- 20 En un aspecto, cada X puede ser independientemente 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 puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro, OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En otro aspecto, cada X puede ser independientemente 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 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, cada X puede ser independientemente 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 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente 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 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 . En incluso otro aspecto, cada X puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . Por ejemplo, X puede ser Cl.

- 35 El grupo hidrocarbilo que puede ser una X en la fórmula (**A**) puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , incluyendo un grupo alquilo C_1 a C_{36} , un grupo alqueno C_2 a C_{36} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{36} , un grupo arilo C_6 a C_{36} o un grupo aralquilo C_7 a C_{36} , pero sin limitarse a estos. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alqueno 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, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alqueno 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 puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{10} , un grupo alqueno 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 puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alqueno 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 .

- 45 De acuerdo con esto, en algunos aspectos, el grupo alquilo que puede ser una X en la fórmula (**A**) 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 (**A**) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo terc-butilo; o alternativamente, un grupo neopentilo.

- Los grupos alqueno adecuados que pueden ser una X en la fórmula (**A**) pueden incluir 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, pero sin limitarse a estos. Dichos grupos alqueno pueden ser lineales o ramificados y el doble enlace se puede localizar en cualquier parte de la cadena. En un aspecto, cada X en la fórmula (**A**) puede ser independientemente 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 (**A**) puede ser independientemente 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 alternatively, un grupo hexenilo. En incluso otro aspecto, una X puede ser un grupo alquenilo terminal, tal como un grupo alquenilo terminal C₃ a C₁₈, un grupo alquenilo terminal C₃ a C₁₂ o un grupo alquenilo terminal C₃ a C₈. Grupos alquenilo terminales ilustrativos pueden incluir 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 grupo dece-9-en-1-ilo, etc., sin limitarse a estos.

Cada X en la fórmula (A) puede ser un grupo cicloalquilo, incluyendo 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, pero sin limitarse a estos. Por ejemplo, una X en la fórmula (A) puede ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. Además, cada X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternatively, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternatively, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternatively, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; alternatively, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; alternatively, un grupo ciclopentilo; alternatively, un grupo ciclopentilo sustituido; alternatively, un grupo ciclohexilo; o alternatively, un grupo ciclohexilo sustituido. Se describen independientemente en la presente memoria sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo cicloalquilo sustituido y se pueden utilizar sin limitación para describir de forma adicional el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser una X en la fórmula (A).

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser una X en la fórmula (A) 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; alternatively, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternatively, un grupo fenilo o un grupo naftilo; alternatively, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternatively, un grupo fenilo; o alternatively, un grupo naftilo. Se describen independientemente en la presente memoria sustituyentes que se pueden utilizar para los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos y se pueden utilizar sin limitación para describir de forma adicional los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos que pueden ser una X en la fórmula (A).

En un aspecto, el grupo fenilo sustituido que puede ser una X en la fórmula (A) puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 3, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2,4, un grupo fenilo disustituido en 2,6, un grupo fenilo disustituido en 3,5 o un grupo fenilo trisustituido en 2,4,6. En otros aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo sustituido en 2, un grupo fenilo sustituido en 4, un grupo fenilo disustituido en 2,4 o un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 3 o un grupo fenilo disustituido en 3,5; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 2 o un grupo fenilo sustituido en 4; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 2,4 o un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 2; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 3; alternatively, un grupo fenilo sustituido en 4; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 2,4; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 2,6; alternatively, un grupo fenilo disustituido en 3,5; o alternatively, un grupo fenilo trisustituido en 2,4,6. Se describen independientemente en la presente memoria sustituyentes que se pueden utilizar para estos grupos fenilo sustituidos específicos y se pueden utilizar, sin limitación, para describir de forma adicional estos grupos fenilo sustituidos que pueden ser uno o más grupos X en la fórmula (A).

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser un grupo X en la fórmula (A) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternatively, un grupo bencilo sustituido. Se describen independientemente en la presente memoria sustituyentes que se pueden utilizar para el grupo aralquilo sustituido y se pueden utilizar, sin limitación, para describir de forma adicional el grupo aralquilo sustituido que puede ser uno o más grupos X en la fórmula (A).

En un aspecto, cada sustituyente diferente de hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, el grupo arilo sustituido o el grupo aralquilo sustituido que puede ser una X en la fórmula (A) puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈ o, alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅. Se describen independientemente en la presente memoria grupos hidrocarbilo específicos y se pueden utilizar, sin limitación, para describir de forma adicional los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, los grupos arilo sustituidos o los grupos aralquilo sustituidos que pueden ser una X en la fórmula (A). 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. Asimismo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo xililo, y similares.

Se usa un grupo hidrocarboxi de forma genérica en la presente memoria, por ejemplo, grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, -(alquil, aril o aralquil)-O-(alquilo, arilo o aralquilo) y grupos -O(CO)- hidrógeno o hidrocarbilo), y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarboxi de C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₀ o C₁ a C₈). Ejemplos ilustrativos no limitantes de grupos hidrocarboxi que pueden ser una X en la fórmula (A) pueden incluir 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 acetilacetato (acac), un grupo formiato, un grupo acetato, un grupo estearato, un grupo oleato, un grupo benzoato y similares, pero sin limitarse a estos. En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser una X en la fórmula (A)
- 5 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 terc-pentoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-1-butoxi; alternativamente, un grupo 3-metil-2-butoxi;
- 10 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 acetilacetato; alternativamente, un grupo formiato; alternativamente, un grupo acetato; alternativamente, un grupo estearato; alternativamente, un grupo oleato; o alternativamente, un grupo benzoato.
- 15 El término grupo hidrocarbaminilo se usa para hacer referencia genérica en la presente memoria de manera colectiva, por ejemplo, a 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 hidrocarbaminilo que pueden ser X en la fórmula (A) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbaminilo de C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₀ o C₁ a C₈). De acuerdo con esto, se pretende que el
- 20 hidrocarbaminilo cubra grupos tanto (mono)hidrocarbaminilo como dihidrocarbaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbaminilo que puede ser una X en la fórmula (A) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo (-NHCH₃), un grupo etilaminilo (-NHCH₂CH₃), un grupo n-propilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₃), un grupo isopropilaminilo (-NHCH(CH₃)₂), un grupo n-butilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo t-butilaminilo (-NHC(CH₃)₃), un grupo n-pentilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo neo-pentilaminilo (-NHCH₂C(CH₃)₃), un grupo fenilaminilo (-NHC₆H₅), un grupo tolilaminilo (-NHC₆H₄CH₃) o un grupo xililaminilo (-NHC₆H₃(CH₃)₂); alternativamente, un grupo metilaminilo; alternativamente, un grupo etilaminilo; alternativamente, un grupo propilaminilo; o alternativamente, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbaminilo que puede ser una X en la fórmula (A) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo (-N(CH₃)₂), un grupo dietilaminilo (-N(CH₂CH₃)₂), un grupo di-n-propilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-isopropilaminilo (-N(CH(CH₃)₂)₂), un grupo n-butilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-t-butilaminilo (-N(C(CH₃)₃)₂), un grupo di-n-pentilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-neo-pentilaminilo (-N(CH₂C(CH₃)₃)₂), un grupo difenilaminilo (-N(C₆H₅)₂), un grupo ditolilaminilo (-N(C₆H₄CH₃)₂) o un grupo dixililaminilo (-N(C₆H₃(CH₃)₂)₂); alternativamente, un grupo dimetilaminilo; alternativamente, un grupo dietilaminilo; alternativamente, un grupo di-n-propilaminilo; o alternativamente, un grupo difenilaminilo.
- 35 Según algunos aspectos descritos en la presente memoria, cada X puede ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₂₄; un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternativamente un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₈. En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo hidrocarbilo cualquiera descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alqueno C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈, un grupo aralquilo C₇ a C₈, etc.). Tal como se usa en la presente memoria, se pretende que hidrocarbilsililo cubra grupos (mono)hidrocarbilsililo (-SiH₂R), dihidrocarbilsililo (-SiHR₂) y trihidrocarbilsililo (-SiR₃), en los que R es un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo C₃ a C₃₆ o C₃ a C₁₈, tal como, por ejemplo, un grupo trialquilsililo o un grupo trifenilsililo. Ejemplos ilustrativos no limitantes de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser grupos X en la fórmula (A) pueden incluir trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por
- 45 ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo y similares, pero sin limitarse a estos.
- En la presente memoria se usa un grupo hidrocarbaminilsililo para hacer referencia a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Ejemplos ilustrativos no limitantes de grupos hidrocarbaminilsililo que pueden ser una X pueden incluir -N(SiMe₃)₂, -N(SiEt₃)₂ y similares, pero sin limitarse a estos. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbaminilsililo que pueden ser X pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbaminilsililo de C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂ o C₁ a C₈). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbaminilsililo puede ser un grupo hidrocarbilo cualquiera descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alqueno C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈, un grupo aralquilo C₇ a C₈, etc.). Además, se pretende que hidrocarbaminilsililo cubra grupos NH(SiH₂R), -NH(SiHR₂), -NH(SiR₃), -N(SiH₂R)₂, -N(SiHR₂)₂ y -N(SiR₃)₂ entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.
- 50 En un aspecto, cada X puede ser independientemente -OBR¹₂ u -OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. El grupo hidrocarbilo en OBR¹₂ y/u OSO₂R¹ puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alqueno C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₈; alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₁₂, un grupo alqueno C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₂; o alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₈, un grupo alqueno C₂ a C₈, un grupo cicloalquilo C₅ a C₈, un grupo arilo C₆ a C₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₈.
- 60 En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH₄, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo

hidrocarboxi, un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo o un grupo hidrocarbaminilsililo, mientras en otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH₄, o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbaminilsililo. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente un haluro; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbaminilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternatively, un grupo hidrocarbaminilsililo C₁ a C₁₈. En otro aspecto más, cada X puede ser H; alternatively, F; alternatively, Cl; alternatively, Br; alternatively, I; alternatively, BH₄; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbaminilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternatively, un grupo hidrocarbaminilsililo C₁ a C₁₈.

Cada X puede ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, formiato, acetato, estearato, oleato, benzoato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo o un hidrocarbaminilsililo; alternatively, H, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; alternatively, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetato; alternatively, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternatively, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo; alternatively, H o un haluro; alternatively, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternatively, H; alternatively, un haluro; alternatively, metilo; alternatively, fenilo; alternatively, bencilo; alternatively, un alcoxi; alternatively, un ariloxi; alternatively, acetilacetato; alternatively, un alquilaminilo; alternatively, un dialquilaminilo; alternatively, un trihidrocarbilsililo; o alternatively, un hidrocarbaminilsililo. En estos y otros aspectos, alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbaminilsililo pueden ser alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbaminilsililo C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂ o C₁ a C₈.

Además, cada X puede ser independientemente, en determinados aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; alternatively, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; alternatively, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternatively, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo C₁ a C₈; o alternatively, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo o alildimetilsililo.

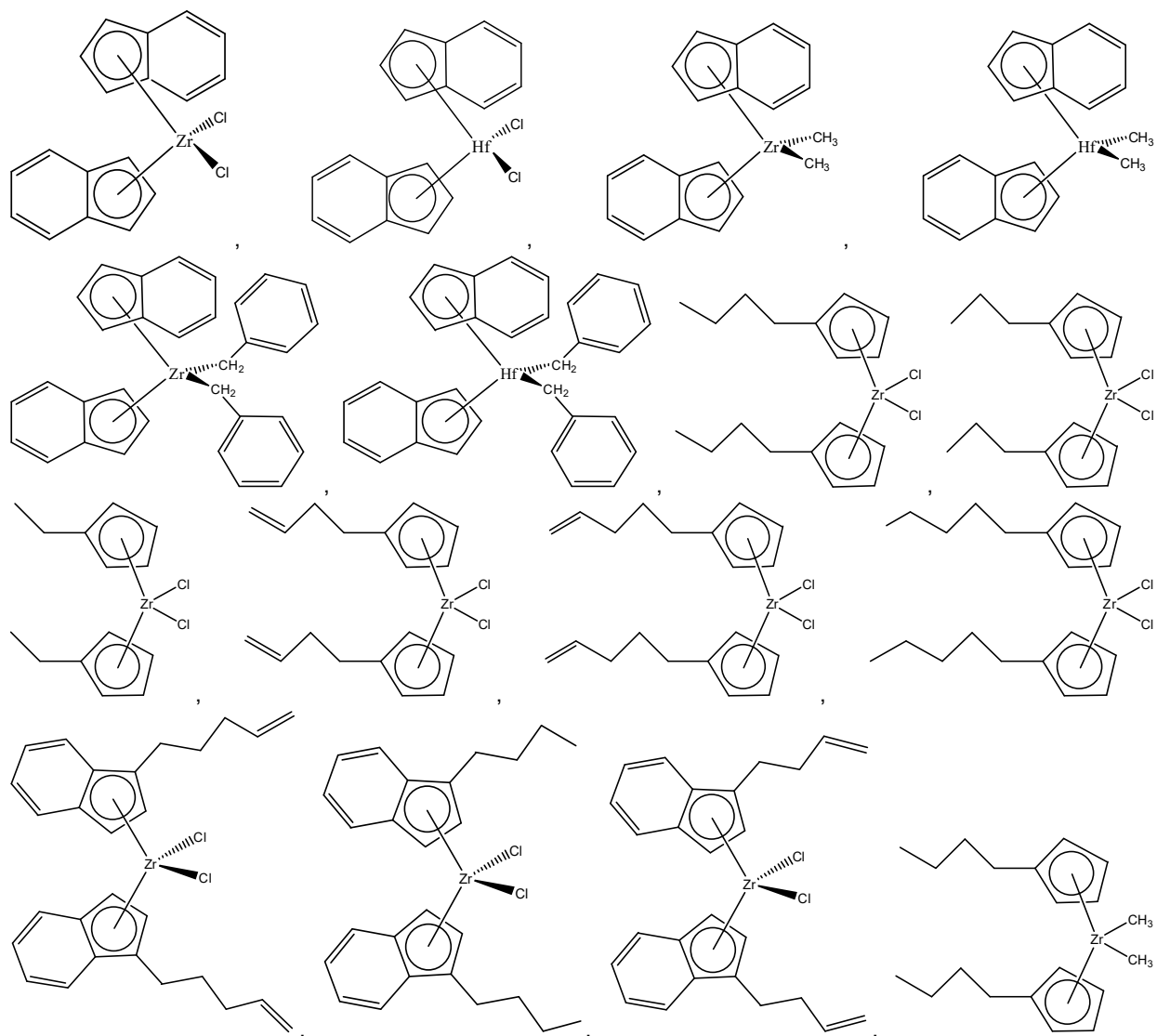
En la fórmula (A), Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo no sustituido. De manera alternativa, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido, por ejemplo, con hasta 5 sustituyentes.

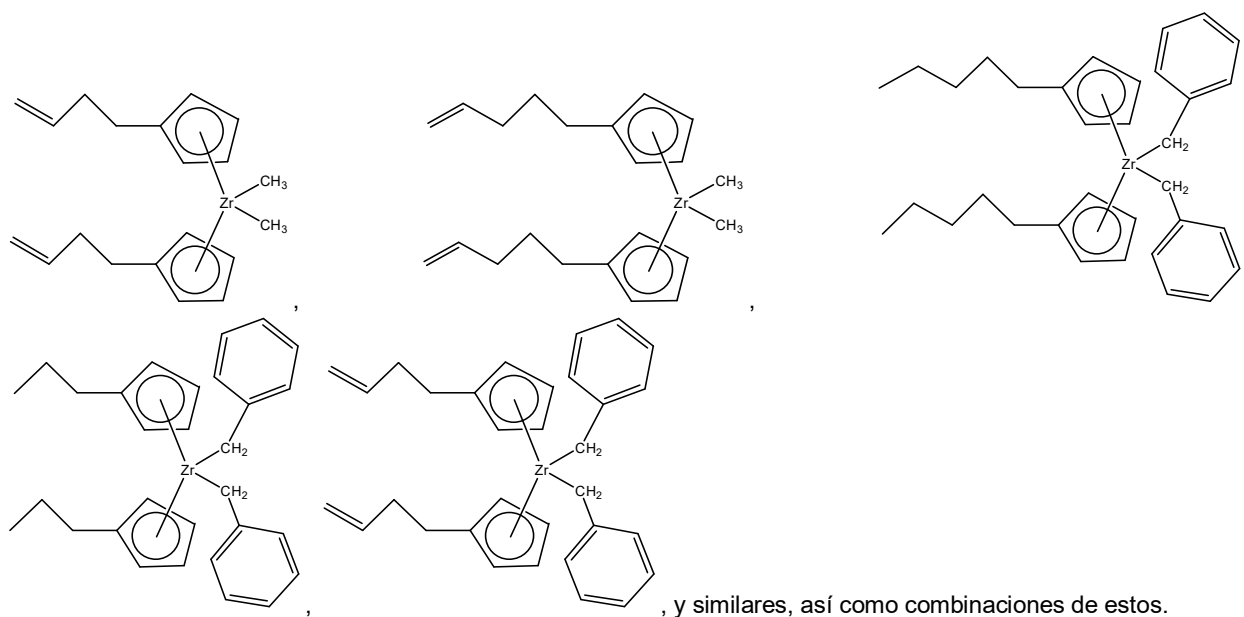
Si hay, cada sustituyente en Cp^A y Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. Cabe destacar que cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente se puede encontrar en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo o indenilo respectiva conforme a 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 Cp^B no dependen unos de otros. Por ejemplo, dos sustituyentes o más en Cp^A pueden ser diferentes o, de manera alternativa, cada sustituyente en Cp^A puede ser el mismo. De manera adicional o alternativa, dos sustituyentes o más en Cp^B pueden ser diferentes o, de manera alternativa, todos los sustituyentes en Cp^B pueden ser el mismo. En otro aspecto, uno o más de los sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes que uno o más sustituyentes en Cp^B o, de manera alternativa, todos los sustituyentes tanto en Cp^A como en Cp^B pueden ser iguales. En estos y otros aspectos, cada sustituyente se puede encontrar en cualquier posición en la estructura anular de indenilo o ciclopentadienilo respectiva. Si se sustituyeran, Cp^A y/o Cp^B podrían tener independientemente un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, etc.

En la fórmula (A), cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. En algunos aspectos, cada sustituyente puede ser independientemente H; alternatively, un haluro; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂; o alternatively, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo alquenilo C₃ a C₈. El haluro, el grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, el grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, y el grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (A) pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ y grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, descrito en la presente memoria (por ejemplo, perteneciendo a X en la fórmula (A)). Un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (A) puede ser, en determinados aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado puede ser, con frecuencia, 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 (CF₃) y similares.

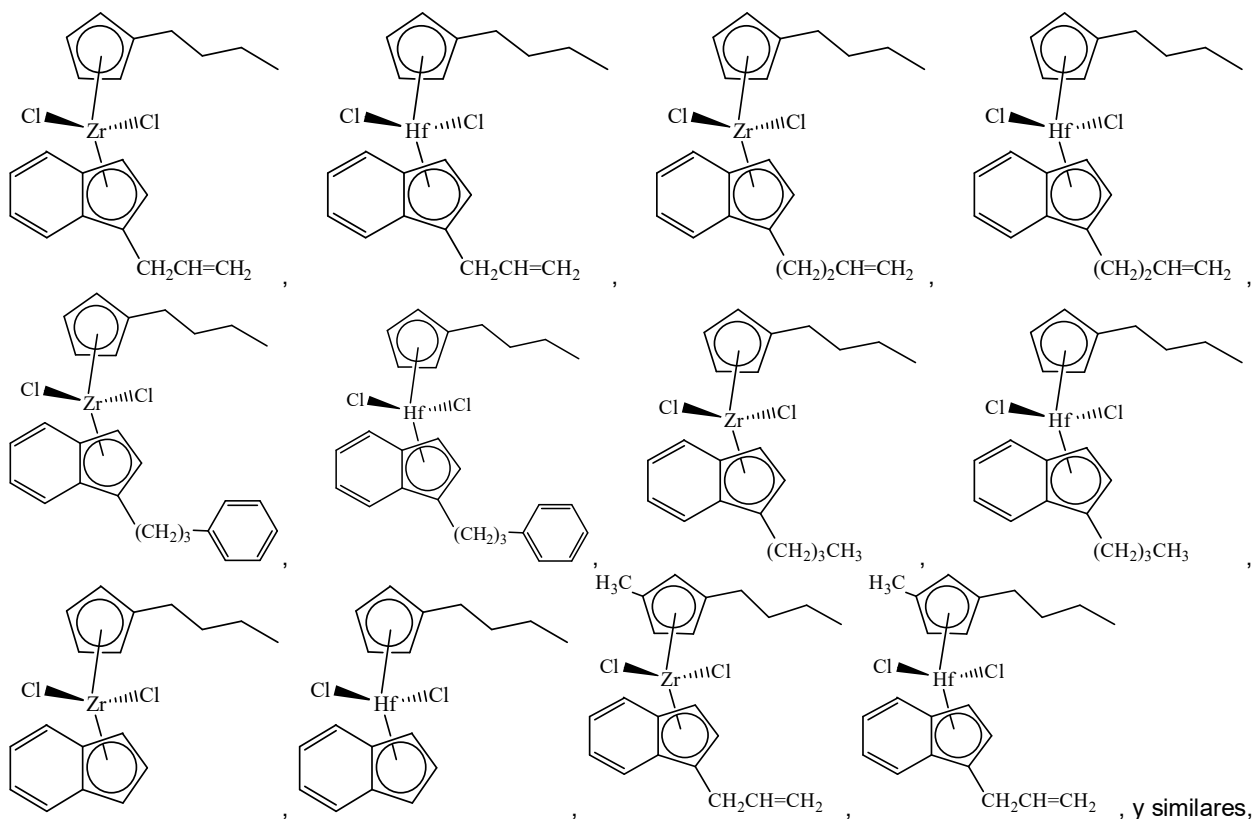
Como ejemplo no limitante, si hay, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, 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 toloilo (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, CF₃; 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; alternativamente, 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 toloilo; 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.

Ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos de metalloceno sin puentes con fórmula (A) y/o adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:



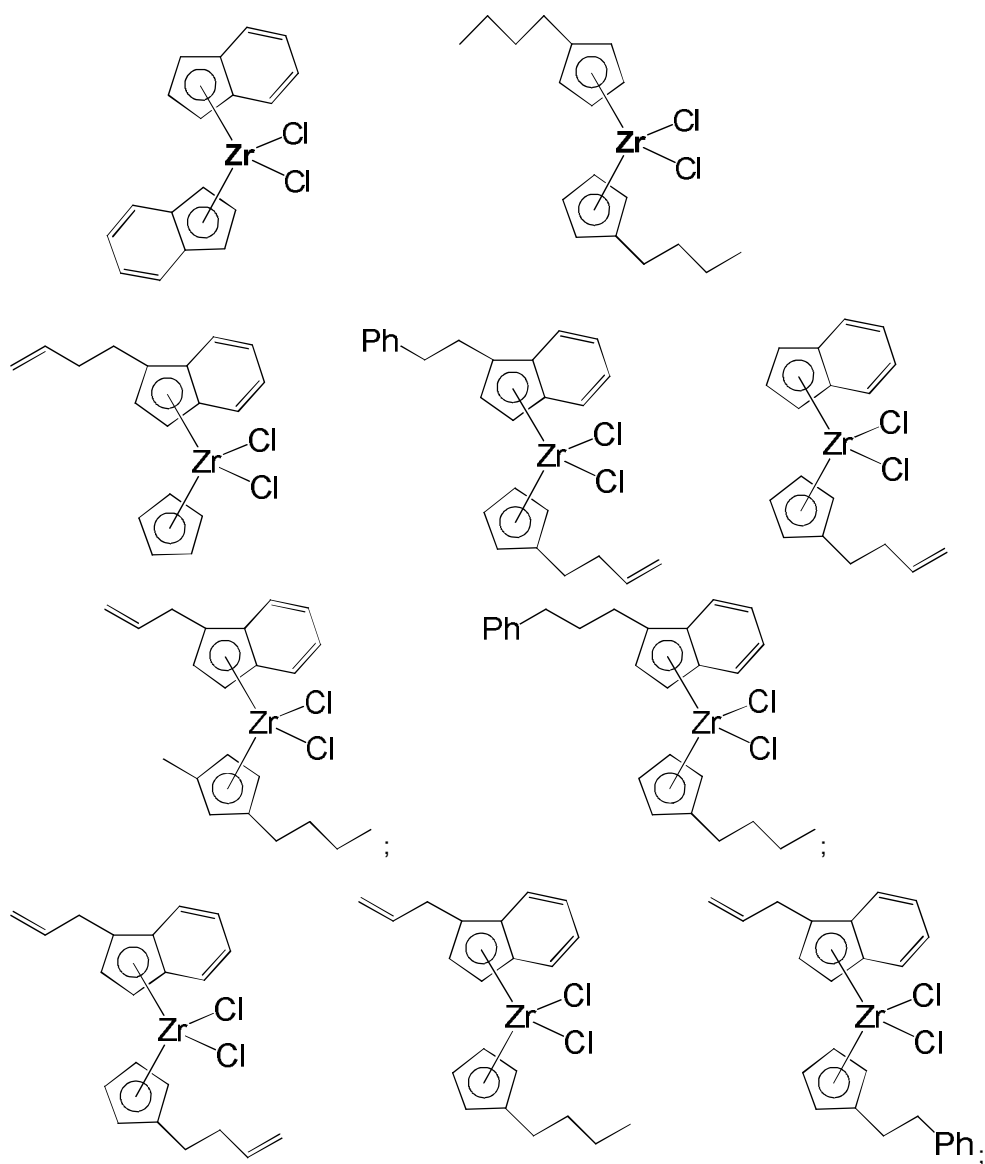


5 Ejemplos adicionales de compuestos de metaloceno sin puentes con fórmula (A) y/o adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos, pero sin limitarse a estos:



10 así como combinaciones de estos.

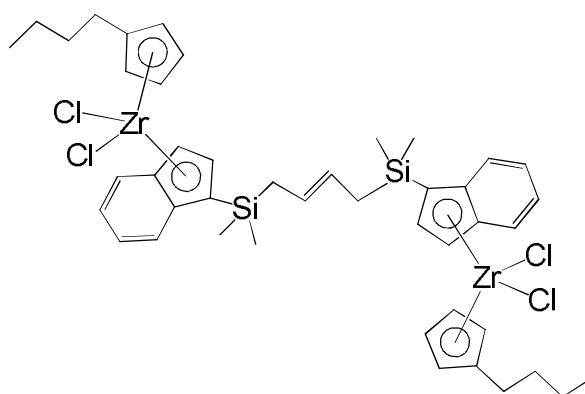
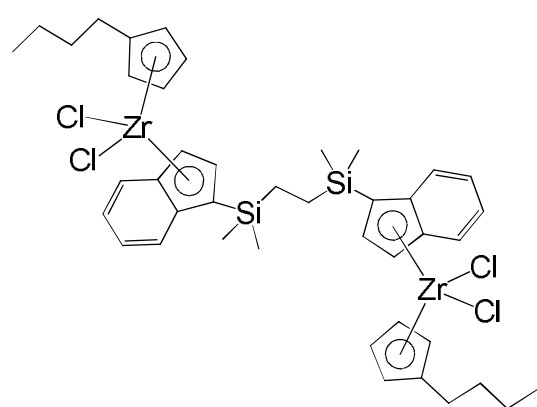
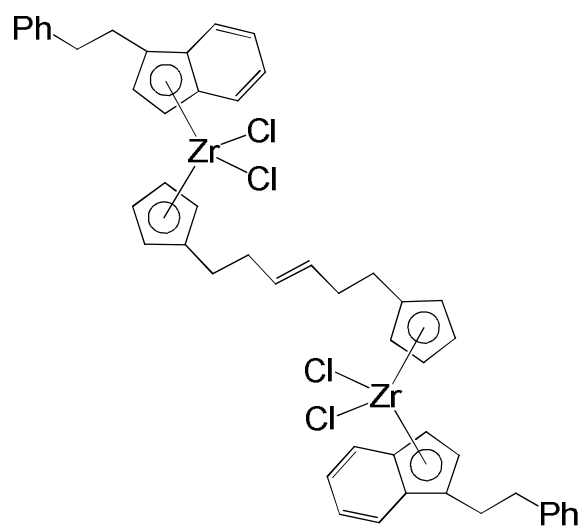
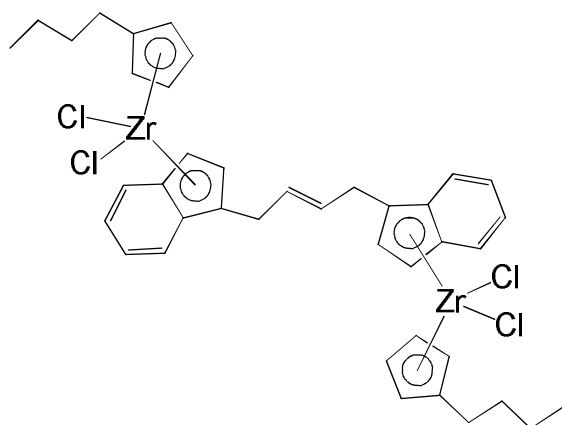
Ejemplos adicionales no limitantes de compuestos de metaloceno sin puentes con fórmula (A) y/o adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:

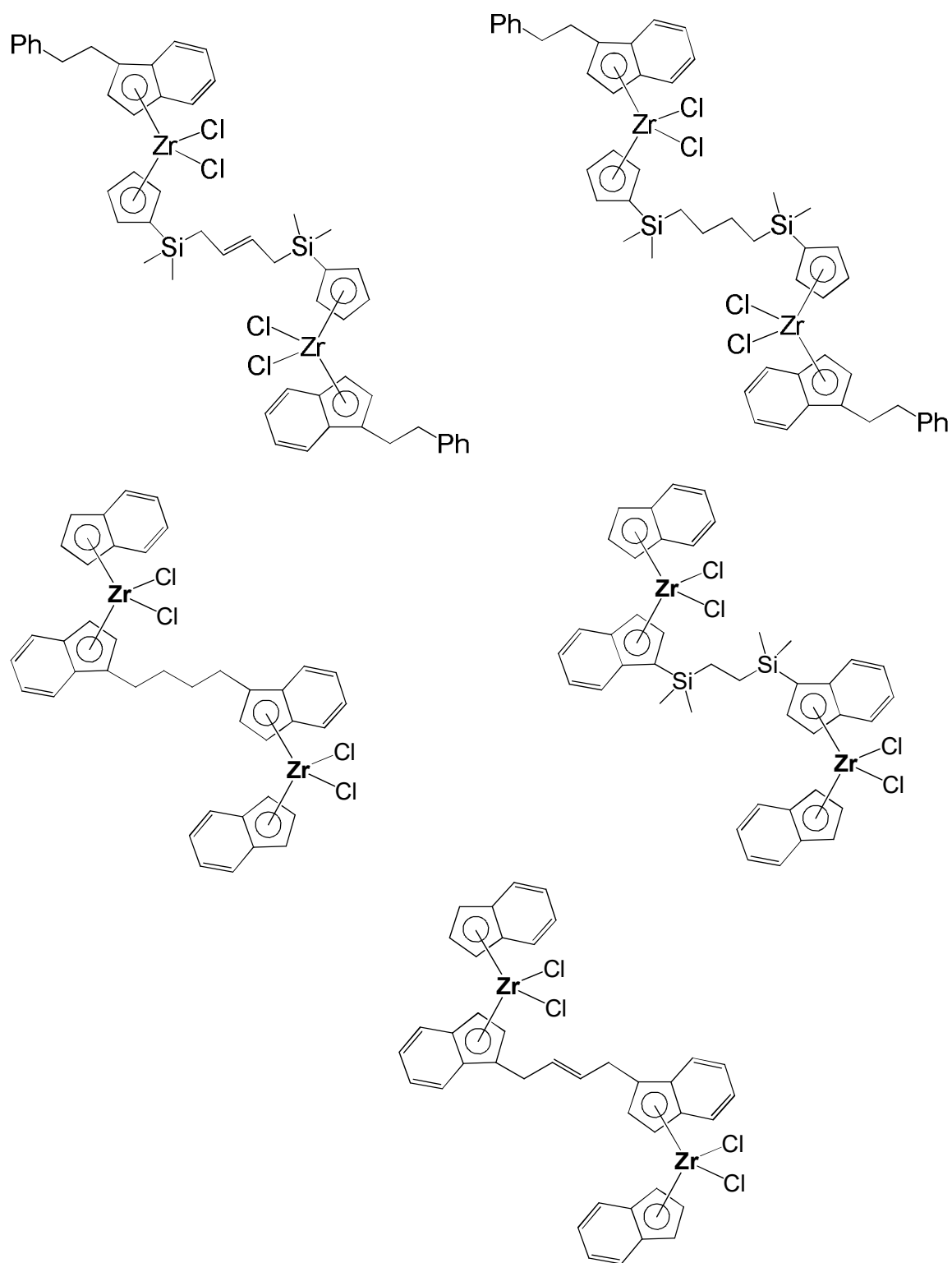


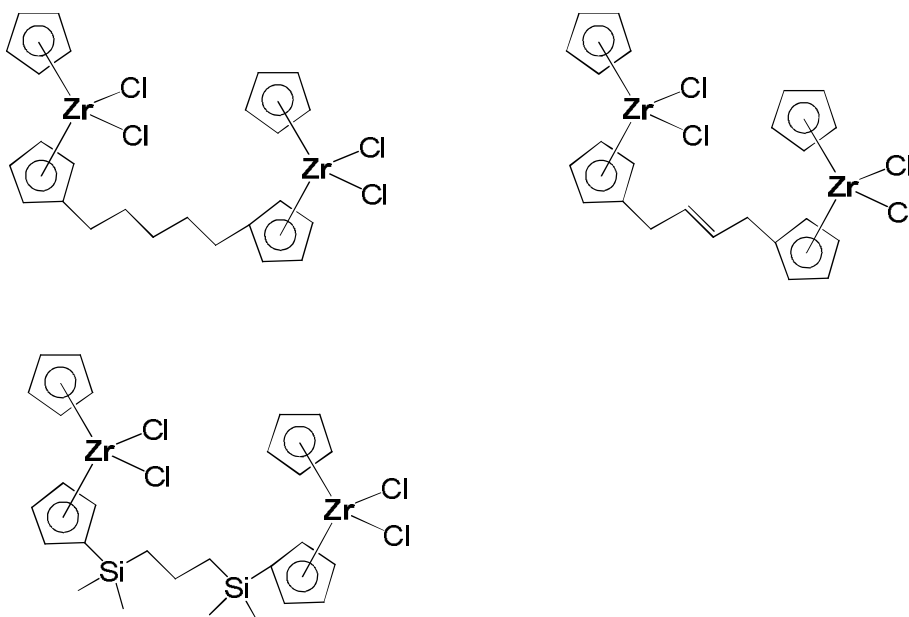
y similares, así como combinaciones de estos.

- 10 El componente catalítico I no se limita solamente a compuestos de metaloceno sin puentes tales como los anteriormente descritos. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un metaloceno dinuclear a base de hafnio y/o circonio sin puentes. En un aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno homodinuclear a base de circonio sin puentes. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno homodinuclear a base de hafnio sin puentes. En incluso otro aspecto,
- 15 el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno heterodinuclear a base de hafnio y/o circonio sin puentes (es decir, un compuesto dinuclear con dos hafnios o dos circonios, o un circonio y un hafnio). El componente catalítico I puede comprender metalocenos dinucleares sin puentes tales como los descritos en las patentes Estadounidenses n.º 7,919,639 y 8,080,681. Ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos de metaloceno dinucleares adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:

20



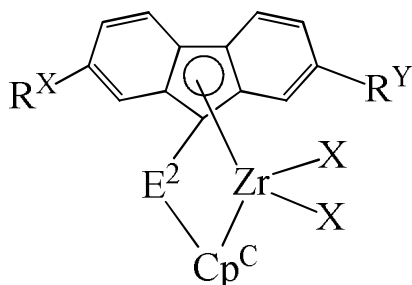




y similares, así como combinaciones de estos.

5 Componente catalítico II

El componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo fluorenilo y sin ningún grupo arilo en el grupo de puente. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y sin ningún grupo arilo en el grupo de puente. En otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes con la fórmula (B):



B.

- 15 En la fórmula (A), Cp^C , cada X, E^2 , R^X y R^Y son elementos independientes del compuesto de metaloceno con puentes. De acuerdo con esto, se puede describir el compuesto de metaloceno con puentes de fórmula (B) usando cualquier combinación de Cp^C , X, E^2 , R^X y R^Y descrita en la presente memoria.

- 20 Las selecciones para cada X en la fórmula (B) son iguales a las descritas en la presente memoria anteriormente para la fórmula (A). En la fórmula (B), Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido. En un aspecto, Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, al tiempo que, en otro aspecto, Cp^C puede ser un grupo indenilo sustituido.

- 25 En algunos aspectos, Cp^C puede no contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, diferentes al grupo E^2 que forma puentes, discutido adicionalmente más adelante en la presente memoria. En otros aspectos, Cp^C se puede sustituir adicionalmente con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, etc. Si hay, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente 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} . Cabe destacar que cada sustituyente en Cp^C puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente se puede encontrar en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo respectiva conforme a las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en Cp^C , independientemente, puede ser H o cualquier haluro, el grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , descrito en la presente memoria (por ejemplo, perteneciendo a los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (A)).

35

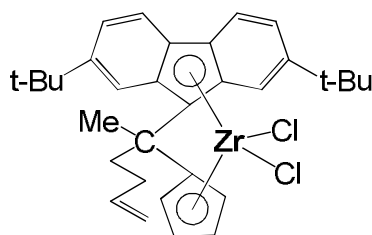
- En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp^{C} puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, cada sustituyente en Cp^{C} puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 . En incluso otro aspecto, cada sustituyente en Cp^{C} puede ser independientemente 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.
- De manera similar, R^{X} y R^{Y} en la fórmula (B) pueden ser independientemente H o cualquier haluro, el grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , descritos en la presente memoria (por ejemplo, perteneciendo a los sustituyentes en Cp^{A} y Cp^{B} en la fórmula (A)). En un aspecto, por ejemplo, R^{X} y R^{Y} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, R^{X} y R^{Y} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . En incluso otro aspecto, R^{X} y R^{Y} pueden ser independientemente 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 similares. En aun otro aspecto, R^{X} y R^{Y} pueden ser independientemente 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 E^2 de puente en la fórmula (B) puede ser (i) un grupo de puente con la fórmula $>\text{E}^{\text{A}}\text{R}^{\text{A}}\text{R}^{\text{B}}$, en donde E^{A} puede ser C, Si o Ge, y R^{A} y R^{B} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , (ii) un grupo de puente con la fórmula $-\text{CR}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}-\text{CR}^{\text{E}}\text{R}^{\text{F}}-$, en donde R^{C} , R^{D} , R^{E} y R^{F} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o (iii) un grupo de puente de fórmula $-\text{SiR}^{\text{G}}\text{R}^{\text{H}}-\text{E}^5\text{R}^{\text{I}}\text{R}^{\text{J}}-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^{G} , R^{H} , R^{I} y R^{J} pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En estas fórmulas, R^{A} , R^{B} , R^{C} , R^{D} , R^{E} , R^{F} , R^{G} , R^{H} , R^{I} y R^{J} no son grupos arilo.

En la primera opción, el grupo E^2 de puente puede tener la fórmula $>\text{E}^{\text{A}}\text{R}^{\text{A}}\text{R}^{\text{B}}$, en donde E^{A} puede ser C, Si o Ge, y R^{A} y R^{B} pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria (es decir, distinto de un grupo arilo). En algunos aspectos de esta invención, R^{A} y R^{B} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} ; alternativamente, R^{A} y R^{B} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; alternativamente, R^{A} y R^{B} pueden ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 ; alternativamente, R^{A} y R^{B} pueden ser independientemente 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, o un grupo decenilo; o alternativamente, R^{A} y R^{B} pueden ser independientemente 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 o un grupo hexenilo. En estos y otros aspectos, R^{A} y R^{B} pueden ser iguales o diferentes.

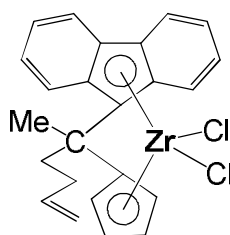
En la segunda opción, el grupo E^2 de puente puede tener la fórmula $-\text{CR}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}-\text{CR}^{\text{E}}\text{R}^{\text{F}}-$, en donde R^{C} , R^{D} , R^{E} y R^{F} pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria (es decir, distinto de un grupo arilo). Por ejemplo, R^{C} , R^{D} , R^{E} y R^{F} pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

En la tercera opción, el grupo E^2 de puente puede tener la fórmula $-\text{SiR}^{\text{G}}\text{R}^{\text{H}}-\text{E}^5\text{R}^{\text{I}}\text{R}^{\text{J}}-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^{G} , R^{H} , R^{I} y R^{J} pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria (es decir, distinto de un grupo arilo). Por ejemplo, E^5 puede ser Si, y R^{G} , R^{H} , R^{I} y R^{J} pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

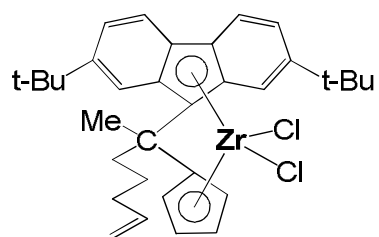
Ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos de metaloceno con puentes con fórmula (B) y/o adecuados para uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos (Me = metilo, t-Bu = terc-butilo):



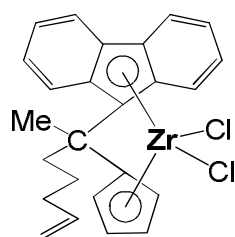
;



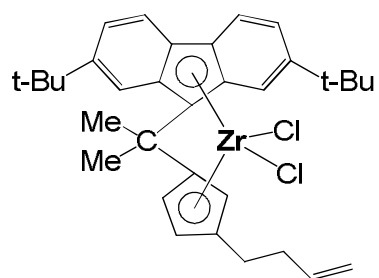
;



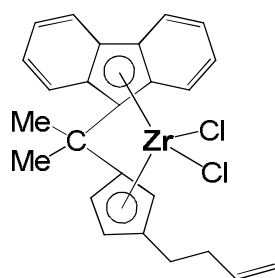
;



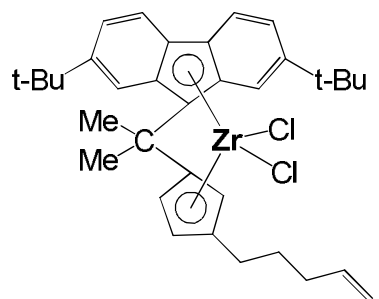
;



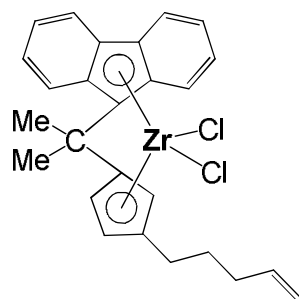
;



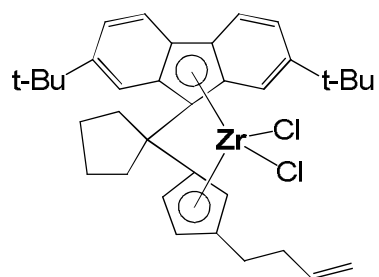
;



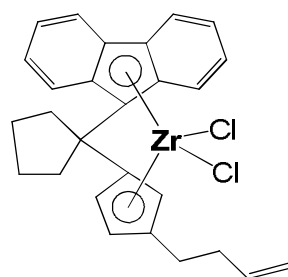
;



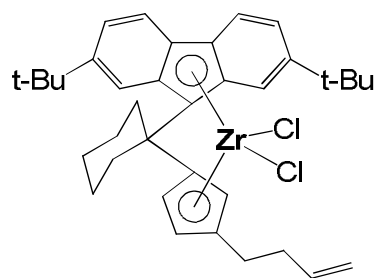
;



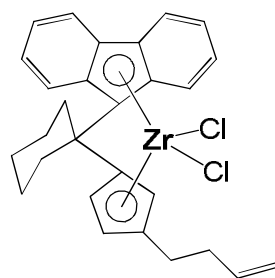
;



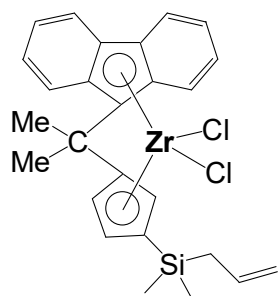
;



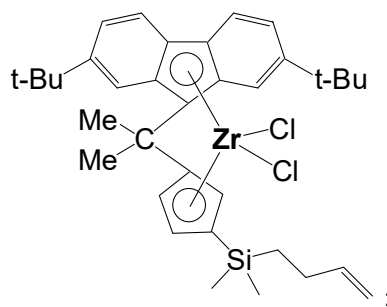
;



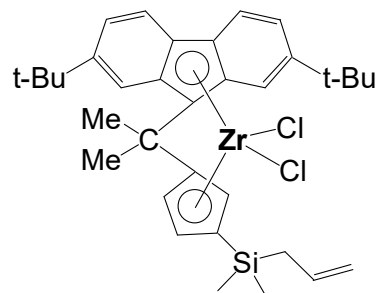
;



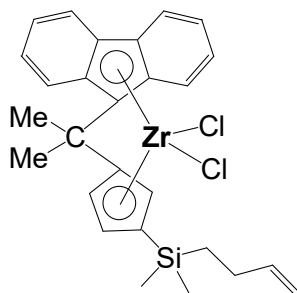
;



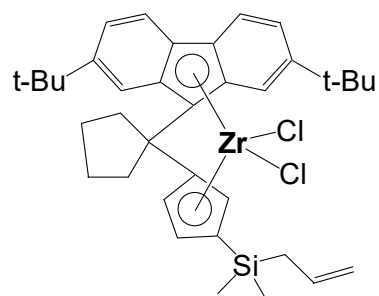
;



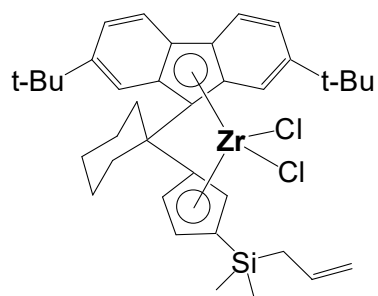
;



;



;

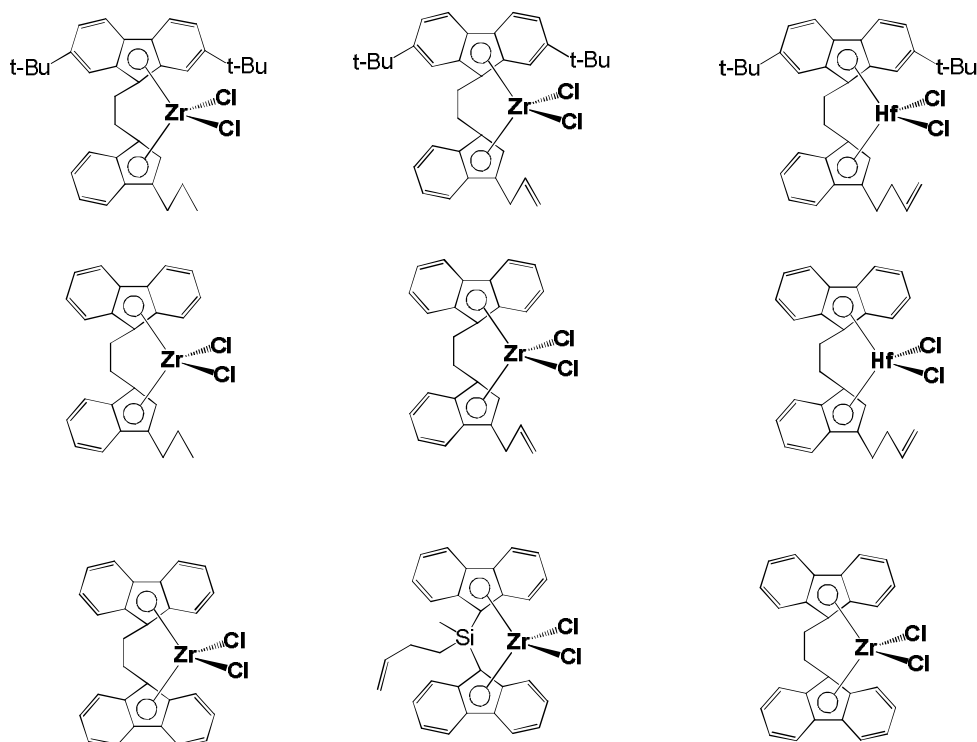


;

5

y similares, así como combinaciones de estos.

10 Ejemplos adicionales de compuestos de metaloceno con puentes con fórmula (B) y/o adecuados para uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos, pero sin limitarse a estos:

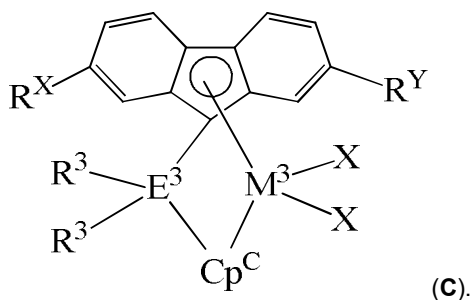


y similares, así como combinaciones de estos.

5 Componente catalítico III

El componente catalítico III puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico III puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente. En otro aspecto, el componente catalítico III puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente, mientras en aun otro aspecto, el componente catalítico III puede comprender un compuesto de metaloceno a base de hafnio con puentes con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente. En estos y en otros aspectos, el grupo arilo en el grupo de puente puede ser un grupo fenilo.

El componente catalítico III puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes con la fórmula (C) en ciertos aspectos de esta invención:



En la fórmula (C), M^3 , Cp^C , R^X , R^Y , E^3 , cada R^3 , y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno con puentes. De acuerdo con esto, se puede describir el compuesto de metaloceno con puentes de fórmula (C) usando cualquier combinación de M^3 , Cp^C , R^X , R^Y , E^3 , R^3 y X descritos en la presente memoria.

Como se observó anteriormente y a menos que se especifique lo contrario, la fórmula (C) anterior, cualesquiera otras fórmulas estructurales descritas en la presente memoria y cualquier complejo, compuesto o especie de metaloceno (o metaloceno dinuclear) descritos en la presente memoria no se diseñan para mostrar la estereoquímica o la posición isomérica de los diferentes restos (por ejemplo, no se pretende que estas fórmulas presenten los isómeros cis o trans, o los diastereómeros R o S), aunque dichas fórmulas y/o estructuras contemplan y abarcan dichos compuestos.

Las selecciones para Cp^C , R^X , R^Y y cada X en la fórmula (C) son iguales a las descritas en la presente memoria anteriormente para la fórmula (B). Por lo tanto, en la fórmula (C), Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido. En algunos aspectos, Cp^C puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, al tiempo que, en otros aspectos, Cp^C puede ser un grupo indenilo sustituido. Cp^C puede no contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, diferentes del grupo E^3 de puente, discutido adicionalmente más adelante en la presente memoria. Alternativamente, Cp^C se puede sustituir adicionalmente con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, etc. Si hay, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente 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} . Cabe destacar que cada sustituyente en Cp^C puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente se puede encontrar en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo respectiva conforme a las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en Cp^C , 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} , descrito en la presente memoria (por ejemplo, perteneciendo a los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (A)).

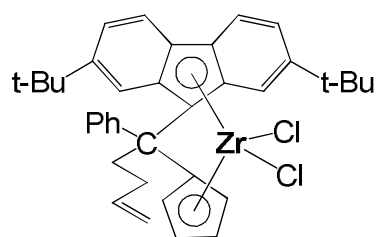
En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 . En incluso otro aspecto, cada sustituyente en Cp^C puede ser independientemente 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 toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo.

Como en la fórmula (B), R^X y R^Y en la fórmula (C) pueden ser independientemente 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} , descritos en la presente memoria (por ejemplo, perteneciendo a los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (A)). En un aspecto, por ejemplo, R^X y R^Y pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . En incluso otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente 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 toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo, y similares. En aun otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente 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 toliilo o un grupo bencilo.

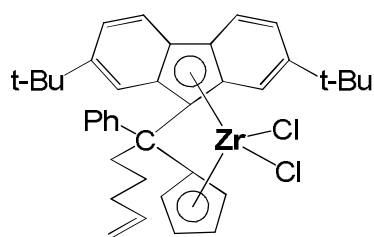
Como en la fórmula (A), cada X en la fórmula (C) puede ser independientemente H, BH_4 o cualquier haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , descrito en la presente memoria, u $-OBR^1_2$ u $-OSO_2R^1$, en donde R^1 es cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . En un aspecto particular, cada X puede ser Cl.

De acuerdo con los aspectos de esta invención, el metal en la fórmula (C), M^3 , puede ser Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M^3 puede ser Zr, al tiempo que en otro aspecto, M^3 puede ser Hf. El átomo E^3 de puente puede ser C, Si o Ge, y cada R^3 puede ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente memoria, sin embargo, al menos un R^3 es un grupo arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono. En algunos aspectos, el átomo E^3 de puente puede ser C y, adicional o alternativamente, un R^3 puede ser un grupo fenilo y el otro R^3 puede ser un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 . Por ejemplo, cada R^3 puede ser independientemente 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 toliilo o un grupo bencilo, en donde al menos un R^3 es un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenilo). En algunos aspectos, cada R^3 puede ser un grupo fenilo.

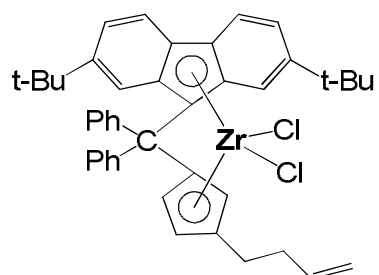
Ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos de metaloceno con puentes con fórmula (C) y/o adecuados para uso como componente catalítico III pueden incluir los siguientes compuestos (Ph = fenilo):



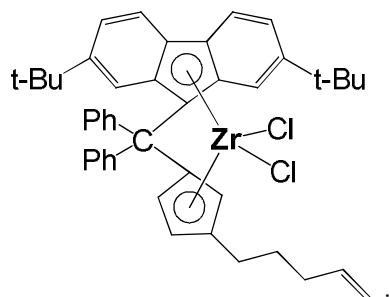
;



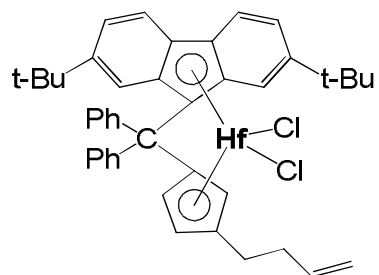
;



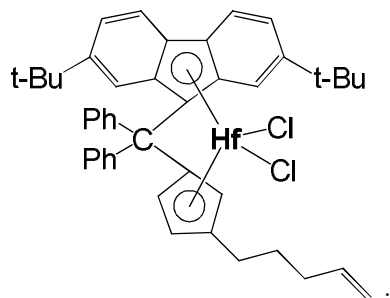
;



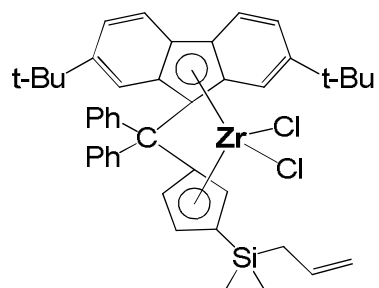
;



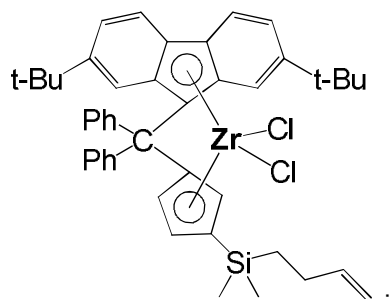
;



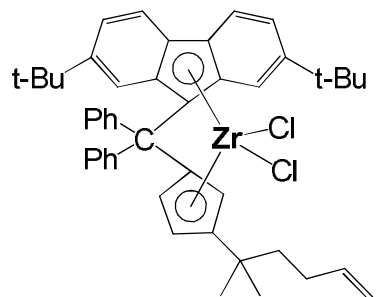
;



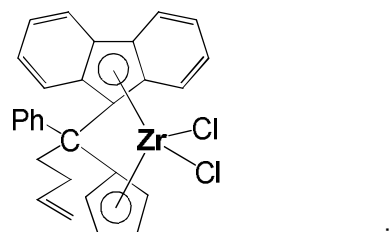
;



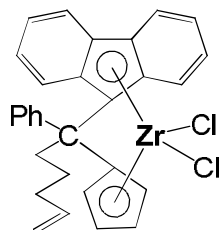
;



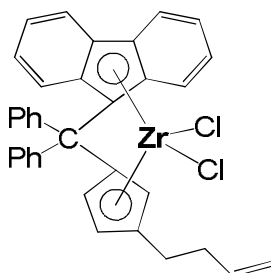
;



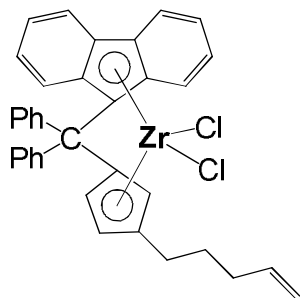
;



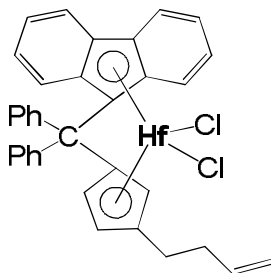
;



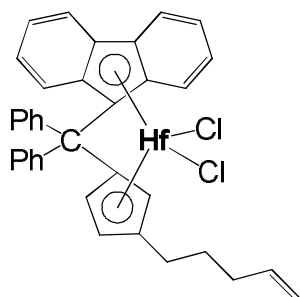
;



;

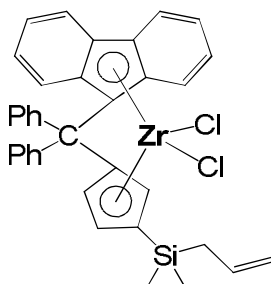


;

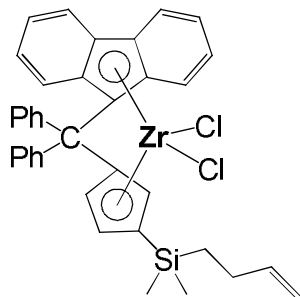


5

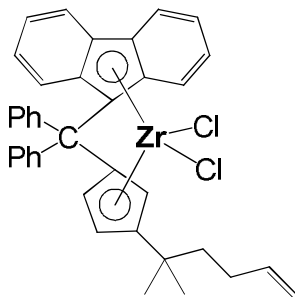
;



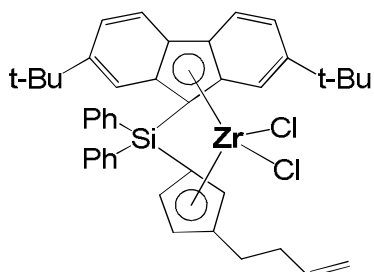
;



;



;



10

y similares, así como combinaciones de estos.

Soportes activadores

- 15 La presente invención abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador, tal como un soporte activador. En un aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, en otro aspecto, 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 estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado o combinaciones de estos.

5 Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez aumentada comparado con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también puede funcionar como un activador del catalizador comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente puede activar a un complejo de metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte activador puede
10 aumentar la actividad de la composición catalítica como un todo, comparado con una composición catalítica que contenga el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares.

15 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones acrecenta o aumenta la acidez del óxido. Así, bien el soporte activador presenta acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un
20 método para cuantificar la acidez de los materiales óxidos sólidos tratados químicamente y no tratados puede ser comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención se pueden formar generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que presente comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y que tenga una porosidad
25 relativamente alta. El óxido sólido se puede tratar químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,1 cm³/g. Según otro aspecto de la presente invención,
30 el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cm³/g. Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 1,0 cm³/g.

En otro aspecto, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g. En otro aspecto más, el óxido sólido puede tener una superficie específica de
35 aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 800 m²/g. En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 250 m²/g a aproximadamente 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido inorgánico 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
40 comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (véase: *Condensed chemical dictionary* de Hawley, 11^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. y Bochmann, M., *Advanced inorganic chemistry*, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

45 Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos óxidos sólidos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir: Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂ y semejantes, pero sin limitarse a estos, incluyendo óxidos mixtos de estos y combinaciones de estos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato,
50 titania, circonia, magnesita, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de estos o cualquier combinación de estos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales óxidos tales como alúmina, «óxidos mixtos» de esta tales como sílice-alúmina, materiales en los que un óxido se recubre con otro, así como cualquier combinación y mezcla de estos.
55 Los compuestos óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el soporte activador de la presente invención, solos o combinados, pueden incluir sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia y similares, pero sin limitarse a estos. El óxido sólido
60 de esta invención también abarca materiales óxidos tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la de Patente Estadounidense número 7,884,163, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que
65 incremente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido después del tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente invención,

el 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 de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato, pero sin limitarse a estos, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de estos. Además, también pueden emplearse en la presente invención otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato y similares, o cualquier combinación de estos, en algunos aspectos de esta invención. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o combinaciones de estos.

Así, por ejemplo, el soporte activador (p. ej., óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones catalíticas de la presente invención 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-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de estos. 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 estos. 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-circonia fluorada; alternativamente, sílice-circonia clorada; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice fluorada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta al ácido, o se descomponga en el ácido, durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para que sirva como fuente para el anión aceptor de electrones pueden incluir la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión, pero sin limitarse a estos, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones pueden incluir amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, pero sin limitarse a estos, y similares.

Además, pueden usarse combinaciones de uno o más aniones diferentes aceptores de electrones, en proporciones variadas, para ajustar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido simultánea o individualmente, y en cualquier orden, que dé la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, en un aspecto de esta invención se pueden emplear dos o más compuestos fuentes de anión aceptor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Así, un procedimiento mediante el que se puede preparar un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se puede calcar y poner en contacto después con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla puede calcinarse después para formar un óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, el primer y segundo compuestos fuentes de anión aceptor de electrones son bien el mismo compuesto o compuestos diferentes.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto o una combinación de materiales de óxidos inorgánicos, que se trate químicamente con un componente aceptor de electrones y se trate opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos u otros compuestos que contengan metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico pueden incluir cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio y similares o combinaciones de estos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico pueden incluir alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta con sílice tratada con cinc y después fluorada, pero sin limitarse a estos, y similares, o cualquier combinación de estos.

Puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método mediante el que el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, pero sin limitarse a estos, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal se puede añadir al óxido sólido, o se puede impregnar en el óxido sólido, en forma de disolución y, posteriormente, se convierte en metal de soporte con la calcinación. De acuerdo con esto, el óxido sólido inorgánico puede comprender además un metal seleccionado de: cinc, titanio, níquel, vanadio, plata,

cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y similares o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, con frecuencia se puede usar cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad catalítica mejorada a un coste bajo.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contengan metal antes de que se trate, después de que se trate, o al mismo tiempo que se trate, el óxido sólido con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de contacto, se puede calentar la mezcla puesta en contacto de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o el compuesto que contiene metal pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

Se pueden usar varios procedimientos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. Típicamente, el producto de contacto puede calcinarse bien durante la puesta en contacto, o después de la puesta en contacto, del óxido sólido con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede calcinarse o no. Se han indicado varios procedimientos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes Estadounidenses números 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.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede tratarse químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente puede tratarse químicamente con un ion metálico y calcinarse después para formar un óxido sólido que contenga metal o que esté impregnado con metal tratado químicamente. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir gelificación, coagulación, impregnación de un compuesto en otro, pero sin limitarse estos, y similares. Así, después de cualquier método de contacto, se puede calentar la mezcla puesta en contacto del óxido sólido, el anión aceptor de electrones y el ion metálico opcional.

El soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse, así, por un procedimiento que comprenda:

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

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

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se puede producir por un procedimiento que comprenda:

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) calentar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

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

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

Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se puede producir o formar poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, donde el compuesto óxido sólido se calienta antes de ponerse en contacto, durante la puesta en contacto, o después de ponerse en contacto, con la fuente de anión aceptor de electrones y donde hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado se lleva a cabo, generalmente, en atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C, o alternativamente, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C. La calcinación puede llevarse a cabo durante un intervalo de tiempo entre aproximadamente 30 minutos y aproximadamente 50 horas o durante un

intervalo de tiempo entre aproximadamente 1 hora y aproximadamente 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación puede efectuarse durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 550 °C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiente adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se puede llevar a cabo en una atmósfera oxidante, tal como el aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de aniones, tratarse opcionalmente con un ion metálico, y después calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (denominada un «agente sulfatante»), una fuente de ion bromuro (denominada un «agente bromante»), una fuente de ion cloruro (denominada un «agente clorante»), una fuente de ion fluoruro (denominada un «agente fluorante») o una combinación de estos, y calcinarse para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles pueden incluir alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilarizada, tal como montmorillonita pilarizada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro, pero sin limitarse a estos; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse o impregnarse opcionalmente con un ion metálico.

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo los alcoholes de uno a tres carbonos, pero sin limitarse a estos, debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido amoniohexafluorotitanico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , pero sin limitarse a estos, análogos de estos, y combinaciones de estos. También pueden emplearse el ácido triflico y el triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y su disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, pero sin limitarse a estos, y similares, y combinaciones de estos. Las temperaturas de la calcinación deben ser, en general, lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También pueden usarse fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso o flúor (F_2) en sí mismo con el óxido sólido si se flúora mientras se calina. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contengan 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 usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como fuente de cloruro y ponerse en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo mezclas de estos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados incluyen determinados freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, pero sin limitarse a estos, y similares, o cualquier combinación de estos. También puede usarse cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo 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 usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser, generalmente, entre aproximadamente un 1 % y aproximadamente 50 %, en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser entre aproximadamente un 1 % y aproximadamente 25 %, en peso, y según otro aspecto de esta invención, entre aproximadamente un 2 % y

aproximadamente 20 %, en peso. Según otro aspecto más de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser entre aproximadamente un 4 % y aproximadamente 10 %, en peso. Una vez impregnado con el haluro, el óxido halogenado puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, pero sin limitarse a estos, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada típicamente puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cm³/g. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cm³/g y según otro aspecto de la presente invención, mayor que aproximadamente 1,0 cm³/g. Además, la sílice-alúmina puede tener, generalmente, una superficie específica mayor que aproximadamente 100 m²/g. Según otro aspecto de esta invención, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente 250 m²/g. Según otro aspecto más, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente 350 m²/g.

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención puede tener, típicamente, un contenido de alúmina entre aproximadamente un 5 % y aproximadamente 95 %, en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser entre aproximadamente un 5 % y aproximadamente 50 %, en peso, o entre aproximadamente un 8 % y aproximadamente 30 %, de alúmina, en peso. Según otro aspecto, pueden emplearse compuestos de sílice-alúmina con un alto contenido de alúmina, en que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina varía típicamente de aproximadamente un 60 % a aproximadamente 90 % o de aproximadamente un 65 % a aproximadamente 80 %, de alúmina, en peso. Según otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, 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 la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede tratarse además con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada puede formarse por un procedimiento en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento puede realizarse, generalmente, mediante la formación de una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir los alcoholes de uno a tres carbonos, pero sin limitarse a estos, debido a su volatilidad y su baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, 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 según otro aspecto más de esta invención, 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 puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, pero sin limitarse a estos, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador usado para preparar las composiciones catalíticas de esta invención puede comprender un soporte activador de intercambio de iones, incluyendo compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, pero sin limitarse a estos, bien con estructuras estratificadas o no, y combinaciones de estos. En otro aspecto de esta invención, pueden usarse aluminosilicatos estratificados con intercambio de iones, tales como arcillas pilarizadas, como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador con intercambio de iones, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tal como los descritos en la presente memoria, aunque típicamente el soporte activador con intercambio de iones no se trata con un anión aceptor de electrones.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador de esta invención puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de mineral de arcilla típicos pueden incluir aluminosilicatos estratificados con intercambio de iones tales como arcillas pilarizadas, pero sin limitarse a estos. Aunque se usa el término «soporte», no se pretende que se considere 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.

Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención pueden abarcar materiales o en su estado natural o que se hayan tratado con varios iones mediante humectación, intercambio iónico o pilarización. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta invención puede comprender arcillas que se hayan sometido a intercambio de iones con cationes grandes, incluyendo cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta invención también pueden

abarcas arcillas que se hayan sometido a intercambio de iones con sales simples, incluyendo sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito, pero sin limitarse a estas.

Según otro aspecto de la presente invención, el soporte activador puede comprender una arcilla pilarizada. El término «arcilla pilarizada» se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio de iones con cationes complejos metálicos altamente cargados típicamente polinucleares, grandes. Los ejemplos de dichos iones pueden incluir iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos y otros iones grandes, pero sin limitarse a estos. Así, 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 altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos se pueden inmovilizar después en las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en «pilares» de óxido metálico, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras semejantes a columnas. Así, una vez que se seca la arcilla y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, puede mantenerse la estructura de entramado expandida y puede aumentarse la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de pilarización y el material de arcilla precursor usado. Los ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas se encuentran en: T. J. Pinnaiva, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J. M. Thomas, *Intercalation chemistry*, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) cap. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente Estadounidense núm. 4,452,910; Patente Estadounidense núm. 5,376,611 y Patente Estadounidense núm. 4,060,480.

El procedimiento de pilarización puede utilizar minerales de arcilla que tengan cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilarizada que pueda aumentar 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 alofanos; esmectitas, tanto dioctahédricas (Al) como tri-octahédricas (Mg) y derivados de estos tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas incluyendo sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas, pero sin limitarse a estas; una arcilla de serpentina; ilita; laponita; saponita; pero sin limitarse a estos, y cualquier combinación de estos. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada puede comprender bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es montmorillonita.

La arcilla pilarizada puede pretratarse si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada puede pretratarse por secado a aproximadamente 300 °C en atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se describe un pretratamiento ejemplar, debe entenderse que el precalentamiento puede efectuarse a otras muchas temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales están abarcadas por esta invención.

El soporte activador usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, pero sin limitarse a estos, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se pueden usar incluyen sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesita, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, pero sin limitarse a estos, mezclas de estos, o cualquier combinación de estos.

Según otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno pueden ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador. Una vez que se pone en contacto la mezcla puesta en contacto previamente del complejo o de los complejos de metaloceno, monómero olefínico y compuesto de organoaluminio con el soporte activador, la composición que comprende además el soporte activador puede denominarse mezcla «puesta en contacto posteriormente». La mezcla puesta en contacto posteriormente puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se efectuará el procedimiento de polimerización.

Según otro aspecto más de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno pueden ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico y un soporte activador durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que se pone en contacto la mezcla puesta en contacto previamente del complejo o de los complejos de metaloceno, monómero olefínico y soporte activador con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además el organoaluminio puede denominarse mezcla «puesta en contacto posteriormente». La mezcla puesta en contacto posteriormente puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de introducirla en el reactor de polimerización.

Cocatalizadores

En determinados aspectos dirigidos a composiciones catalíticas que contienen un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo de metal, ejemplos del cual incluyen compuestos de hidrocarbilo de metal distintos de haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilo de metal, compuestos alquílicos de metal distintos de haluro, compuestos de haluro de alquilo metálico, etc. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo

metálico puede ser un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13 o 14; alternatively, un metal del grupo 13 o 14; o alternatively, un metal del grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo de metal distinto de haluro o haluro de hidrocarbilo de metal) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, boro, aluminio o estaño; alternatively, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio o estaño; alternatively, litio, sodio o potasio; alternatively, magnesio o calcio; alternatively, litio; alternatively, sodio; alternatively, potasio; alternatively, magnesio; alternatively, calcio; alternatively, cinc; alternatively, boro; alternatively, aluminio o alternatively, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilmetal o el alquilmetal, con o sin haluro, pueden comprender un hidrocarbilo o alquilmetal, un hidrocarbilo- o alquilmagnesio, un hidrocarbilo- o alquilboro, un hidrocarbilo- o alquilmagnesio, o un hidrocarbilo- o alquilaluminio.

En aspectos particulares dirigidos a composiciones catalíticas que contienen cocatalizador (por ejemplo, el activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, y esto incluye cualquier combinación de estos materiales. En un aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de estos. En otro aspecto más, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano; alternatively, un compuesto de organoboro u organoborato; alternatively, un compuesto iónico ionizante; alternatively, un compuesto de organocinc; alternatively, un compuesto de organomagnesio; o alternatively, un compuesto de organolitio.

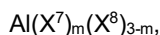
Compuestos de organoaluminio

En algunos aspectos, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos pueden incluir los compuestos que tienen la fórmula siguiente, sin limitarse a estos,



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

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en las composiciones catalíticas descritas en la presente memoria pueden incluir los compuestos que tienen la fórmula siguiente, sin limitarse a estos,



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

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

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, cada X^8 se puede seleccionar independientemente de flúor y cloro. En aun 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 se limita a un número entero; por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos sesquihaluros u otros compuestos con agrupaciones organoaluminicas.

Ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso de acuerdo con la presente invención pueden incluir compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, pero sin limitarse a estos, y combinaciones de estos. Ejemplos no limitantes específicos 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 estos.

La presente invención contempla un método para poner en contacto previamente un compuesto (o compuestos) de metalloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla puesta en contacto previamente, antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con un soporte activador para formar una composición catalítica. Cuando se prepara la composición catalítica de esta manera, típicamente, aunque
 5 no necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla puesta en contacto previamente y otra porción del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla puesta en contacto posteriormente preparada cuando se pone en contacto la mezcla puesta en contacto previamente con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio completo puede usarse para preparar la composición catalítica en la etapa bien de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior.
 10 Alternativamente, todos los componentes catalíticos pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

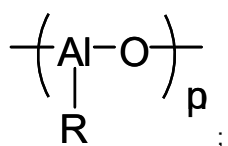
Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa bien de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad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

20 Compuestos de aluminoxano

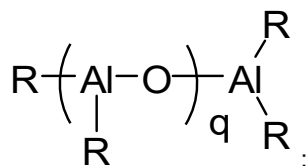
Determinados aspectos de la presente invención proporcionan una composición catalítica que puede comprender un compuesto de aluminoxano. Tal y como se usa en la presente memoria, los términos «aluminoxano» y «compuesto de aluminoxano» se refieren a compuestos, composiciones, mezclas o especies discretas de aluminoxano,
 25 independientemente de cómo se preparan, se forman o se proporcionan de otro modo dichos aluminoxanos. Por ejemplo, puede prepararse una composición catalítica que comprenda un compuesto de aluminoxano en la que el aluminoxano se proporciona como poli(óxido de hidrocarbilaruminio), o en la que se proporciona aluminoxano como la combinación de un compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tales como el agua. Los aluminoxanos también pueden referirse como poli(óxidos de hidrocarbilaruminio) u organoaluminoxanos.

Los otros componentes catalíticos típicamente se pueden poner en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto hidrocarbonado saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los agentes reaccionantes, a los compuestos intermedios y a los productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera puede recogerse por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración.
 35 Alternativamente, la composición catalítica puede introducirse en el reactor de polimerización sin aislarse.

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



en la que R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tenga 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
 45 AIRO mostrado aquí también puede constituir la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



en la que cada R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tenga de 1 a 10 átomos de carbono y q en esta fórmula puede ser un número entero de 1 a 50, están abarcados por esta invención.

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

coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados y $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

Así, los aluminóxanos que pueden emplearse en las composiciones catalíticas de la presente invención pueden representarse, generalmente, por fórmulas tales como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$ y similares. En estas fórmulas, cada grupo R puede ser típicamente un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminóxano que pueden usarse según la presente invención incluyen metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, pero sin limitarse a estos, y similares, o cualquier combinación de estos. El metilaluminóxano, etilaluminóxano e iso-butilaluminóxano pueden prepararse a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se refieren como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está en el alcance de la invención el uso de un aluminóxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como el descrito en la Patente Estadounidense núm. 4.794.096, incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepare, se almacene y se use el organoaluminóxano, los valores de p y q pueden variar en una única muestra de aluminóxano y dichas combinaciones de organoaluminóxanos están contempladas en la presente memoria.

En la preparación de una composición catalítica que contenga un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de complejo(s) de metaloceno en la composición puede ser generalmente 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, el aluminóxano puede añadirse 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.

Pueden prepararse organoaluminóxanos por varios procedimientos. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano en las Patentes Estadounidenses números 3,242,099 y 4,808,561. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^2)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente afirmación, se cree que este método de síntesis puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas abarcadas por esta invención. Alternativamente, pueden prepararse compuestos de organoaluminóxano haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como $(R^2)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Compuestos de organoboro y organoborato

Según otro aspecto de la presente invención, la composición catalítica puede comprender un compuesto de organoboro y organoborato. Dichos compuestos pueden incluir compuestos de boro neutros, sales de borato, y similares, o combinaciones de estos. Por ejemplo, se contemplan los compuestos de fluoroorganoboro y los compuestos de fluoroorganoborato.

Cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede utilizarse con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que pueden usarse en la presente invención pueden incluir boratos de arilo fluorados tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, pero sin limitarse a estos, y similares, o mezclas de estos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención pueden incluir tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, pero sin limitarse a estos, y similares, o mezclas de estos. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, pueden formar aniones «débilmente coordinantes» cuando se combinan con un complejo de metal de transición (véase, por ejemplo, la Patente Estadounidense 5.919.983. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contengan dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, pp. 14756-14768.

Generalmente, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a 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 del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usada puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejos de metaloceno. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o

fluoroorganoborato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejos de metalloceno.

Compuestos iónicos ionizantes

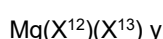
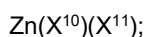
En otro aspecto, las composiciones catalíticas descritas en la presente memoria pueden comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como cocatalizador para aumentar la actividad de la composición catalítica. Aunque no se pretende la vinculación a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de metalloceno y convertir el complejo de metalloceno en uno o más complejos de metalloceno catiónicos o complejos de metalloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se pretende la vinculación a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, tal como un ligando monoaniónico X, del complejo de metalloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un cocatalizador sin tener en cuenta si ioniza el compuesto de metalloceno, sustrae un ligando X de manera que se forme un par iónico, debilita el enlace metal-X en el metalloceno, se coordina simplemente a un ligando X o activa al metalloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el compuesto de metalloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad aumentada de la composición catalítica como un todo, comparado con una composición catalítica que no contenga un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares, o combinaciones de estos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a estos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes Estadounidenses números 5,576,259 y 5,807,938.

Compuestos de organocinc, organomagnesio y organolitio

Otros aspectos se refieren a composiciones catalíticas que pueden incluir un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o una combinación de estos. En algunos aspectos, estos compuestos tienen las siguientes fórmulas generales:



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

En un aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , grupo

hidrocarbilo C₁ a C₁₂, grupo hidrocarbilo C₁ a C₈ o grupo hidrocarbilo C₁ a C₅, descritos en la presente memoria. En otro aspecto, X¹⁰, X¹¹, X¹², X¹³ y X¹⁴ pueden ser independientemente cualquier grupo alquilo C₁ a C₁₈, grupo alquenilo C₂ a C₁₈, grupo arilo C₆ a C₁₈ o grupo aralquilo C₇ a C₁₈ descritos en la presente memoria; alternatively, cualquier grupo alquilo C₁ a C₁₂, grupo alquenilo C₂ a C₁₂, grupo arilo C₆ a C₁₂ o grupo aralquilo C₇ a C₁₂ descritos en la presente memoria; o alternatively, cualquier grupo alquilo C₁ a C₅, grupo alquenilo C₂ a C₅, grupo arilo C₆ a C₈ o grupo aralquilo C₇ a C₈, descritos en la presente memoria. Así, X¹⁰, X¹¹, X¹², X¹³ y X¹⁴ pueden ser independientemente 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 otro aspecto más, X¹⁰, X¹¹, X¹², X¹³ y X¹⁴ pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo (por ejemplo, neopentilo), o tanto X¹⁰ como X¹¹ (o tanto X¹² como X¹³) pueden ser metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o pentilo (por ejemplo, neopentilo).

X¹¹ y X¹³ pueden ser independientemente H, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ o grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈ (por ejemplo, cualquier grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂, C₁ a C₁₀ o C₁ a C₈ descrito en la presente memoria). En algunos aspectos, X¹¹ y X¹³ pueden ser independientemente, H, un haluro (por ejemplo, Cl) o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, H, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈ o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₈; o alternatively, 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 organocinc y/o el compuesto de organomagnesio pueden tener uno o dos restos hidrocarbilsililo. Cada hidrocarbilo del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alquenilo C₂ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈, un grupo aralquilo C₇ a C₁₈, etc.). Ejemplos ilustrativos no limitantes de grupos hidrocarbilsililo pueden incluir trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo, trimetilsililmetilo, y similares, pero sin limitarse a estos.

Compuestos de organocinc ejemplares que pueden usarse como cocatalizadores pueden incluir dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc, di(trimetilsilil)cinc, di(trietilsilil)cinc, di(triisopropilsilil)cinc, di(trifenilsilil)cinc, di(alildimetilsilil)cinc, di(trimetilsililmetil)cinc, y similares, o combinaciones de estos, pero sin limitarse a estos.

De manera similar, los compuestos de organomagnesio ejemplares pueden incluir 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 combinaciones de estos, pero sin limitarse a estos.

Asimismo, compuestos de organolitio ejemplares pueden incluir metilitio, etilitio, propilitio, butilitio (por ejemplo, t-butilitio), neopentilitio, trimetilsililmetilitio, fenilitio, tolilitio, xililitio, benzilitio, (dimetilfenil)metilitio, alilitio, y similares, o combinaciones de estos, pero sin limitarse a estos.

Monómeros olefínicos

Los agentes reaccionantes insaturados que se pueden emplear con composiciones catalíticas y los procedimientos de polimerización de esta invención pueden incluir, típicamente, compuestos olefínicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un enlace doble olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización usando una única olefina, tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., usando un monómero olefínico con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc., de etileno resultantes generalmente pueden contener una cantidad mayoritaria de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno con frecuencia pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

En esta invención se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados

típicos que se pueden polimerizar con las composiciones catalíticas de esta invención pueden incluir 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, pero sin limitarse a estos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas incluyendo ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, pero sin limitarse a estas, también se pueden polimerizar como se describió anteriormente. En la presente invención, también se puede emplear estireno como monómero. En un aspecto, el monómero olefínico puede comprender una olefina C_2-C_{10} ; alternativamente, el monómero olefínico puede comprender etileno o alternativamente, el monómero olefínico puede comprender propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero olefínico puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el monómero olefínico en el procedimiento de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, ejemplos de comonómeros olefínicos adecuados pueden incluir 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 estos, pero sin limitarse a estos. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o cualquier combinación de estos; o alternativamente, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de estos.

En general, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor para producir un copolímero puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero basándose en el peso total del monómero y el comonómero. En aun otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso del comonómero basándose en el peso total del monómero y el comonómero. En aun otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonómero basándose en el peso total del monómero y el comonómero.

Si bien no se pretende la limitación por esta teoría, se cree que cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como agentes reaccionantes, un impedimento estérico puede impedir y/o enlentecer el procedimiento de polimerización. Así, no se esperaría que las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina sin algo de doble enlace carbono-carbono impidieran la reacción en la manera en que lo harían los mismos sustituyentes de la olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/agente reaccionante puede ser etileno, de manera que las polimerizaciones son bien una homopolimerización que involucre solo etileno o copolimerizaciones con una olefina acídica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos diolefínicos que incluyan 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno, pero sin limitarse a estos.

Composiciones catalíticas

En algunos aspectos, la presente invención emplea composiciones catalíticas que contienen componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III y un activador (uno o más de uno). Estas composiciones catalíticas pueden utilizarse para producir poliolefinas - homopolímeros, copolímeros, y similares - para una variedad de aplicaciones de uso final. Los componentes catalíticos I, II y III se discutieron en la presente memoria anteriormente. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición catalítica pueda contener más de un compuesto de metalloceno componente catalítico I y/o más de un compuesto de metalloceno componente catalítico II y/o más de un compuesto de metalloceno componente catalítico III. Además, pueden emplearse compuestos catalíticos adicionales - distintos de los especificados como componente catalítico I, II y III - en las composiciones catalíticas y/o los procedimientos de polimerización, siempre que los compuestos catalíticos adicionales no menoscaben las ventajas descritas en la presente memoria. Adicionalmente, también se puede utilizar más de un activador.

Los compuestos de metalloceno de componente catalítico I se discutieron anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalítico I puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metalloceno sin puentes de fórmula (A). Los compuestos de metalloceno con puentes de componente catalítico II también se discutieron anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalítico II puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metalloceno con la fórmula (B). Además, los compuestos de metalloceno con puentes de componente catalítico III se discutieron anteriormente. Por ejemplo, en algunos aspectos, el componente catalítico III puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metalloceno con la fórmula (C).

Generalmente, las composiciones catalíticas de la presente invención comprenden componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un soporte activador (por ejemplo, un soporte activador que comprenda un óxido sólido tratado con un

anión aceptor de electrones). Los soportes activadores útiles en la presente invención se discutieron anteriormente. Opcionalmente, dichas composiciones catalíticas pueden comprender además uno o más de un compuesto cocatalizador (cocatalizadores adecuados, tales como compuestos de organoaluminio, también se discutieron anteriormente). Así, una composición catalítica de esta invención puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico 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-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de estos. 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 estos. De acuerdo con esto, una composición catalítica consistente con aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio sin puentes; un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo fluorenilo, y sin grupos arilo en el grupo de puente; un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo fluorenilo, y un grupo arilo en el grupo de puente; alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, se encuentra sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, se encuentra sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato; o alternativamente, se encuentra sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se discutirá a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en un componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio, en donde no hay otros materiales en la composición catalítica que aumentasen o redujesen la actividad de la composición catalítica por más de aproximadamente un 10 % de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, y un soporte activador puede comprender además un cocatalizador opcional. Cocatalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, o cualquier combinación de estos; o alternativamente, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio o cualquier combinación de estos, pero sin limitarse a estos. Puede haber más de un cocatalizador en la composición catalítica.

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

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), solo un compuesto de metaloceno componente catalítico I, solo un compuesto de metaloceno componente catalítico II y solo un compuesto de metaloceno componente catalítico III. En estos y en otros aspectos, la composición catalítica puede comprender un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprenda un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones); solo un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio sin puentes o compuesto de metaloceno dinuclear a base de circonio y/o hafnio sin puentes; solo un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo fluorenilo, y sin grupos arilo en el grupo de puente; y solo un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo fluorenilo, y un grupo arilo en el grupo de puente.

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

Se pueden poner en contacto previamente componente catalítico I, componente catalítico II o componente catalítico III, o cualquier combinación de estos, con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente tiene que polimerizarse el monómero olefínico, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con un soporte activador. El primer periodo de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o los compuestos de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio varía típicamente desde un periodo de tiempo de aproximadamente 1

minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También pueden emplearse tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el procedimiento de precontacto puede efectuarse en múltiples etapas, en vez de en una sola etapa, en que pueden prepararse múltiples mezclas, comprendiendo cada una un conjunto diferente de componentes catalíticos. Por ejemplo, pueden ponerse en contacto al menos dos componentes catalíticos formando una primera mezcla, seguido por la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalítico formando una segunda mezcla, etc.

Pueden efectuarse múltiples etapas de precontacto en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, pueden efectuarse múltiples etapas de precontacto en serie (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de estos. Por ejemplo, puede formarse una primera mezcla de dos componentes catalíticos en un primer recipiente, puede formarse una segunda mezcla que comprenda la primera mezcla más un componente catalítico adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se pone típicamente aguas abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes catalíticos pueden dividirse y usarse en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, puede alimentarse parte de un componente catalítico a un primer recipiente de precontacto para ponerlo en contacto previamente con al menos otro componente catalítico, mientras que el resto de ese mismo componente catalítico puede alimentarse a un segundo recipiente de precontacto para ponerlo en contacto previamente con al menos otro componente catalítico, o puede alimentarse directamente al reactor, o una combinación de estos. El precontacto puede efectuarse en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla con agitación, diversos dispositivos de mezcla estáticos, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, un metaloceno componente catalítico I, II y/o III, un soporte activador, un cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente al tiempo que transcurre la reacción de polimerización. Alternativamente, pueden ponerse en contacto previamente dos o más cualesquiera de estos componentes catalíticos en un recipiente previamente a la entrada a la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la que el producto puesto en contacto previamente puede alimentarse continuamente al reactor, o puede ser un procedimiento escalonado o por lotes en el que puede añadirse un lote de producto puesto en contacto previamente para preparar una composición catalítica. Esta etapa de precontacto puede efectuarse durante un periodo de tiempo que puede variar desde unos segundos a tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continua generalmente puede durar de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continua puede durar de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente de componente catalítico I y/o componente catalítico II y/o componente catalítico III, el monómero olefínico y el cocatalizador de organoaluminio se ponen en contacto con el soporte activador, esta composición (con la adición del soporte activador) puede denominarse la «mezcla puesta en contacto posteriormente». La mezcla puesta en contacto posteriormente puede permanecer en contacto opcionalmente durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de poscontacto, previamente al inicio del procedimiento de polimerización. Los tiempos de poscontacto entre la mezcla puesta en contacto previamente y el soporte activador generalmente varían de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En otro aspecto, el tiempo de poscontacto puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de poscontacto, o ambas, pueden incrementar la productividad del polímero cuando se compara con la misma composición catalítica que se prepara sin precontacto o poscontacto. Sin embargo, no se requieren ni una etapa de precontacto ni una etapa de poscontacto.

La mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente como para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla puesta en contacto previamente y el soporte activador, de manera que una porción de los componentes de la mezcla puesta en contacto previamente pueda ser inmovilizada, adsorbida o depositada en él. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse generalmente a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 0 °F y aproximadamente 150 °F o entre aproximadamente 40 °F y aproximadamente 95 °F.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, el porcentaje en peso de componente catalítico I puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 80 %, el porcentaje en peso de componente catalítico II puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 80 % y el porcentaje en peso de componente catalítico III puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 80 %. Estos porcentajes en peso están basados en el peso total de componentes catalíticos I, II, y III que igualan el 100 % y no incluye otros componentes de la composición catalítica, por ejemplo, activador, cocatalizador, etc. En otro aspecto, la composición catalítica puede contener de aproximadamente 20 % a aproximadamente 50 % en peso de componente catalítico I, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 %, en peso, de componente catalítico II y de aproximadamente 20 % a aproximadamente 50 %, en peso, de componente catalítico III (como anteriormente, el porcentaje en peso se basa en el peso total de los componentes catalíticos I, II, y III que igualan el 100 %). En otro aspecto más, la composición catalítica puede contener de aproximadamente 25 % a aproximadamente 45 %, en peso, de componente

catalítico I, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 %, en peso, de componente catalítico II y de aproximadamente 25 % a aproximadamente 45 %, en peso, de componente catalítico III. En estos y en otros aspectos, el porcentaje en peso de componente catalítico II puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 %, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 % o de aproximadamente 10 % a aproximadamente 25 %. Asimismo, la relación en peso de componente catalítico I a componente catalítico III, en algunos aspectos, puede estar en un 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 2,8 : 1 a aproximadamente 1 : 2,5; 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.

Cuando se usa una etapa de precontacto, la relación molar de los moles totales de monómero olefínico a los moles totales de metaloceno(s) en la mezcla puesta en contacto previamente puede estar típicamente en un intervalo de aproximadamente 1 : 10 a aproximadamente 100 000 : 1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para explicar los aspectos de esta invención donde se emplea más de un monómero olefínico y/o más de un compuesto de metaloceno en una etapa de precontacto. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10 : 1 a aproximadamente 1000 : 1 en otro aspecto de la invención.

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

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuestos de metaloceno (total de componente catalítico I, II y III) a soporte activador puede estar en un 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 un intervalo de aproximadamente 1 : 5 a aproximadamente 1 : 100 000 o de aproximadamente 1 : 10 a aproximadamente 1 : 10 000. En otro aspecto más, la relación en peso de los compuestos de metaloceno al soporte activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1 : 20 a aproximadamente 1 : 1000.

Las composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente 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/h). En otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 150 g/g/h, mayor que aproximadamente 250 g/g/h o mayor que aproximadamente 500 g/g/h. En otro aspecto más, las composiciones catalíticas de esta invención pueden caracterizarse por que tienen una actividad catalítica mayor que aproximadamente 550 g/g/h, mayor que aproximadamente 650 g/g/h o mayor que aproximadamente 750 g/g/h. En aun otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 1000 g/g/h, mayor que aproximadamente 1500 g/g/h o mayor que aproximadamente 2000 g/g/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 95 °C y una presión del reactor de aproximadamente 3 Mpa (420 psig). Además, dichas actividades catalíticas pueden lograrse cuando la composición catalítica contenga un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, etc). Adicionalmente, en algunos aspectos, el soporte activador puede comprender alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada o alúmina recubierta con sílice fluorada, aunque no se limita a estos.

Como se discutió anteriormente, cualquier combinación de componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, soporte activador, compuesto de organoaluminio y el monómero olefínico, puede ponerse en contacto previamente en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier puesta en contacto previa con monómero olefínico, no es necesario que el monómero olefínico usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina que se tiene que polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla puesta en contacto previamente puede usarse en una etapa de poscontacto a continuación entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, puede usarse uno o más compuestos de metaloceno, el compuesto de organoaluminio y 1-hexeno en una etapa de precontacto durante un primer periodo de tiempo y esta mezcla puesta en contacto previamente puede ponerse en contacto después con el soporte activador para formar una mezcla puesta en contacto posteriormente que puede ponerse en contacto durante un segundo periodo de tiempo previo al inicio de la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto o los compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, el soporte activador y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla puesta en contacto posteriormente puede dejarse opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de que se inicie el procedimiento de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de contacto posterior entre

la mezcla puesta en contacto previamente y cualquier componente catalítico restante pueden ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

Procedimientos de polimerización

5 Las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas con el fin de formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Uno de dichos procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención puede comprender poner la composición catalítica en contacto con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición catalítica puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un activador y un cocatalizador opcional. Los componentes catalíticos I, II y III se discutieron anteriormente. Por ejemplo, un componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno sin puentes con la fórmula (A), un componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes con la fórmula (B) y el componente catalítico III puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes con la fórmula (C).

Según un aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, y un activador, en donde el activador comprende un soporte activador. Los soportes activadores útiles en los procedimientos de polimerización de en la presente invención se discutieron anteriormente. La composición catalítica, opcionalmente, puede comprender además uno o más de un compuesto de organoaluminio (u otro cocatalizador adecuado). Así, un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica puede emplear una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico 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-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de estos. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de estos.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un soporte activador y un cocatalizador opcional, en donde el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de estos. Por lo tanto, los aspectos de esta invención se refieren a un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica, comprendiendo los procedimientos poner en contacto una composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero (uno o más) olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico y la composición catalítica puede comprender catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de aluminóxano; alternatively, componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organoboro o organoborato; alternatively, componente catalítico I, componente catalítico II componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto iónico ionizante; alternatively, componente catalítico I, componente catalítico II componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio; alternatively, componente catalítico I, componente catalítico II componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organocinc; alternatively, componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organomagnesio; o alternatively, componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organolitio. Asimismo, puede emplearse más de un cocatalizador, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoaluminio y un compuesto iónico ionizante, etc.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprenda solo un compuesto de metaloceno componente catalítico I, solo un compuesto de metaloceno componente catalítico II, solo un compuesto de metaloceno componente catalítico III, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprenda componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de estos.

Las composiciones catalíticas de la presente invención se prevén para cualquier método de polimerización de olefinas que use varios tipos de reactores de polimerización. Tal como se usa en la presente memoria, «reactor de

polimerización» incluye cualquier reactor de polimerización que pueda polimerizar monómeros y comonómeros de olefina (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos a los que se puede hacer referencia como un reactor de lote, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor a presión elevada, reactor tubular, reactor autoclave y similares o combinaciones de estos. Las condiciones de polimerización adecuadas se usan para los diversos tipos de reactor. 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 a presión elevada pueden comprender reactores tubulares o autoclaves. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos en lotes o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclaje directo total o parcial de monómeros sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia, lo que hace posible transferir los polímeros producidos en el primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden diferir de las condiciones de operación de los demás reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para polimerización continuada. Múltiples sistemas de reactores pueden incluir cualquier combinación que incluya reactores de bucle múltiple, reactores de fase gaseosa múltiple, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores a presión elevada o una combinación de reactores a presión elevada con bucle y/o fase gaseosa, pero sin limitarse a estos. Los múltiples reactores pueden operar en serie, en paralelo o ambos.

Según un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle que comprenda bucles verticales u horizontales. Cuando se produce la polimerización, se pueden alimentar de manera continua monómeros, diluyentes, catalizadores y comonómeros a un reactor en bucle. Por lo general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un 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 ser sometido a vaporización instantánea para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden emplear tecnologías diversas en esta etapa de separación que incluyen la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación mediante acción ciclónica ya sea en un separador ciclónico o hidrociclónico o separación mediante centrifugación, pero sin limitarse a estas.

Un procedimiento de polimerización en suspensión típico (también conocido como el procedimiento de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses números 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 usados en la polimerización en suspensión incluyen el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de la reacción, pero sin limitarse a estos. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano, pero sin limitarse a estos. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones a granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente Estadounidense núm. 5,455,314.

Según otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros que se ciclan en forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede retirar una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarlo al reactor. Simultáneamente, se puede retirar el producto polimérico del reactor y se puede agregar un nuevo monómero o monómero sin procesar para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento de polimerización de fase gaseosa de etapas múltiples de olefinas en el que se polimerizan las olefinas en la fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gaseosa, al alimentar un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase de gas se describe en las Patentes Estadounidenses números 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304.

Según otro aspecto más de la invención, un reactor de polimerización a presión elevada puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden catalizadores, iniciadores o monómeros sin procesar. Una corriente gaseosa inerte puede arrastrar el monómero e introducirlo en una zona del reactor. Una corriente gaseosa puede arrastrar iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos e introducirlos en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden mezclarse en la polimerización. Se puede emplear calor y presión en forma adecuada para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

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

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender adicionalmente cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material sin procesar, al menos un sistema de alimentación de catalizadores o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Adicionalmente, los sistemas de reactores adecuados para la presente invención pueden comprender sistemas de purificación de materia prima, preparación y almacenamiento de catalizadores, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procedimientos.

Las condiciones de polimerización que se controlan para determinar la eficacia y proporcionar al polímero las propiedades deseadas pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de varios agentes reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad catalítica, al peso molecular del polímero y a la distribución de peso molecular. Conforme a la ecuación de energía libre de Gibbs, cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización puede ser una temperatura de polimerización adecuada. 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 de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización generalmente puede encontrarse dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y de polimerización. Típicamente, la presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es menor que 1000 psig (6,9 MPa). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de aproximadamente 200 psig a 500 psig (de 1,4 MPa a 3,4 MPa). Generalmente, la polimerización a presión elevada en reactores tubulares o autoclaves se realiza a aproximadamente 20 000 psig a 75 000 psig (de 138 MPa a 517 MPa). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Los aspectos de esta invención se refieren a procedimientos de polimerización de olefinas que comprenden poner una composición catalítica en contacto con un monómero olefínico y un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico. El polímero olefínico (por ejemplo, un copolímero de etileno) producido por el procedimiento puede tener cualquiera de las propiedades del polímero descritas en la presente memoria, por ejemplo, un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,005 g/10 minutos a aproximadamente 10 g/10 minutos, una relación de IFAC/IF (índice de fusión de alta carga/índice de fusión) en un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500, una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,915 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³ y una distribución de peso molecular no bimodal.

Los aspectos de esta invención también se refieren a procedimientos de polimerización de olefinas que se llevan a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Un procedimiento para polimerizar olefinas de esta invención puede comprender poner la composición catalítica en contacto con un monómero olefínico y, opcionalmente, un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición catalítica puede comprender componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un activador y un cocatalizador opcional, en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Tal como lo reconocería un experto en la materia, el hidrógeno se puede generar *in situ* mediante composiciones catalíticas de metaloceno en varios procedimientos de polimerización de olefinas y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición catalítica y los compuestos de metaloceno específicos empleados, el tipo de procedimiento de polimerización usado, las condiciones de reacción de polimerización utilizadas, etc.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una determinada cantidad de hidrógeno añadido. De acuerdo con esto, un procedimiento para polimerizar olefinas de esta invención puede comprender poner la composición catalítica en contacto con un monómero olefínico y, opcionalmente, un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición catalítica comprende componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un activador y un cocatalizador opcional, en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido. Por ejemplo, se puede controlar la relación de hidrógeno a monómero olefínico en el procedimiento de polimerización, con frecuencia mediante la relación de alimentación de hidrógeno respecto al monómero olefínico que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido a monómero olefínico en el procedimiento se puede controlar en una relación en peso comprendida en un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1500 ppm, de

aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1000 ppm o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o agente reaccionante de hidrógeno respecto al monómero olefínico se puede mantener sustancialmente constante durante la polimerización que se realiza para un grado de polímero particular. Es decir, la relación hidrógeno : monómero olefínico se puede seleccionar en una relación particular en un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1000 ppm o similar, y se puede mantener en una relación de aproximadamente $\pm 25\%$ mientras se realiza la polimerización. Por ejemplo, si la relación diana es de 100 ppm, entonces mantener la relación hidrógeno : monómero olefínico 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 sustancialmente constante, y generalmente lo es, mientras se realiza la polimerización para un grado de polímero particular.

Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que un monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno se pueden pulsar periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la que se emplea en la Patente Estadounidense n.º 5,739,220 y la Publicación de Patente Estadounidense n.º 2004/0059070.

Se puede controlar la concentración de los agentes reaccionantes que entran en el reactor de polimerización para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que estará formado por la resina polimérica y el método de formación de ese producto puede determinar en última instancia las propiedades y los atributos del polímero deseados. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensión 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 fractura, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Esta invención también se refiere a los polímeros producidos por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria y los abarca. Los artículos de fabricación se pueden conformar a partir de los polímeros producidos según esta invención y/o pueden comprenderlos.

Polímeros y artículos

Los polímeros olefínicos descritos en la presente memoria pueden incluir cualquier polímero producido a partir de cualquier monómero y comonómero olefínicos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polímero olefínico puede comprender un copolímero de etileno (por ejemplo, etileno/ α -olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), un copolímero de propileno, un terpolímero de etileno, un terpolímero de propileno y similares, incluyendo combinaciones de estos. En un aspecto, el polímero olefínico 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 olefínico puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

Los polímeros de etileno (copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos según algunos aspectos de esta invención generalmente pueden tener un índice de fusión (IF) de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 10 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0,005 g a aproximadamente 5 g/10 min, de aproximadamente 0,005 min a aproximadamente 2 g/10 min, o de 0,005 min a aproximadamente 1 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de 0,01 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1, de aproximadamente 0,02 min a aproximadamente 1, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 g/10 min.

Los polímeros de etileno producidos según esta invención pueden tener una relación de IFAC/IF mayor que aproximadamente 40, tal como, por ejemplo, en un intervalo entre aproximadamente 50 y aproximadamente 500, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 400 o entre aproximadamente 50 y aproximadamente 300. Otros intervalos adecuados para la relación IFAC/IF pueden incluir de aproximadamente 60 a aproximadamente 400, de aproximadamente 60 a aproximadamente 250, de aproximadamente 50 a aproximadamente 200, de aproximadamente 60 a aproximadamente 200, de aproximadamente 70 a aproximadamente 200, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 150, y similares, pero sin limitarse a estos.

Las densidades de polímeros a base de etileno producidos usando los procedimientos y sistemas catalíticos descritos en la presente memoria con frecuencia son mayores que aproximadamente 0,91 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero de etileno puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,915 g/cm³ a

aproximadamente 0,965 g/cm³. Aun, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,92 g/cm³ a aproximadamente 0,96 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,92 g/cm³ a aproximadamente 0,95 g/cm³, de aproximadamente 0,925 g/cm³ a aproximadamente 0,955 g/cm³, o de aproximadamente 0,93 g/cm³ a aproximadamente 0,95 g/cm³.

Los polímeros de etileno tales como copolímeros, terpolímeros, etc., consistentes con varios aspectos de la presente invención pueden tener generalmente pesos moleculares promedios ponderales (Mp), por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 150 000 g/mol a aproximadamente 500 000 g/mol, de aproximadamente 200 000 g/mol a aproximadamente 500 000 g/mol, de aproximadamente 175 000 g/mol a aproximadamente 400 000 g/mol, de aproximadamente 175 000 g/mol a aproximadamente 350 000 g/mol o de aproximadamente 200 000 g/mol a aproximadamente 300 000 g/mol. Asimismo, los intervalos no limitantes adecuados del peso molecular promedio numérico (Mn) pueden incluir de aproximadamente 8000 g/mol a aproximadamente 30 000 g/mol, de aproximadamente 8000 g/mol a aproximadamente 25 000 g/mol, de aproximadamente 10 000 g/mol a aproximadamente 25 000 g/mol, de aproximadamente 10 000 g/mol a aproximadamente 18 000 g/mol o de aproximadamente 10 000 g/mol a aproximadamente 15 000 g/mol. Además, el peso molecular promedio z (Mz) de estos polímeros con frecuencia puede ser mayor que aproximadamente 750 000 g/mol y, con más frecuencia, mayor que aproximadamente 1 000 000 g/mol. Los intervalos de Mz contemplados abarcados por la presente invención pueden incluir de aproximadamente 750 000 g/mol a aproximadamente 3 000 000 g/mol, de aproximadamente 750 000 g/mol a aproximadamente 2 500 000, de aproximadamente 900 000 g/mol a aproximadamente 2 000 000, de aproximadamente 1 000 000 g/mol a aproximadamente 3 000 000 g/mol o de aproximadamente 1 000 000 g/mol a aproximadamente 2 000 000 g/mol, pero sin limitarse a estos.

La relación de Mp/Mn, o el índice de polidispersidad, para los polímeros producidos según la presente invención con frecuencia puede estar en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación Mp/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 35, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 o de aproximadamente 15 a aproximadamente 30. En otros aspectos, la relación Mp/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40, de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 o de aproximadamente 15 a aproximadamente 25. La relación de Mz/Mp para los polímeros producidos según la presente invención con frecuencia puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. Por ejemplo, la relación Mz/Mp puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 9, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 9, de aproximadamente 4 a aproximadamente 9, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

Los polímeros a base de etileno producidos según la presente invención también puede caracterizarse que tienen una distribución de peso molecular no bimodal. Como se usa en la presente memoria, «no bimodal» significa que no hay dos picos distinguibles en la curva de distribución de pesos moleculares (cuando se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC, en inglés) u otra técnica analítica reconocida). No bimodal incluye distribuciones unimodales, donde hay un solo pico. Los picos tampoco son distinguibles si hay dos picos en la curva de distribución de peso molecular y no hay un valle obvio entre los picos, o bien uno de los picos no se considera un pico distinguible, o no se considera que los dos picos sean distinguibles. Las figuras 1 a 5 ilustran curvas de distribución de peso molecular bimodal representativas (cantidad de material frente al logaritmo del peso molecular). En estas figuras, hay un valle entre los picos y los picos pueden estar separados o deconvolucionados. Con frecuencia, una distribución de peso molecular bimodal se caracteriza por que tiene un componente (o distribución) de peso molecular elevado identificable y un componente (o distribución) de peso molecular bajo identificable. Por el contrario, las figuras 6 a 11 ilustran curvas de distribución de peso molecular no bimodal representativas. Estas incluyen distribuciones de peso molecular unimodales, así como curvas de distribución que contienen dos picos que no pueden distinguirse, separarse o deconvolucionarse fácilmente.

Además, la relación del peso molecular del polímero en D15 al peso molecular del polímero en D85 puede estar en un intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 90. D85 es el peso molecular al cual el 85 % del polímero en peso tiene mayor peso molecular y D15 es el peso molecular al cual el 15 % del polímero en peso tiene mayor peso molecular. D85 y D15 se representan gráficamente en la figura 12 para una curva de distribución de peso molecular como una función del incremento de logaritmo del peso molecular. Según un aspecto de la presente invención, la relación del peso molecular del polímero en D15 al peso molecular del polímero en D85 puede estar en un intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 85, o de aproximadamente 40 a aproximadamente 90. En otro aspecto, esta relación puede estar en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 85, de aproximadamente 40 a aproximadamente 80, de aproximadamente 40 a aproximadamente 75, de aproximadamente 40 a aproximadamente 70, de aproximadamente 35 a aproximadamente 80, de aproximadamente 35 a aproximadamente 70, o de aproximadamente 35 a aproximadamente 60.

En general, los polímeros producidos en aspectos de la presente invención tienen niveles bajos de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 ramas de cadena larga (RCL) por 1000 átomos de carbono totales, pero mayores que cero. En algunos aspectos, el número de RCL por 1000 átomos de carbono totales puede ser menor que aproximadamente 0,008, menor que aproximadamente 0,007, menor que aproximadamente 0,005 o menor que aproximadamente 0,003 RCL por 1000 átomos de carbono totales.

Los copolímeros de etileno producidos usando los procedimientos de polimerización y los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden tener, en algunos aspectos, una distribución de comonomeros inversa, es decir, un contenido de ramificación de cadena corta que se incrementa a medida que se incrementa el peso molecular, por ejemplo, los componentes de mayor peso molecular del polímero generalmente tienen mayor incorporación de comonomeros que los componentes de menor peso molecular. Típicamente, hay una incorporación de comonomero creciente con el incremento del peso molecular. Por ejemplo, el número de ramificaciones de cadena corta (RCC) por 1000 átomos de carbono totales puede ser mayor en M_p que en M_n . En un aspecto, la relación del número de cadenas de cadena corta (RCC) por 1000 átomos de carbono totales del polímero a M_p al número de RCC por 1000 átomos de carbono totales del polímero a M_n puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,1 : 1 a aproximadamente 5 : 1, o alternativamente, en un intervalo de aproximadamente 1,5 : 1 a aproximadamente 4 : 1.

La distribución de ramificación de cadena corta inversa (DRCC) o distribución de comonomeros inversa puede caracterizarse por el número promedio de ramificaciones de cadena corta (RCC) por 1000 átomos de carbono totales que se incrementa por cada fracción del 10 % en peso de polímero que se incrementa de D85 a D15 (o de D80 a D10, definido de manera similar para D85 y D15). En un aspecto, por ejemplo, el número promedio de RCC por 1000 átomos de carbono totales en el intervalo de D80 a D70 es menor que en el intervalo de D70 a D60, que es menor que en el intervalo de D60 a D50, que es menor que en el intervalo de D50 a D40, que es menor que en el intervalo de D40 a D30, que es menor que en el intervalo de D30 a D20, que es menor que en el intervalo de D20 a D10.

En otro aspecto, la DRCC de los polímeros producidos según la presente invención puede caracterizarse por la relación del número de RCC por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 al número de RCC por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D50, es decir, (RCC en D10)/(RCC en D50). D50 es el peso molecular al cual el 50 % del polímero en peso tiene mayor peso molecular y D10 es el peso molecular al cual el 10 % del polímero en peso tiene mayor peso molecular. D50 y D10 se representan gráficamente en la figura 13 para una curva de distribución de peso molecular como una función del incremento de logaritmo del peso molecular. Según un aspecto de la presente invención, una relación del número de RCC por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D10 al número de RCC por 1000 átomos de carbono totales del polímero en D50 puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 10. Por ejemplo, la relación puede estar en un intervalo de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 10, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5, de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 5, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10, de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno producido según la presente invención, puede caracterizarse por un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,005 g/10 minutos a aproximadamente 10 g/10 minutos, una relación de IFAC/IF en un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500, una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,915 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³ y una distribución de peso molecular no bimodal. Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno producido según la presente invención, puede caracterizarse por un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,01 g/10 minutos a aproximadamente 2 g/10 minutos, una relación de IFAC/IF en un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 200, una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,925 g/cm³ a aproximadamente 0,955 g/cm³ y una distribución de peso molecular no bimodal (por ejemplo, unimodal).

Los polímeros de etileno, ya sean copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden conformar en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente de envasado de alimentos, un artículo de servicio de alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un material o servicio médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete y similares, pero sin limitarse a estos. Se pueden emplear varios procedimientos para conformar estos artículos. Ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoconformación y similares. De manera adicional, los aditivos y modificadores se añaden con frecuencia a estos polímeros para proporcionar tratamiento de polímeros beneficioso o atributos de productos de uso final. Dichos procesos y materiales se describen en *Modern plastics encyclopedia*, edición de mediados de noviembre de 1995, vol. 72, n.º 12 y *Film extrusion manual – process, materials, properties*, TAPPI Press, 1992.

Los solicitantes también contemplan un método para conformar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido mediante cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner una composición catalítica en contacto con un monómero olefínico y un comonomero (uno o más) olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición catalítica puede comprender (i) componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), y un cocatalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio) y (ii) conformar un artículo de fabricación que comprende el polímero olefínico. La etapa de conformación puede comprender la mezcla, el tratamiento de la masa fundida, extrusión, moldeo o termoconformación y similares, incluyendo combinaciones de estos.

Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de forma alguna como limitaciones al alcance de esta invención.

5 El índice de fusión (IF, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2 160 gramos. El índice de fusión de alta carga (IFAC, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21 600 gramos.

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

15 Se obtuvieron las distribuciones de peso molecular y los pesos moleculares mediante un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145 °C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) conteniendo 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se fijó a 1 ml/min y las concentraciones de solución de polímero estuvieron en el intervalo de 1,0 mg/ml a 1,5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de muestras fue llevada a cabo a 150 °C durante 4 horas nominalmente con agitación leve y ocasional antes de que las soluciones se transfirieran a viales de muestra para su inyección. Se empleó el método de calibración integral para deducir los pesos
20 moleculares y las distribuciones de peso molecular mediante el uso de una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemicals Company, MARLEX® BHB5003, como estándar amplio. Se predeterminó la tabla integral del estándar amplio en un experimento separado con SEC-MALS.

25 El contenido de rama de cadena corta (RCC) y la distribución de ramificación de cadena corta (DRCC) en la distribución de peso molecular se determinaron a través de un sistema GPC con detección de IR5 (IR5-GPC), en donde el sistema GPC era un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas HMW-6E Styragel (Waters, MA) para la separación de polímeros. Un detector IR5 MCT de refrigeración termoeléctrica (IR5) (Polymer Char, España) se conectó a las columnas GPC a través de una línea de termotransferencia. Se obtuvieron datos cromatográficos a partir de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica se traslada de un puerto de salida analógica a un digitalizador antes de conectar la computadora «A» para las determinaciones de peso molecular a través del software Cirrus (Polymer Labs, actualmente una empresa de Agilent) y el método de calibración integral usando una resina MWD HDPE Marlex™ BHB5003 amplia (Chevron Phillips Chemical) como el estándar de peso molecular amplio. Por otro lado, las señales digitales se trasladan a través de un cable USB directamente a la computadora «B» en donde se recopilan mediante un software de recopilación de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se fijaron de la siguiente manera: temperatura de
35 horno para columnas de 145 °C; caudal de 1 ml/min; volumen de inyección de 0,4 ml y concentración de polímeros de aproximadamente 2 mg/ml, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas para la célula de muestra tanto de la línea de termotransferencia como del detector IR5 se fijaron en 150 °C, mientras que la temperatura de los elementos electrónicos del detector IR5 se fijó en 60 °C. Se determinó el contenido de ramificación de cadena corta a través de un método interno con el uso de la relación de intensidad de CH₃ (I_{CH3}) a CH₂ (I_{CH2}) acoplado con una curva de calibración. La curva de calibración fue una gráfica del contenido de RCC (x_{RCC}) en función de la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2}. Para obtener una curva de calibración, se usó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) de nivel de RCC variando de cero a cerca de 32 RCC/1000 carbonos totales (estándares de RCC). Todos estos estándares de RCC tienen niveles de RCC conocidos y perfiles de DRCC planos predeterminados por separado por
45 RMN y el fraccionamiento con gradiente de disolvente acoplado con métodos de RMN (SGF-NMR, en inglés). Mediante el uso de curvas de calibración de RCC así establecidas, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta por la distribución de peso molecular para resinas fraccionadas mediante el sistema IR5-GPC en exactamente las mismas condiciones cromatográficas que para estos estándares de RCC. Una correspondencia entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en la distribución de RCC en función de la DPM con una curva de calibración de RCC predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} frente al contenido de RCC) y la curva de calibración de PM (es decir, peso molecular frente al tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} y el tiempo de elución en contenido de RCC y el peso molecular, respectivamente.

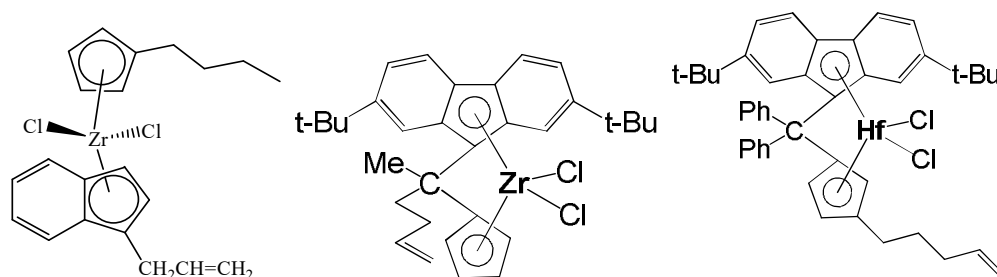
55 Las ramificaciones de cadena larga (RCC) por 1000 átomos de carbono totales pueden determinarse como se describe en la Patente Estadounidense núm. 8,114,946, «Diagnosing long-chain branching in polyethylenes», *J. Mol. Struct.* 485-486, 569-584 (1999) y *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 649, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad.

60 Se prepararon soportes activadores de alúmina sulfatada de la siguiente manera. Se obtuvo boemita de W. R. Grace & Company con la designación «Alúmina A» y con una superficie específica de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 ml/g. Este material se obtuvo como un polvo que tenía un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Este material se impregnó hasta humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio hasta igual a aproximadamente un 15 % de sulfato. Luego, esta mezcla se colocó 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 fluidizó en una corriente de aire seco a aproximadamente
65

550 °C durante aproximadamente 6 horas. Luego, se recogió la alúmina sulfatada y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Ejemplos 1 a 6

Los ejemplos 1 a 4 se produjeron usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todas las ejecuciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 3,8 l (un galón). Se usó isobutano (1,8 l) en todas las ejecuciones. Se prepararon soluciones de metalloceno a aproximadamente 1 mg/ml en tolueno. Se añadieron aproximadamente 1 mmol de alquilaluminio (triisobutilaluminio), 300 mg de alúmina sulfatada y las soluciones de metalloceno en ese orden a través de un puerto de carga, al tiempo que se descargaba lentamente vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadió isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a la temperatura de ejecución deseada de aproximadamente 95 °C y después se introdujo etileno en el reactor con 10 g de 1-hexeno e hidrógeno a 300 ppm en peso del etileno. Se alimentaron etileno e hidrógeno a pedido en la relación en peso especificada para mantener la presión diana de 3 Mpa (420 psig) de presión durante la extensión de 40 minutos de la ejecución de polimerización. El reactor se mantuvo a la temperatura de ejecución deseada a lo largo de la ejecución mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento automatizado. Los siguientes compuestos de metalloceno se usaron en los ejemplos 1 a 4:



MTE-1

MTE-2

MTE-3

La tabla I resume ciertas condiciones del procedimiento y propiedades de los polímeros de los ejemplos 1 a 6. El ejemplo 5 fue un copolímero de etileno producido usando un sistema catalítico base de cromo (TR480) y el ejemplo 6 fue un copolímero de etileno producido usando un sistema catalítico base de cromo (TR418).

En la tabla I, Mn es el peso molecular promedio numérico, Mp es el peso molecular promedio ponderal, Mz es el peso molecular promedio en z, IF en el índice de fusión e IFAC es el índice de fusión de alta carga. La tabla II resume los pesos moleculares de D10, D15, D50, D80 y D85 para los polímeros de los ejemplos 1 a 6 y la tabla III resume el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono totales en D10 y D50 para los polímeros de los ejemplos 1 a 6. La figura 14 ilustra las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 1 a 6 y las figuras 15 a 19 ilustran las distribuciones de ramificación de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 1 a 6.

Como se muestra en las tablas I y II y en la figura 14, los polímeros de los ejemplos 1 a 4 tienen distribuciones de peso molecular amplias (y no bimodales) (Mp/Mn de 16 a 21) con relaciones de caudal grandes (IFAC/IF de 102 a 155). La distribución de comonómeros inversa y los niveles crecientes de RCC por 1000 átomos de carbono totales para los ejemplos 1 a 4 se ilustran en las figuras 15 a 18 y la tabla III y contrastan con el perfil de RCC opuesto de los ejemplos 5 a 6 ilustrados en la figura 19 y la tabla III.

Tabla I. Condiciones del procedimiento y propiedades de los polímeros de los ejemplos 1 a 6.

Ejemplo	MTE-1 (mg)	MTE-2 (mg)	MTE-3 (mg)	Polímero producido (g)
1	2,0	0,2	2,0	133
2	2,0	0,3	2,0	146
3	2,0	0,4	2,0	147
4	2,0	0,5	2,0	153

Tabla I. Condiciones del procedimiento y propiedades de los polímeros de los ejemplos 1 a 6 (continúa).

Ejemplo	M _n /1000 (g/mol)	M _p /1000 (g/mol)	M _z /1000 (g/mol)	Mp/M _n	IF (g/10 min)	IFAC (g/10 min)	IFAC/IF	Densidad (g/cm ³)
1	12,0	247,9	1278,1	20,7	0,08	9,9	132	0,9468
2	12,8	246,4	1062,7	19,3	0,08	11,6	155	0,9444
3	13,0	247,3	1217,6	19,1	0,09	8,9	102	0,9438
4	14,2	237,5	1144,9	16,7	0,08	10,2	122	0,9436
5	14,9	261,6	1850,6	17,6	0,11	9,0	82	0,9440
6	13,1	203,1	1513,1	15,5	0,21	19,4	92	0,9390

Tabla II. Ciertas propiedades de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 1 a 6.

Ejemplo	Peso molecular (g/mol)				
	D ₁₀	D ₁₅	D ₅₀	D ₈₀	D ₈₅
1	662 100	484 800	66 800	13 200	8 700
2	722 200	497 100	73 300	14 600	9 600
3	670 300	490 900	77 200	14 400	9 400
4	614 400	449 800	80 300	16 000	10 500
5	612 200	427 700	83 200	19 200	12 600
6	455 200	311 500	55 500	15 000	10 000

Tabla III. Contenido de ramificación de cadena corta de los polímeros de los ejemplos 1 a 6.

Ejemplo	SCB/1000 C	
	D ₁₀	D ₅₀
1	7,1	2,3
2	7,3	2,6
3	8,3	3,2
4	6,7	2,5
5	1,6	2,9
6	4,5	7,0

REIVINDICACIONES

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

5 poner la composición catalítica en contacto con un monómero olefínico y un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico, en donde la composición catalítica comprende componente catalítico I, componente catalítico II, componente catalítico III, un activador y un cocatalizador opcional, en donde:

10 el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno a base de hafnio o circonio sin puente y/o un compuesto de metaloceno dinuclear a base de circonio y/o hafnio sin puentes.

15 el componente catalítico II comprende un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo fluorenilo y sin ningún grupo arilo en el grupo de puente y

15 el componente catalítico III comprende un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente.

2. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición catalítica comprende:

20 un compuesto de metaloceno a base de circonio sin puentes que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo indenilo y un ciclopentadienilo;

25 un compuesto de metaloceno a base de circonio con puentes con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y sin ningún grupo arilo en el grupo de puente;

un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo, y un grupo fenilo en el grupo de puente;

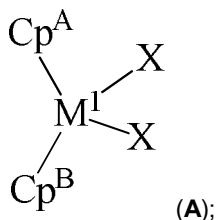
30 un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones y

un compuesto de organoaluminio.

35 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de estos.

40 4. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el soporte activador comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfada, sílice-titanía fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada o cualquier combinación de estos.

45 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno sin puentes de fórmula (A):



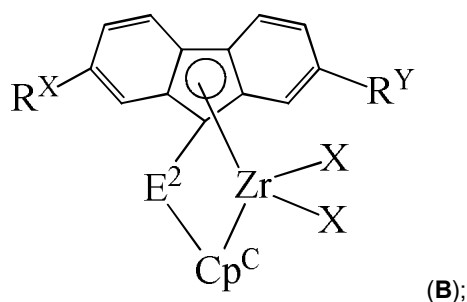
en donde:

50 M^{I} es Zr o Hf;

Cp^{A} y Cp^{B} son independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo sustituido o no sustituido y

55 cada X es independientemente un ligando monoaniónico.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el componente catalítico II comprende un compuesto de metaloceno con puentes de fórmula (B):



en donde:

5 Cp^C es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido;

cada X es independientemente un ligando monoaniónico;

10 R^X y R^Y son independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆ y

E² es un grupo de puente seleccionado de:

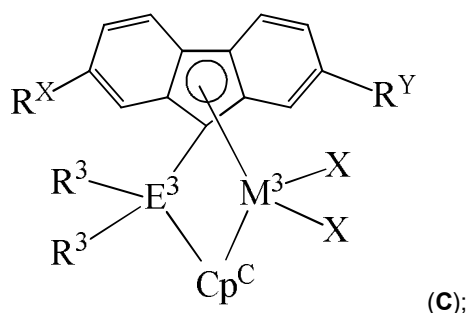
15 un grupo de puente que tiene la fórmula >E^AR^AR^B, en donde E^A es C, Si o Ge, y R^A y R^B son independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈,

un grupo de puente que tiene la fórmula —CR^CR^D—CR^ER^F—, en donde R^C, R^D, R^E y R^F son independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ o

20 un grupo de puente que tiene la fórmula —SiR^GR^H—E⁵R^IR^J—, en donde E⁵ es C o Si, y R^G, R^H, R^I y R^J son independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈,

en donde R^A, R^B, R^C, R^D, R^E, R^F, R^G, R^H, R^I y R^J no son grupos arilo.

25 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el componente catalítico III comprende un compuesto de metaloceno con puentes de fórmula (C):



30 en donde:

M³ es Zr o Hf;

35 Cp^C es un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido;

cada X es independientemente un ligando monoaniónico;

40 R^X y R^Y son independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆;

E³ es C, Si o Ge y

cada R³ es independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈, en donde al menos un R³ es un grupo arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

45 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el activador comprende un compuesto de aluminoxano, un

compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de estos.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el activador comprende un soporte activador, comprendiendo el soporte activador un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el cocatalizador comprende un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organocinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de estos.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de lote, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor a presión elevada, reactor tubular, reactor autoclave o una combinación de estos.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el monómero olefínico comprende etileno y el comonómero olefínico comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o una mezcla de estos.

13. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero olefínico tiene:

un índice de fusión medido según ASTM D1238 en un intervalo de 0,005 g/10 min a 10 g/10 min;

una relación de IFAC/IF medida según ASTM D1238 en un intervalo de 50 a 500;

una densidad medida según ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C en un intervalo de 0,915 g/cm³ a 0,965 g/cm³;

una distribución de peso molecular no bimodal y

una relación de Mp/Mn medida por GPC según el método descrito en la descripción en un intervalo de 10 a

14. Una composición catalítica que comprende:

componente catalítico I que comprende un compuesto de metalloceno a base de hafnio o circonio sin puente y/o un compuesto de metalloceno dinuclear a base de circonio y/o hafnio sin puentes;

componente catalítico II que comprende un compuesto de metalloceno a base de circonio con puentes con un grupo fluorenilo y sin ningún grupo arilo en el grupo de puente;

el componente catalítico III que comprende un compuesto de metalloceno a base de circonio o hafnio con puentes con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente;

un activador y

opcionalmente, un cocatalizador.

15. La composición de la reivindicación 14, en donde:

un porcentaje en peso de componente catalítico I está en un intervalo de 20 % a 50 %;

un porcentaje en peso de componente catalítico II está en un intervalo de 5 % a 30 % y

un porcentaje en peso de componente catalítico III está en un intervalo de 20 % a 50 %; en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de los componentes catalíticos I, II y III.

FIG. 1

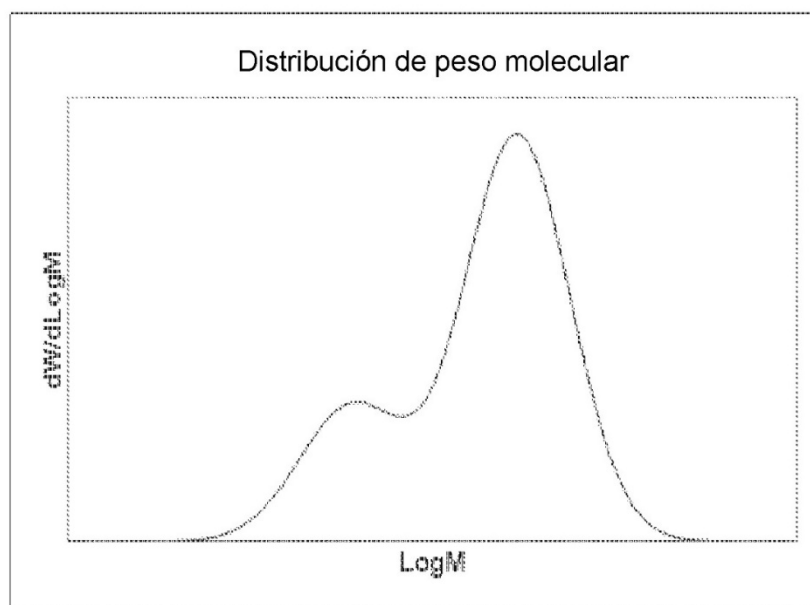


FIG. 2

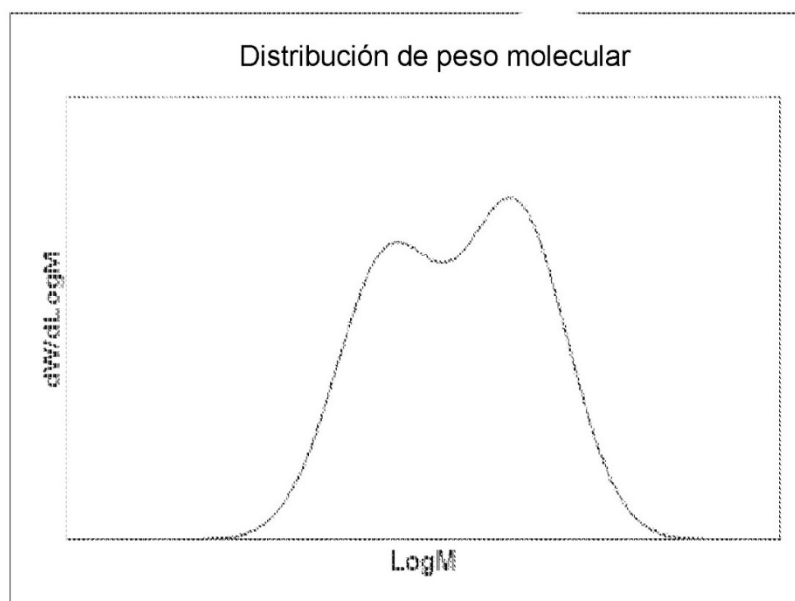


FIG. 3

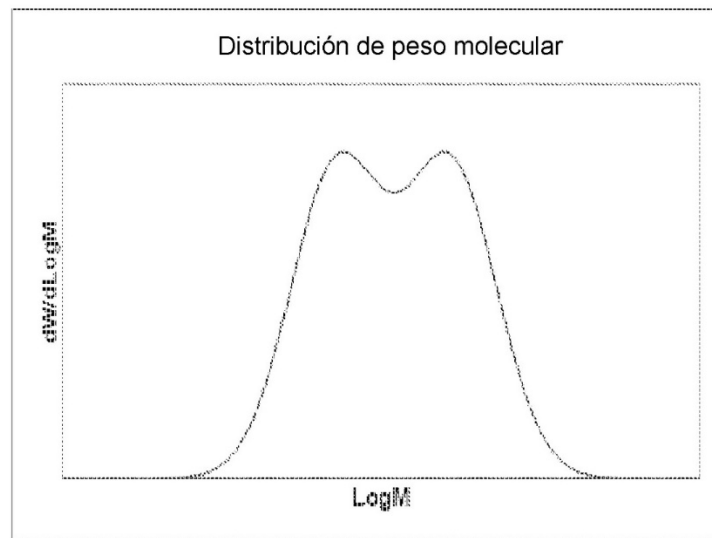


FIG. 4

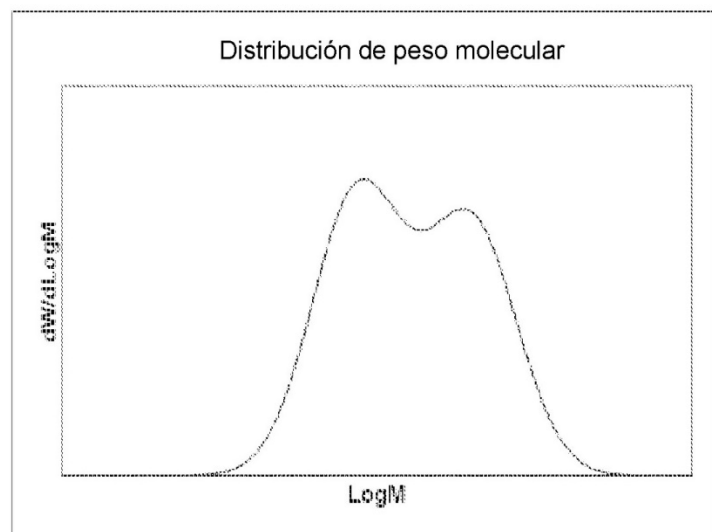


FIG. 5

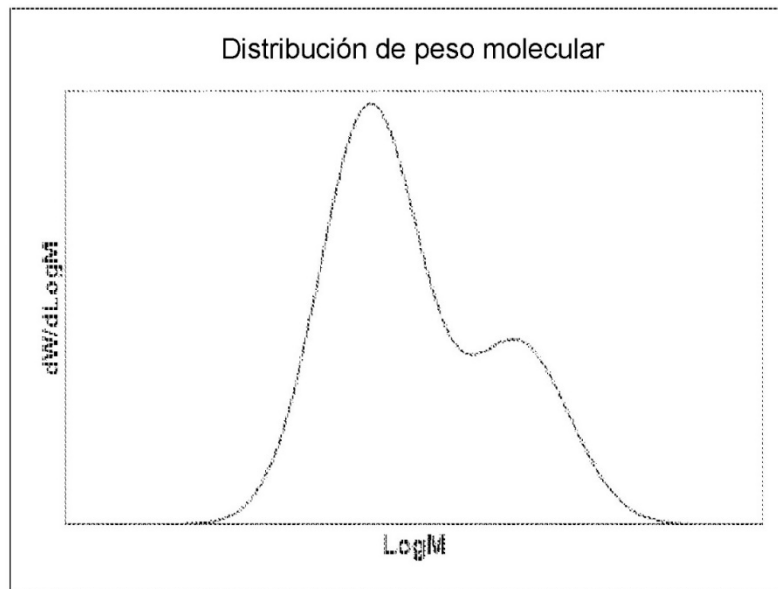


FIG. 6

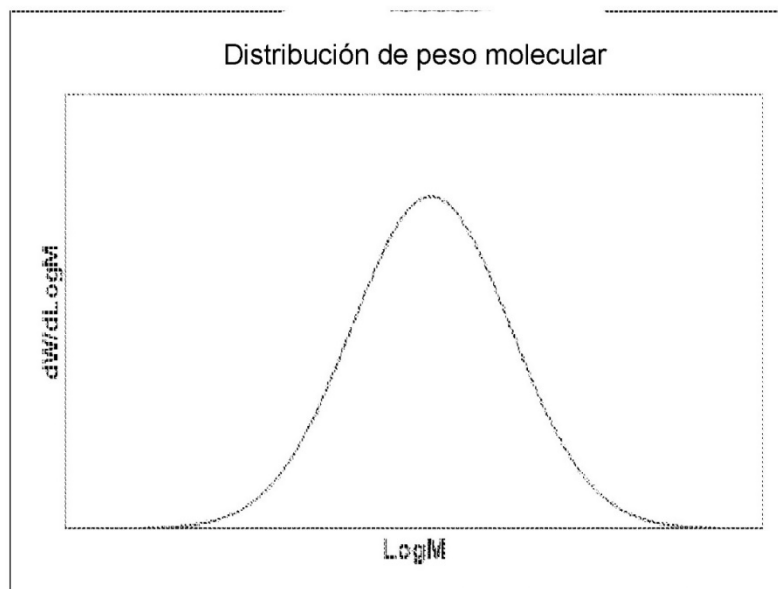


FIG. 7

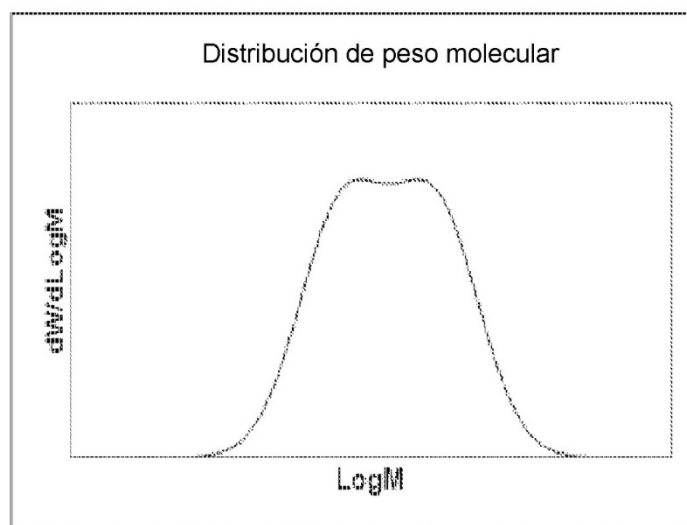


FIG. 8

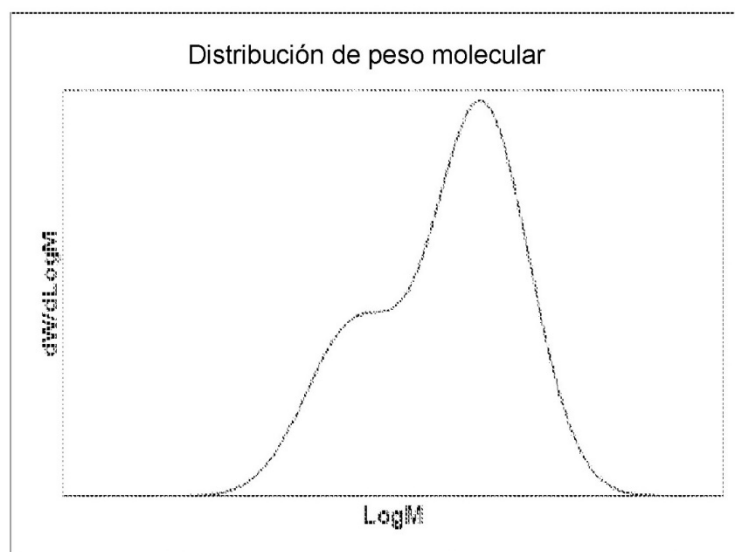


FIG. 9

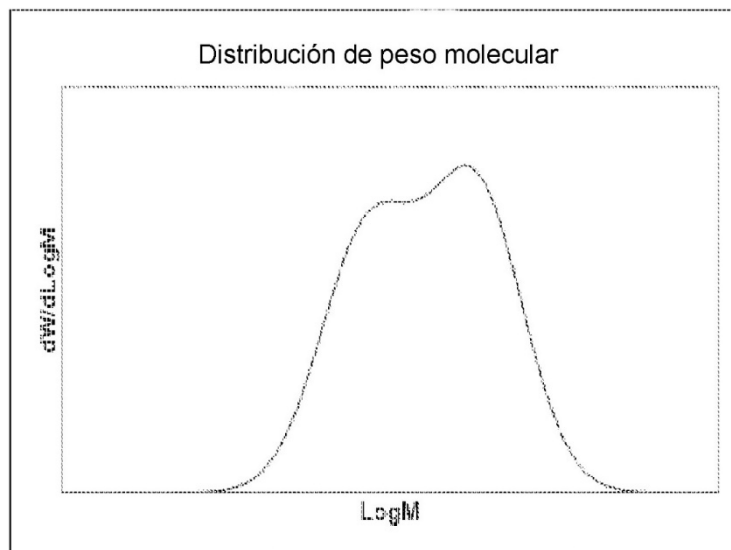


FIG. 10

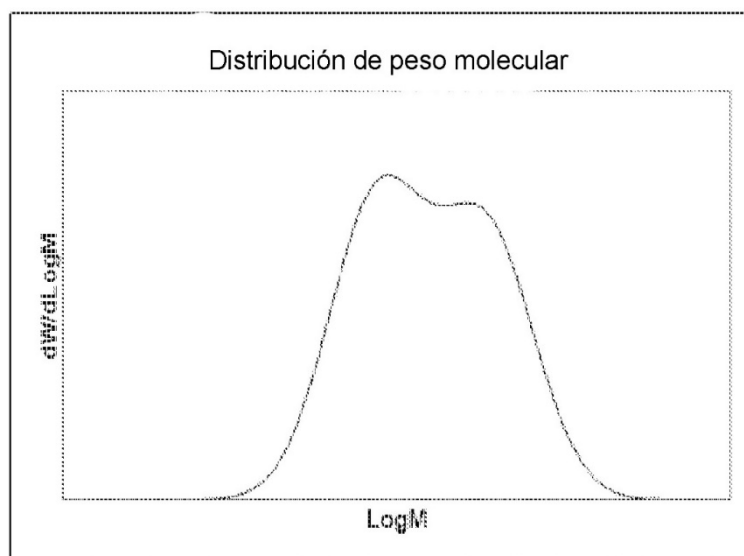


FIG. 11

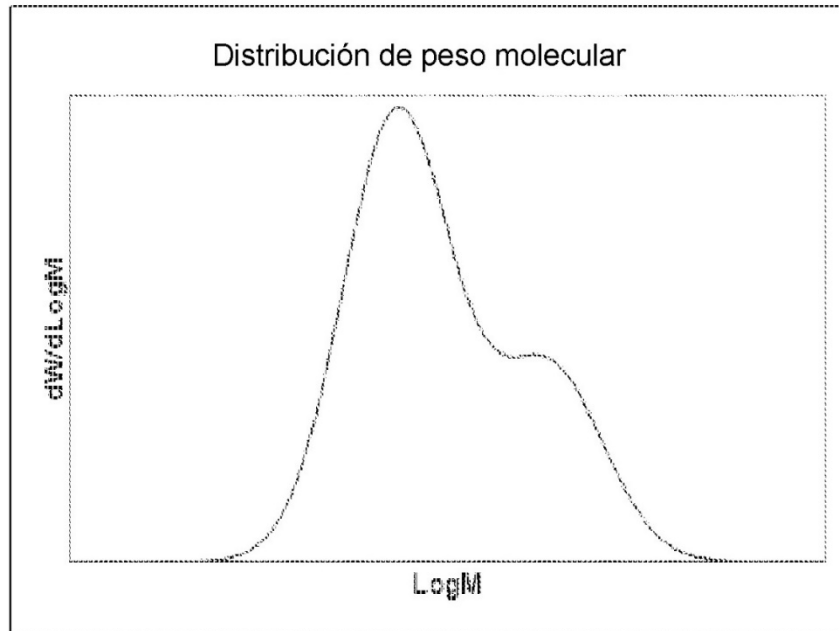


FIG. 12

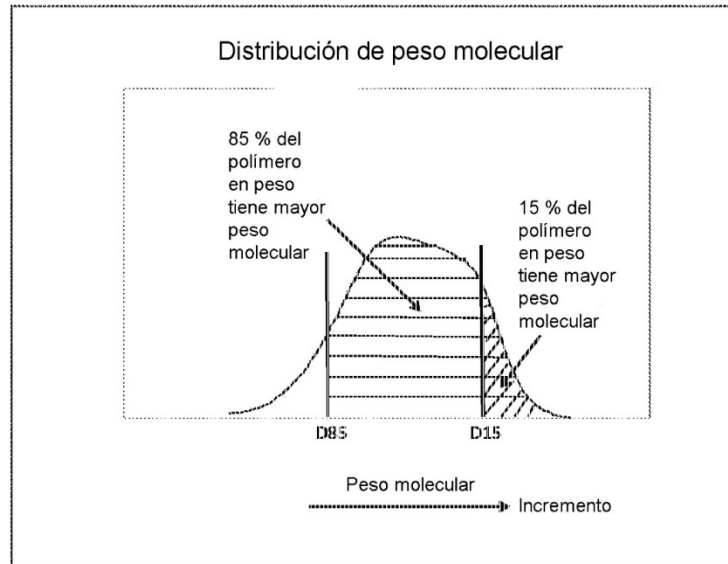


FIG. 13

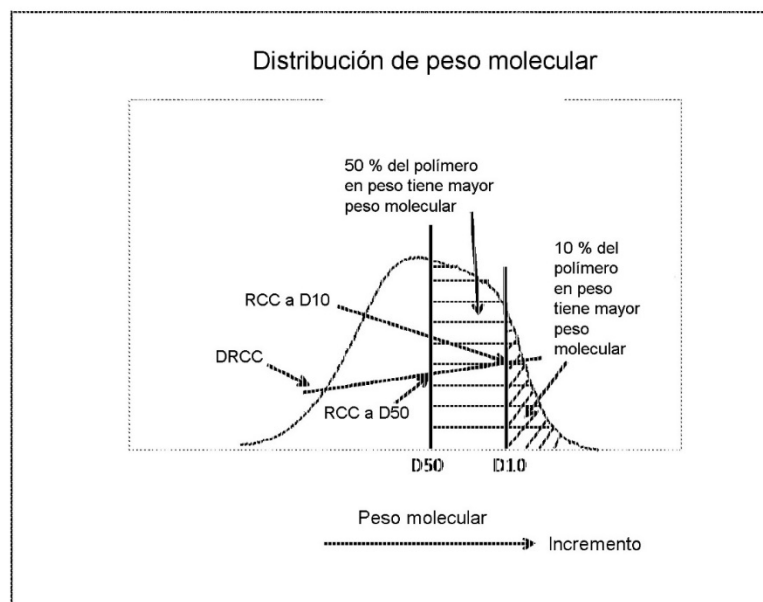
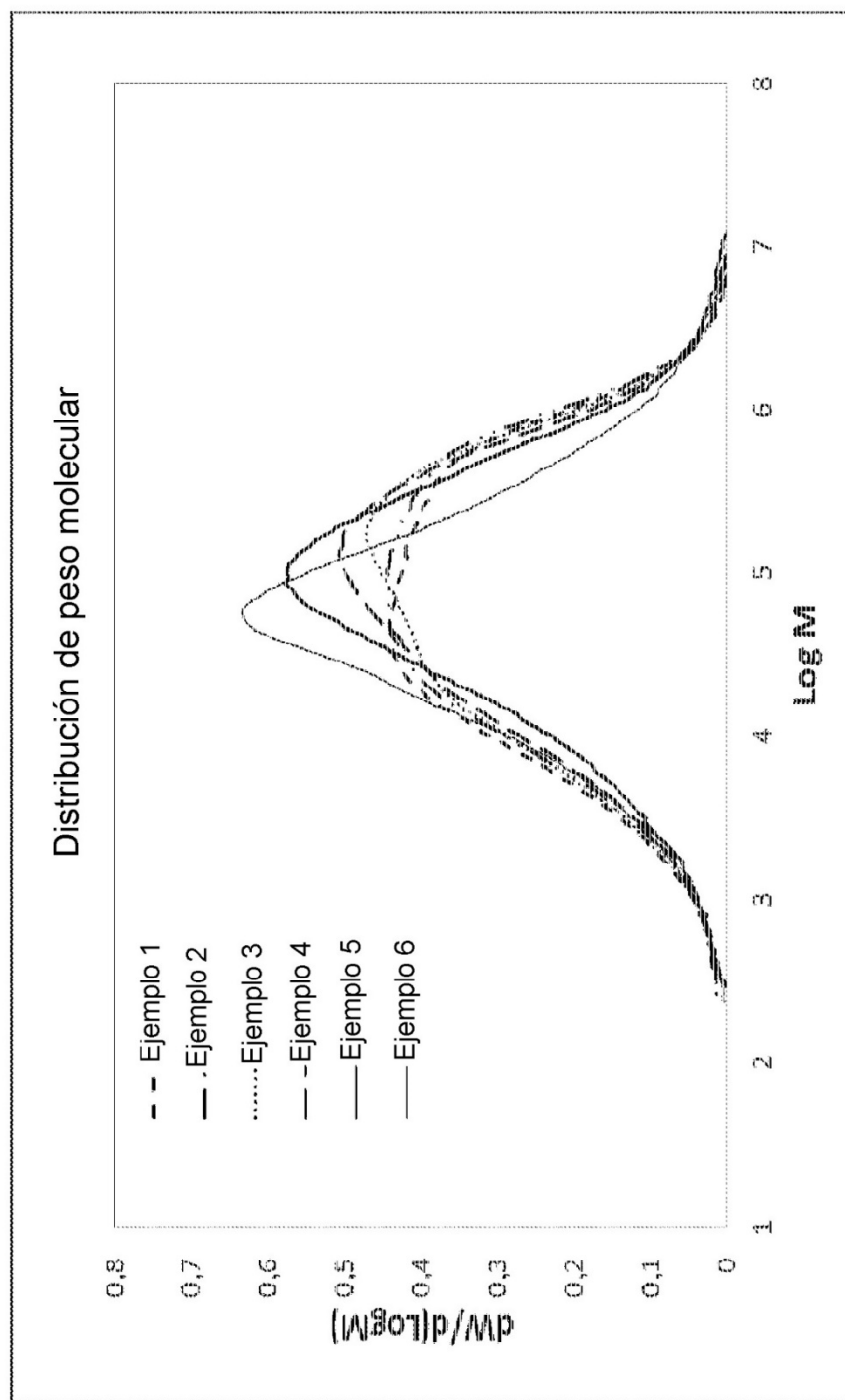
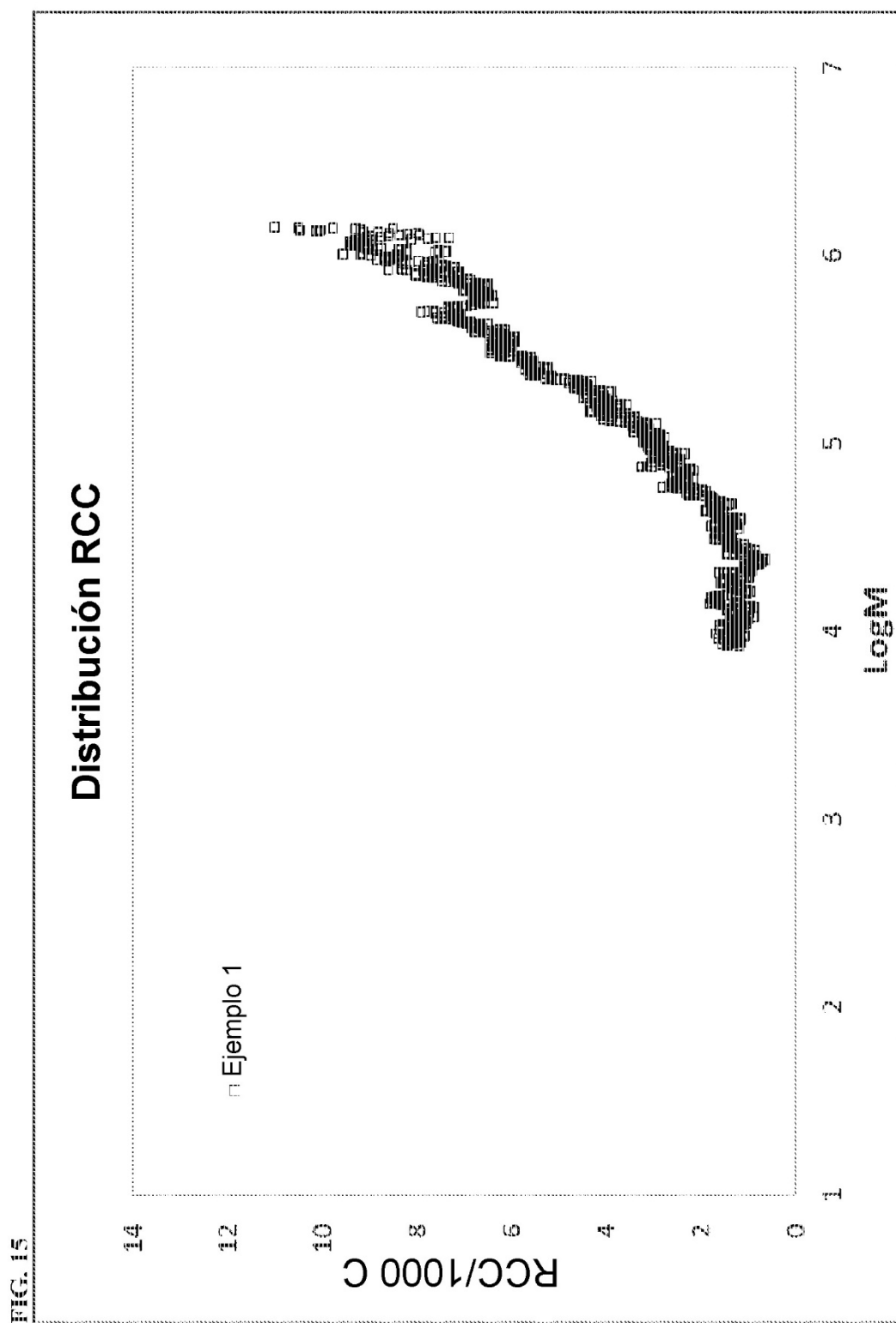


FIG. 14





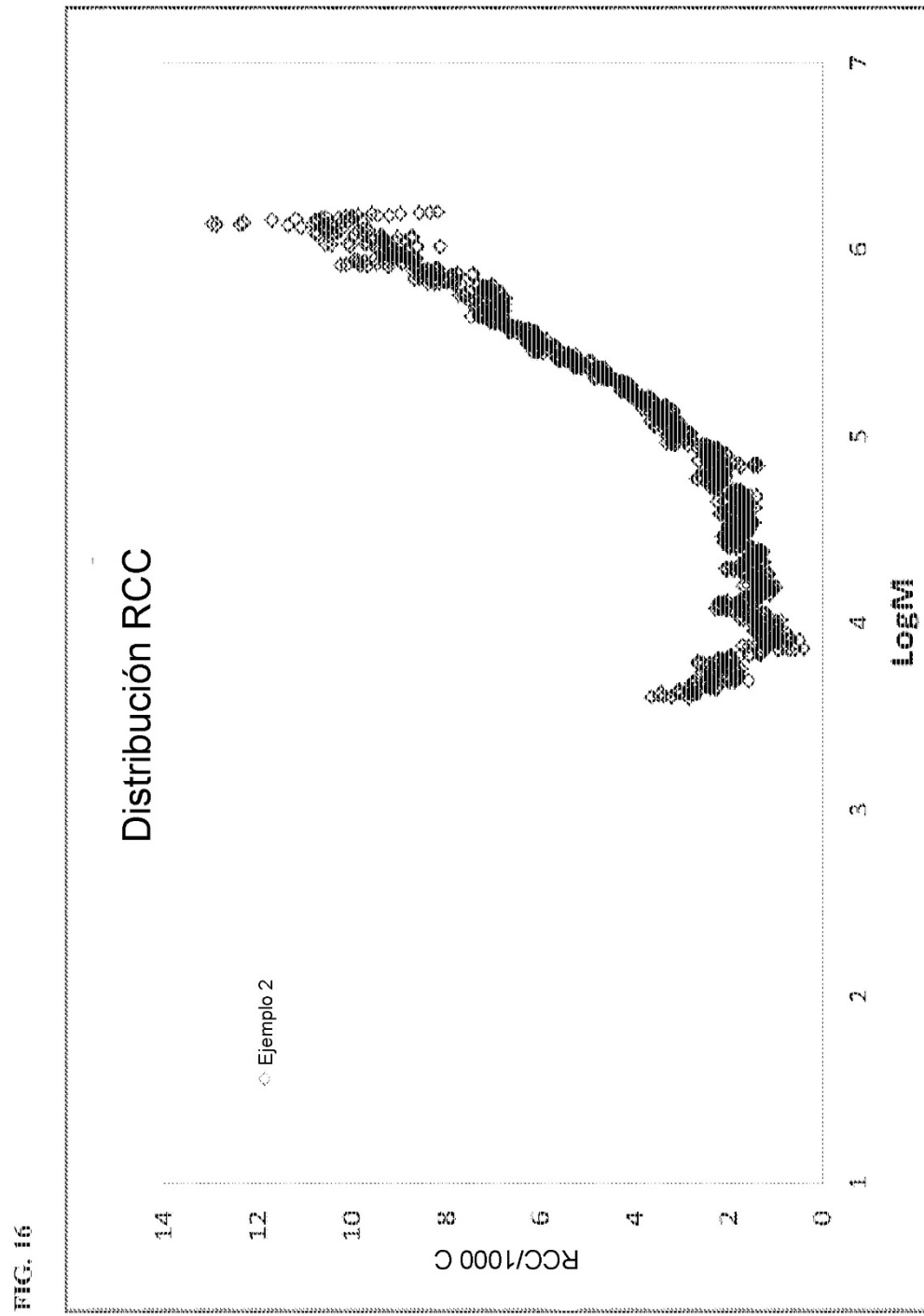


FIG. 17

