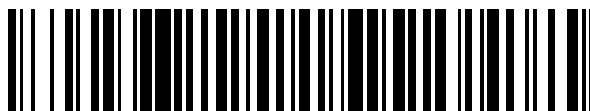


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 280**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2012 PCT/US2012/063704**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13070602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2012 E 12784856 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2776476**

54 Título: **Métodos para producir poliolefinas con sistemas catalíticos**

30 Prioridad:

**08.11.2011 US 201161557360 P**

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

**31.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SUN, LIXIN;  
RIX, FRANCIS, C.;  
KAO, SUN-CHUEH;  
KHOKHANI, PAUL, A. y  
CAO, PHUONG, A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 729 280 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

Métodos para producir poliolefinas con sistemas catalíticos

**Antecedentes**

5 Se ha usado un número de composiciones catalíticas que contienen catalizadores de sitio único para preparar poliolefinas, que producen copolímeros relativamente homogéneos. En contraste con las composiciones catalíticas de Ziegler-Natta multi-sitios tradicionales, los catalizadores de sitio único, tales como los catalizadores de metaloceno, son compuestos catalíticos que contienen sitios de polimerización uniforme.

10 Para conseguir actividades de polimerización aceptables y comercialmente viables con compuestos catalíticos de metaloceno, una gran cantidad de activador tal como metilaluminoxano ("MAO"), se necesita normalmente. Desafortunadamente, dichos activadores son caros y la cantidad de activador necesario para producir un catalizador activo para la polimerización ha sido un impedimento sustancial a la comercialización de catalizadores de metaloceno para la producción de poliolefinas. Por lo tanto, hay una necesidad de catalizadores que tengan actividad y productividad mejorada, y por consiguiente necesiten menos activador.

15 Los sistemas catalíticos mixtos incluyen frecuentemente al menos un compuesto catalítico de metaloceno para producir poliolefinas bimodales. La producción de poliolefinas bimodales usando un sistema catalítico mixto que incluye al menos un compuesto catalítico de metaloceno a menudo necesita una gran cantidad de activador y/o una gran cantidad del compuesto catalítico de metaloceno para producir cantidades comerciales de poliolefinas bimodales. Hay una necesidad, por lo tanto, de métodos mejorados para producir poliolefinas bimodales con sistemas catalíticos mixtos.

**Compendio**

20 Se describen en la presente memoria métodos para producir poliolefinas con sistemas catalíticos que comprenden un compuesto catalítico de metaloceno que comprenden al menos un grupo saliente seleccionado de un halo-fenoxi y un halo-alcoxi. El método puede comprender poner en contacto una o más olefinas con un sistema catalítico en un reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir una poliolefina, en el que el sistema catalítico  
25 comprende un primer compuesto catalítico de metaloceno que comprende un primer átomo de metal de transición, dos ligandos ciclopentadienilo unidos al primer átomo de metal de transición, y dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición, en el que al menos un grupo saliente se selecciona del grupo que consiste en un halo-fenoxi y un halo-alcoxi; en el que el primer compuesto catalítico de metaloceno tiene una productividad catalítica que es al menos 20% mayor que un compuesto catalítico de metaloceno comparativo usado para producir la misma  
30 poliolefina, en el que el compuesto catalítico de metaloceno comparativo es el mismo que el primer compuesto catalítico de metaloceno pero no tiene un grupo saliente que es un halo-fenoxi o un halo-alcoxi y en vez de eso tiene grupos salientes metilo.

35 El sistema catalítico puede comprender además al menos uno de un compuesto catalítico no metaloceno y un segundo compuesto de metaloceno. En algunas realizaciones el sistema catalítico puede comprender el primer compuesto catalítico de metaloceno y un compuesto catalítico no metaloceno que se combinan de forma externa al reactor de polimerización para formar un primer catalizador de metaloceno/no metaloceno que se introduce al reactor; y puede además comprender un segundo compuesto catalítico de metaloceno que se introduce al reactor de forma separada del primer compuesto catalítico de metaloceno/no metaloceno. En algunas realizaciones el sistema  
40 catalítico puede comprender un compuesto catalítico de metaloceno y un segundo compuesto catalítico de metaloceno que se combinan de forma externa al reactor de polimerización para formar un segundo compuesto de catalizador de metaloceno/no metaloceno que se introduce al reactor de forma separada del primer compuesto catalítico de metaloceno. En algunas realizaciones el sistema catalítico puede comprender el primer compuesto catalítico de metaloceno y un segundo compuesto catalítico de metaloceno, donde el primer y segundo compuestos catalíticos de metaloceno pueden introducirse al reactor juntos o independientemente el uno del otro.

**Descripción detallada**

45 Se describen en la presente memoria compuestos catalíticos de metaloceno que comprenden un átomo de metal de transición, al menos dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición, en el que al menos un grupo saliente se selecciona de halo-fenoxi y halo-alcoxi. Se ha descubierto que los compuestos catalíticos de metaloceno que tienen al menos un grupo saliente halo-fenoxi o halo-alcoxi muestran un aumento sustancial en la  
50 productividad catalítica en comparación con un compuesto catalítico de metaloceno comparativo, donde el compuesto catalítico de metaloceno comparativo es el mismo que el compuesto catalítico de halo-fenoxi o halo-alcoxi metaloceno excepto que los grupos salientes no son un halo-fenoxi o un halo-alcoxi sino que comprenden más bien grupos metilo.

55 El compuesto catalítico de halo-fenoxi o halo-alcoxi metaloceno puede usarse como parte de un sistema catalítico mixto para producir unas poliolefinas bimodales. Por consiguiente, una o más poliolefinas bimodales pueden producirse polimerizando una o más olefinas con el sistema catalítico mixto en un reactor de polimerización. El término "bimodal" se refiere a un polímero o composición polimérica, p.ej., polietileno, que tiene una "distribución en

5 peso molecular bimodal". Una composición "bimodal" puede incluir un componente de polietileno con al menos un componente de peso molecular mayor identificable y un componente de polietileno con al menos un componente de peso molecular menor identificable, p.ej., dos picos distintos en una curva SEC. Un material con más de dos picos de distribución de peso molecular diferentes se considerará "bimodal" como se usa el término aunque el material puede también denominarse como una composición "multimodal", p.ej., una composición trimodal o incluso tetramodal.

10 En algunas realizaciones, el sistema catalítico mixto puede incluir, aunque no está limitado a, un primer compuesto catalítico de metaloceno y un compuesto catalítico no metaloceno. Como se usa en la presente memoria, los términos "metaloceno", "catalizador de metaloceno" y "compuesto catalítico de metaloceno" se usan de forma intercambiable y se refieren a un compuesto que tiene un primer átomo de metal de transición, dos ligandos ciclopentadienilo que no están en puente o están en puente el uno con el otro y están unidos al primer átomo de metal de transición, y al menos dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición. Como se describe en más detalle a continuación, al menos un grupo saliente en el primer metaloceno puede ser un halo-fenoxi o un halo-alcoxi. Como se usa en la presente memoria, los términos "no metaloceno", "catalizador no metaloceno" y "compuesto catalítico no metaloceno" se usan de forma intercambiable y se refieren a un compuesto catalítico que tiene un segundo átomo de metal de transición y un ligando que incluye al menos un átomo del grupo 14, 15 o 16, donde el átomo del grupo 14, 15 o 16 está unido al segundo átomo de metal de transición.

20 El primer compuesto catalítico de metaloceno y/o el compuesto catalítico no metaloceno pueden mezclarse, juntarse o combinarse de otra forma con un primer activador y un segundo activador, respectivamente. El primer y segundo activadores pueden ser iguales o diferentes. El primer compuesto catalítico de metaloceno y/o el compuesto catalítico no metaloceno puede estar soportado o no soportado en un primer soporte y un segundo soporte, respectivamente. El primer y segundo soportes pueden ser iguales o diferentes. Los activadores y soportes adecuados se tratarán y describirán adicionalmente a continuación.

25 En algunas realizaciones, el sistema catalítico mixto puede incluir, aunque no está limitado a, un primer compuesto catalítico de metaloceno y un segundo compuesto catalítico de metaloceno. En dichas realizaciones, el primer compuesto catalítico de metaloceno es como se describe a continuación, y comprende al menos un grupo saliente seleccionado de un halo-fenoxi o un halo-alcoxi. El segundo compuesto catalítico de metaloceno es diferente del primer compuesto de metaloceno y no comprende un grupo saliente halo-fenoxi o halo-alcoxi.

30 Se ha descubierto que el primer compuesto catalítico de metaloceno que tiene al menos un grupo saliente halo-fenoxi o halo-alcoxi muestra un aumento sustancial en la productividad catalítica en comparación con un compuesto catalítico de metaloceno comparativo, donde el compuesto catalítico de metaloceno comparativo es el mismo que el primer metaloceno excepto que los grupos salientes no son un halo-fenoxi o un halo-alcoxi. Por ejemplo, los grupos salientes del catalizador de metaloceno comparativo pueden ser un halógeno, p. ej., Cl o un alquilo, p.ej. metilo, en vez de un halo-fenoxi o halo-alcoxi. El primer compuesto catalítico de metaloceno que tiene al menos un grupo saliente halo-fenoxi o halo-alcoxi puede tener una productividad catalítica de aproximadamente 20%, aproximadamente 40%, aproximadamente 60%, aproximadamente 80%, aproximadamente 100%, aproximadamente 120%, aproximadamente 140%, aproximadamente 160%, aproximadamente 180%, aproximadamente 200%, aproximadamente 220%, aproximadamente 240%, aproximadamente 260%, aproximadamente 280%, aproximadamente 300% o más, mayor que un catalizador de metaloceno comparativo que comprende grupos salientes metilo. En algunas realizaciones, el aumento en la productividad del catalizador del primer compuesto catalítico de metaloceno que tiene al menos un grupo saliente halo-fenoxi o halo-alcoxi en comparación con el metaloceno comparativo que comprende grupos saliente metilo puede mostrar un aumento en la productividad catalítica que oscila de un mínimo de aproximadamente 20%, aproximadamente 30%, aproximadamente 50%, aproximadamente 70% o aproximadamente 90%, a un máximo de aproximadamente 190%, aproximadamente 210%, aproximadamente 230%, aproximadamente 250%, aproximadamente 270% o aproximadamente 290%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Como tal, un sistema catalítico mixto que contiene el primer compuesto catalítico de metaloceno y un compuesto catalítico no metaloceno puede mostrar productividad catalítica aumentada en comparación con un sistema catalítico mixto comparativo que contiene el mismo compuesto catalítico no metaloceno y el compuesto catalítico de metaloceno comparativo que no tiene al menos un grupo saliente que es un halo-fenoxi o un halo-alcoxi.

55 El primer compuesto catalítico de metaloceno puede tener una productividad catalítica de al menos 20.000, al menos 40.000, al menos 60.000, al menos 100.000, al menos 150.000 o al menos 200.000 gramos de polímero por milimol ("mmol") del primer compuesto catalítico de metaloceno. En otro ejemplo, el primer compuesto catalítico de metaloceno puede tener una productividad catalítica que oscila de un mínimo de aproximadamente 20.000, aproximadamente 30.000, aproximadamente 50.000, aproximadamente 70.000 o aproximadamente 90.000, a un máximo de aproximadamente 175.000, aproximadamente 250.000, aproximadamente 400.000, aproximadamente 550.000, aproximadamente 700.000 o aproximadamente 800.000 gramos de polímero por mmol del primer compuesto catalítico de metaloceno, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier productividad inferior y cualquier productividad superior. El primer compuesto catalítico de metaloceno puede tener una productividad catalítica de al menos 40.000 gramos de polímero por mmol del primer compuesto catalítico de metaloceno, o al menos 60.000 gramos de polímero por mmol del primer compuesto catalítico de metaloceno, o al menos 100.000 gramos de polímero por mmol del primer compuesto catalítico de metaloceno, o al menos 200.000

gramos de polímero por mmol del primer compuesto catalítico de metaloceno, cualquiera de los cuales puede ser al menos 20% mayor, al menos 40% mayor, al menos 60% mayor, al menos 80% mayor, al menos 100% mayor, al menos 120% mayor, al menos 140% mayor, al menos 160% mayor, al menos 180% mayor, al menos 200% mayor, al menos 220% mayor, o al menos 240% mayor que el compuesto catalítico de metaloceno comparativo, donde el compuesto catalítico de metaloceno comparativo es el mismo excepto que los grupos salientes del compuesto catalítico de metaloceno comparativo son metilo en vez de halo-fenoxi o halo-alcoxi.

#### Proceso de polimerización

El compuesto catalítico de metaloceno que tiene al menos un grupo saliente halo-fenoxi o halo-alcoxi puede usarse para polimerizar una o más olefinas para producir uno o más productos poliolefinicos. Un sistema catalítico mixto que comprende un primer compuesto catalítico de metaloceno que tiene al menos un grupo saliente halo-fenoxi o halo-alcoxi puede usarse para polimerizar una o más olefinas para producir una o más poliolefinas bimodales o productos poliolefinicos bimodales. Cualquier proceso de polimerización que incluye, aunque no está limitado a, procesos a alta presión, en disolución, lechada y/o fase gaseosa, puede usarse. Preferiblemente, un proceso en fase gaseosa continuo que utiliza un reactor de lecho fluidizado se usa para polimerizar etileno y/o propileno y/o uno o más comonómeros opcionales para proporcionar un polietileno o polietileno bimodal.

Cuando se usa un sistema catalítico mixto, el primer compuesto catalítico de metaloceno y el compuesto catalítico no metaloceno (o segundo compuesto de metaloceno) pueden combinarse el uno con el otro de forma externa al reactor de polimerización o en el reactor de polimerización. Por ejemplo, el compuesto catalítico de metaloceno primero y no metaloceno (o segundo compuesto de metaloceno) pueden combinarse el uno con el otro para producir el sistema catalítico mixto y el sistema catalítico mixto puede introducirse al reactor de polimerización. De forma alternativa, el primer metaloceno y el compuesto catalítico no metaloceno (o segundo metaloceno) pueden introducirse independientemente o separadamente al reactor de polimerización para producir el sistema catalítico mixto en el reactor de polimerización. En algunas realizaciones, el no metaloceno (o segundo metaloceno) puede introducirse a un primer reactor de polimerización y el primer metaloceno puede introducirse a un segundo reactor de polimerización conectado en serie al primer reactor de polimerización o viceversa. Como tal, el no metaloceno (o segundo metaloceno) puede producir una primera poliolefina y el metaloceno puede polimerizar una segunda poliolefina y las poliolefinas primera y segunda pueden combinarse en el segundo reactor para producir la poliolefina bimodal.

El compuesto catalítico primer metaloceno y no metaloceno (o segundo metaloceno) pueden combinarse el uno con el otro en cualquier relación o cantidad deseada. El compuesto catalítico primer metaloceno y no metaloceno (o segundo metaloceno) pueden usarse para polimerizar la una o más olefinas independientes la una de la otra en cualquier relación o cantidad deseada.

Por ejemplo, una relación molar del compuesto catalítico no metaloceno a compuesto catalítico de metaloceno (moles de no metaloceno divididos por moles del primer metaloceno) puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 0,05, aproximadamente 0,1, aproximadamente 0,2, aproximadamente 0,3, aproximadamente 0,5, aproximadamente 0,7 o aproximadamente 1 a un máximo de aproximadamente 3, aproximadamente 5, aproximadamente 7, aproximadamente 9, aproximadamente 11, aproximadamente 13, aproximadamente 16, aproximadamente 18 o aproximadamente 20, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. En otro ejemplo, la relación molar del compuesto catalítico no metaloceno al primer compuesto catalítico de metaloceno puede oscilar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, o aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5, o aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2.

El sistema catalítico mixto puede tener una relación molar de compuesto catalítico no metaloceno a primer compuesto catalítico de metaloceno que es mayor que el de un sistema catalítico mixto comparativo para producir la misma poliolefina, donde el sistema catalítico mixto comparativo es el mismo que el sistema catalítico mixto excepto que los grupos salientes del metaloceno en el sistema catalítico comparativo no son un halo-fenoxi o un halo-alcoxi sino en vez de eso son metilo. Por ejemplo, la relación molar de compuesto catalítico no metaloceno a primer compuesto catalítico de metaloceno del sistema catalítico mixto puede ser aproximadamente 10%, aproximadamente 20%, aproximadamente 30%, aproximadamente 40%, aproximadamente 50%, aproximadamente 60%, aproximadamente 70%, aproximadamente 80%, aproximadamente 90% o aproximadamente 100% mayor que la relación molar de compuesto catalítico no metaloceno a compuesto catalítico de metaloceno del sistema catalítico mixto comparativo. En otro ejemplo, la relación molar de compuesto catalítico no metaloceno a primer compuesto catalítico de metaloceno del sistema catalítico mixto puede ser aproximadamente 10% a aproximadamente 20%, o aproximadamente 40% a aproximadamente 60%, o aproximadamente 80% a aproximadamente 100% mayor que la relación molar de compuesto catalítico no metaloceno a compuesto catalítico de metaloceno del sistema catalítico mixto comparativo. En un ejemplo más particular, si la relación molar de compuesto catalítico no metaloceno a primer compuesto catalítico de metaloceno del sistema catalítico mixto es aproximadamente 0,67, dicha relación molar puede ser al menos aproximadamente 20% mayor que la relación molar de compuesto catalítico no metaloceno a compuesto catalítico de metaloceno del sistema catalítico mixto comparativo.

En algunas realizaciones, el sistema catalítico mixto puede comprender al menos tres compuestos catalíticos. Por ejemplo, el no metaloceno puede mezclarse, juntarse o combinarse de otra forma con otro o "segundo" compuesto

5 catalítico de metalloceno para proporcionar una mezcla catalítica de no metalloceno/segundo metalloceno, donde el segundo metalloceno puede ser igual o diferente del primer metalloceno. Por ejemplo, el segundo metalloceno puede tener grupos salientes distintos de un halo-fenoxi y halo-alcoxi. La mezcla catalítica de no metalloceno/segundo metalloceno puede combinarse con el primer compuesto catalítico de metalloceno de forma externa al reactor de polimerización para proporcionar el sistema catalítico mixto. La mezcla catalítica de no metalloceno/segundo metalloceno y el primer metalloceno pueden introducirse separadamente o independientemente al reactor de polimerización para proporcionar el sistema catalítico mixto en el reactor de polimerización.

10 Si el compuesto catalítico no metalloceno se combina con un segundo compuesto catalítico de metalloceno, la relación molar del compuesto catalítico no metalloceno al segundo compuesto catalítico de metalloceno puede variar ampliamente. Por ejemplo, el compuesto catalítico no metalloceno puede combinarse con el segundo compuesto catalítico de metalloceno a una relación molar (moles de no metalloceno divididos por moles del segundo metalloceno) que oscila de un mínimo de aproximadamente 1, aproximadamente 1,5 o aproximadamente 2, a un máximo de aproximadamente 3, aproximadamente 5, aproximadamente 10, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 50 o aproximadamente 100, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. En otro ejemplo, la relación molar del compuesto catalítico no metalloceno al segundo compuesto catalítico de metalloceno puede oscilar de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4,5, aproximadamente 2 a aproximadamente 4, o aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5.

20 La cantidad del primer compuesto catalítico de metalloceno respecto al compuesto catalítico no metalloceno y/o la cantidad del primer compuesto catalítico de metalloceno respecto a la mezcla catalítica de no metalloceno/segundo metalloceno puede mantenerse constante y/o puede variar el uno con respecto al otro. En otras palabras, el primer compuesto catalítico de metalloceno del sistema catalítico mixto puede utilizarse como un catalizador "suplementario" o "de ajuste" para producir el polietileno bimodal. La cantidad del primer compuesto catalítico de metalloceno puede controlarse durante la polimerización de la una o más olefinas para hacer, modificar, controlar o ajustar de otra forma una o más propiedades de la poliolefina bimodal. Por ejemplo, el ajuste de la cantidad del primer compuesto catalítico de metalloceno respecto al compuesto catalítico no metalloceno y/o la cantidad del primer compuesto catalítico de metalloceno respecto a la mezcla catalítica de no metalloceno/segundo metalloceno puede controlar una división de peso molecular, el peso molecular promedio, el índice de fusión, la relación de índice de fusión o cualquier combinación de los mismos, de la poliolefina bimodal. En otro ejemplo, el ajuste de la cantidad del primer compuesto catalítico de metalloceno respecto al compuesto catalítico no metalloceno y/o la cantidad del primer compuesto catalítico de metalloceno respecto a la mezcla catalítica de no metalloceno/segundo metalloceno puede controlar el índice de fusión de la poliolefina bimodal.

35 Un reactor de lecho fluidizado adecuado puede incluir una zona de reacción y una denominada zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción puede incluir un lecho de crecimiento de partículas de polímero, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas mediante un flujo continuo de monómero(s) gaseoso(s) y, opcionalmente un diluyente para eliminar calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación del calor de la corriente de gas circulante cuando se readmite a la zona de reacción. Una velocidad adecuada de flujo de gas puede determinarse fácilmente mediante un experimento sencillo. La reposición de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico bimodal particulado y el monómero asociado con él se retira del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor puede ajustarse para mantener una composición gaseosa esencialmente de estado estacionario en la zona de reacción. El gas que deja la zona de reacción puede pasarse a la zona de reducción de velocidad donde se eliminan las partículas arrastradas. Las partículas arrastradas más finas y el polvo pueden eliminarse en un ciclón y/o filtro de finos. El gas puede pasarse a través de un intercambiador de calor donde al menos una parte del calor de polimerización puede eliminarse, comprimirse en un compresor y después volver a la zona de reacción. Detalles del reactor y medios para operar el reactor adicionales se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; y 5.541.270; EP 0802202.

50 La temperatura del reactor del proceso en lecho fluido puede oscilar de aproximadamente 30°C o aproximadamente 40°C o aproximadamente 50°C a aproximadamente 90°C o aproximadamente 100°C o aproximadamente 110°C o aproximadamente 120°C o aproximadamente 150°C. En general, la temperatura del reactor puede operarse a la temperatura viable más alta teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico bimodal en el reactor. Independientemente del proceso usado para hacer las poliolefinas bimodales, la temperatura de polimerización o temperatura de reacción estaría por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" de las poliolefinas bimodales a formar. Por consiguiente, el límite de temperatura superior en algunas realizaciones es la temperatura de fusión de la poliolefina bimodal producida en el reactor.

60 También puede usarse gas hidrógeno en la polimerización de olefinas para modificar las propiedades finales de la poliolefina. Usando ciertos sistemas catalíticos, el aumento de las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede aumentar el índice de flujo (IF) de la poliolefina generada. El índice de flujo puede estar influido por tanto por la concentración de hidrógeno. Por ejemplo, una concentración de hidrógeno en el reactor puede ajustarse para controlar al menos uno de la densidad y el índice de fusión ( $I_2$ ) del polietileno bimodal. En otro ejemplo, al

menos un comonomero que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> pueden ponerse en contacto con el sistema catalítico mixto en el reactor de polimerización, y al menos uno de una concentración de la una o más alfa-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> y una concentración de hidrógeno en el reactor de polimerización pueden ajustarse para controlar al menos una de la densidad y el índice de fusión (I<sub>2</sub>) del polietileno.

- 5 La cantidad de hidrógeno en el proceso de polimerización puede expresarse como una relación en moles respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad suficiente para alcanzar el índice de flujo deseado de la poliolefina bimodal final. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) puede estar en un intervalo de más de 0,0001, o más de 0,0005, o más de 0,001, a menos de 10, o menos de 5, o menos de 3, o menos de 0,10, donde un intervalo deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en la presente memoria. Expresado de otra forma, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede oscilar hasta 5.000 ppm, o hasta 4.000 ppm, o hasta 3.000 ppm, y entre 50 ppm y 5.000 ppm, o entre 50 ppm y 2.000 ppm. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm a un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, aproximadamente 1.500 ppm, o aproximadamente 2.000 ppm, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. En aún otra realización, la relación de hidrógeno a monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) puede ser aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1.

La presión en el reactor de un proceso en fase gaseosa (o bien en una única etapa o dos o más etapas) puede variar de aproximadamente 690 kPa a aproximadamente 3.450 kPa, o estar en el intervalo de aproximadamente 1.380 kPa a aproximadamente 2.759 kPa, o estar en el intervalo de aproximadamente 1.724 kPa a aproximadamente 2.414 kPa.

- 25 El reactor en fase gaseosa puede ser capaz de producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora a aproximadamente 90.900 kg/h, o más de aproximadamente 455 kg/h, o más de aproximadamente 4.540 kg/h, o más de aproximadamente 11.300 kg/h, o más de aproximadamente 15.900 kg/h, o más de aproximadamente 22.700 kg/h, o de aproximadamente 29.000 kg/h a aproximadamente 45.500 kg/h.

- 30 También puede usarse un proceso de polimerización en lechada. Un proceso de polimerización en lechada usa generalmente presiones en el intervalo de aproximadamente 101 kPa a aproximadamente 5.070 kPa e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, y más particularmente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. En una polimerización en lechada, puede formarse una suspensión de polímero particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonomeros y a menudo hidrógeno junto con catalizador. La suspensión que incluye diluyente puede eliminarse de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado puede ser líquido bajo las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano el proceso debería operarse por encima de la temperatura y presión crítica del diluyente de reacción. En una realización, puede emplearse un medio de hexano, isopentano o isobutano.

- 45 En los procesos de polimerización tratados y descritos en la presente memoria, puede también desearse usar adicionalmente uno o más agentes de control estático o aditivos de continuidad para ayudar en la regulación de los niveles estáticos en el reactor. Como se usa en la presente memoria, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o conducir la carga estática (negativamente, positivamente o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y el (los) compuesto(s) catalítico(s) que se usa(n). Por ejemplo, el uso de agentes de control estático se describe en la Patente europea núm. 0229368 y las Patentes de EE.UU. núms. 4.803.251; 4.555.370; y 5.283.278.

- 50 En algunas realizaciones, pueden emplearse agentes de control estático tales como estearato de aluminio. El agente de control estático usado puede seleccionarse por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar de forma adversa o afectar sustancialmente a la productividad. Otros agentes de control estático adecuados pueden incluir además diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por Innospec, Inc., bajo el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

- 60 Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, además de los descritos en, por ejemplo, el documento WO 01/44322, enumerados bajo el encabezado Sal de metal carboxilato y que incluyen los compuestos químicos y composiciones enumeradas como agentes antiestáticos pueden emplearse o solos o en combinación como un agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (p.ej., una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la

familia de productos KEMAMINE® (disponible de Crompton Corporation) o ATMER® (disponible de ICI Americas Inc.).

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen aditivos de etilenimina, tal como polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



donde n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o híper-ramificadas (es decir, que forman estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas como polietilenimina(s) a partir de aquí). Aunque los polímeros lineales representados por la fórmula química  $\text{--[CH}_2\text{CH}_2\text{NH]--}$  pueden usarse como la polietilenimina, también pueden usarse los materiales que tienen ramas primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tenga ramas del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de BASF Corporation bajo el nombre comercial Lupasol.

Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto tipo amina etoxilada, p.ej., IRGASTAT AS-990, disponible de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto tipo amina etoxilada puede suspenderse en aceite mineral, p.ej., Hydroborite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto tipo amina etoxilada puede suspenderse en aceite mineral para tener una concentración de lechada total que oscila de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso o aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 40% en peso, o aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 30% en peso. Otros agentes de control estático y aditivos útiles se describen en la Publicación de solicitud de patente de EE.UU. núm. 2008/0045663.

El (los) aditivo(s) de continuidad o agente(s) de control estático puede(n) añadirse al reactor en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 ppm, en base al peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclado, más preferiblemente en una cantidad que oscila de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppm; más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 50 ppm en aún otras realizaciones.

El término "polietileno bimodal" se refiere a un polímero bimodal que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de etileno, preferiblemente al menos 70% en peso de unidades derivadas de etileno, más preferiblemente al menos 80% en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos 90% en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos 95% en peso de unidades derivadas de etileno o 100% en peso de unidades derivadas de etileno. El polietileno bimodal puede ser por consiguiente un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, que tiene una o más unidades monoméricas distintas.

El término "polipropileno bimodal" se refiere a un polímero bimodal que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de propileno, preferiblemente al menos 70% en peso de unidades derivadas de propileno, más preferiblemente al menos 80% en peso de unidades derivadas de propileno, o al menos 90% en peso de unidades derivadas de propileno, o al menos 95% en peso de unidades derivadas de propileno o 100% en peso de unidades derivadas de propileno. El propileno bimodal puede ser por consiguiente un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, que tiene una o más unidades monoméricas distintas.

El polietileno bimodal y/o polipropileno bimodal descrito en la presente memoria puede incluir, por ejemplo, al menos una o más olefinas(s) o "comonómero(s)" distintos. Comonómeros adecuados pueden ser olefinas que contengan de 3 a 16 átomos de carbono; o de 3 a 12 átomos de carbono; o de 4 a 10 átomos de carbono; o de 4 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros ilustrativos incluyen, aunque no están limitados a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares.

Los términos "componente de polietileno de alto peso molecular", "componente de alto peso molecular" y "CAPM" se refieren al componente de poliolefina en la composición bimodal que tiene un mayor peso molecular que el peso molecular de al menos otro componente de poliolefina en la misma composición. Cuando la composición incluye más de dos componentes, p.ej., una composición trimodal, entonces el componente de alto peso molecular se va a definir como el componente con el mayor peso molecular promedio en peso.

El componente de alto peso molecular puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 400.000 a aproximadamente 950.000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso (Mw) de un componente de polietileno de alto peso molecular puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 450.000, aproximadamente 500.000, aproximadamente 600.000, aproximadamente 650.000 o aproximadamente 700.000 a un máximo de aproximadamente 750.000, aproximadamente 820.000, aproximadamente 860.000, aproximadamente 875.000, aproximadamente 900.000 o aproximadamente 925.000, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior.

Los términos "componente de polietileno de bajo peso molecular", "componente de bajo peso molecular" y "CBPM" se refieren al componente de poliolefina en la composición que tiene un menor peso molecular que el peso

molecular de al menos otro componente de poliolefina en la misma composición. Cuando la composición incluye más de dos componentes, p.ej., una composición trimodal, entonces el componente de bajo peso molecular se va a definir como el componente con el menor peso molecular promedio en peso.

5 El componente de bajo peso molecular puede tener un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 100.000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de un componente de polietileno de bajo peso molecular puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 3.000, aproximadamente 5.000, aproximadamente 10.000, aproximadamente 15.000, aproximadamente 20.000 o aproximadamente 25.000 a un máximo de aproximadamente 30.000, aproximadamente 35.000, aproximadamente 40.000, aproximadamente 45.000, aproximadamente 55.000 o aproximadamente 65.000, con intervalos adecuados que comprenden la  
10 combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del componente de polietileno de bajo peso molecular puede oscilar de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 40.000, o aproximadamente 26.000 a aproximadamente 40.000, o aproximadamente 27.000 a aproximadamente 38.000, o aproximadamente 28.000 a aproximadamente 36.000, o aproximadamente 30.000 a aproximadamente 35.000.

15 Los términos "división" y "división de peso molecular" se refieren al porcentaje en peso (% en peso) del componente de polietileno de alto peso molecular en la composición bimodal. Por consiguiente, describe la cantidad relativa del componente de alto peso molecular frente al componente de bajo peso molecular en una composición de polietileno bimodal, que incluye cualquiera de las composiciones poliméricas descritas en la presente memoria. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente puede además representarse por el área de la curva de distribución de  
20 cada peso molecular que se ve después de la deconvolución de la curva de distribución de peso molecular total.

La división de la composición de polietileno bimodal puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 20% en peso o aproximadamente 30% en peso a un máximo de aproximadamente 40% en peso, aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 60% en peso o aproximadamente 70% en peso, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por  
25 ejemplo, la división de la composición de polietileno bimodal puede oscilar de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 60% en peso o de aproximadamente 32% en peso a aproximadamente 40% en peso.

El término "extensión" se refiere a la relación del peso molecular promedio en peso de la fracción o componente de alto peso molecular en peso, a veces denominado como  $PM_{APM}$ , al peso molecular promedio en peso de la fracción o componente de bajo peso molecular, a veces denominado como  $PM_{BPM}$ . La "extensión" puede por lo tanto expresarse también como la relación de  $PM_{APM}:PM_{BPM}$ . El peso molecular promedio en peso de cada componente puede obtenerse por deconvolución de una curva SEC total, es decir, una curva SEC de una composición entera como se trata a continuación.

La extensión de la composición de polietileno bimodal puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 15, aproximadamente 17, o aproximadamente 19, o aproximadamente 20, aproximadamente 21, aproximadamente 22,  
35 aproximadamente 23 o aproximadamente 24, a un máximo de aproximadamente 27, aproximadamente 28, aproximadamente 29, aproximadamente 30, aproximadamente 31, aproximadamente 32 o aproximadamente 35, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior.

Los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ), promedio en peso ( $M_w$ ), promedio en  $z$  ( $M_z$ ), y promedio en  $Z+1$  ( $M_{z+1}$ ) son términos que se refieren a los valores de peso molecular para la composición entera (p.ej., la composición mezclada), en oposición a la de cualquier componente individual, a menos que específicamente se mencione otra cosa. Los valores de peso molecular promedio en número, promedio en peso, promedio en  $z$  y promedio en  $z+1$  incluyen cualquier valor como se determina por cualquier método publicado. Un método preferido usa cualquier procedimiento de deconvolución publicado, p.ej., cualquier técnica publicada para elucidar cada información molecular de los componentes poliméricos individuales en un polímero bimodal. Una técnica particularmente preferida usa una deconvolución de Flory, que incluye aunque no está limitada a los procedimientos de Flory presentados en la Patente de EE.UU. núm. 6.534.604, que se incorpora por referencia en la presente memoria. Cualquier programa que incorpora los principios contenidos en la siguiente referencia es útil: P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Nueva York 1953. Cualquier programa informático capaz de ajustar una distribución de peso molecular experimental con múltiples distribuciones estadísticas de Flory o log-normal es útil. La distribución de Flory puede expresarse como sigue:

$$Y = A_0 \left( \frac{M}{M_n} \right)^2 e^{\left( -\frac{M}{M_n} \right)}$$

En esta ecuación,  $Y$  es la fracción de peso de polímero que corresponde a la especie molecular  $M$ ,  $M_n$  es el peso molecular promedio en número de la distribución, y  $A_0$  es la fracción en peso del sitio que genera la distribución. Puede verse que  $Y$  es proporcional a la distribución de peso molecular diferencial (DPMD) que es el cambio en la concentración con el cambio peso molecular logarítmico. El cromatograma SEC representa la DPMD. Cualquier programa informático que minimice el cuadrado de la diferencia entre las distribuciones experimental y calculada variando el  $A_0$  y  $M_n$  para cada distribución de Flory se prefiere. Se prefiere particularmente cualquier programa que



pueda manejar hasta 8 distribuciones de Flory. Un programa disponible comercialmente, denominado Excel Solver, ofrecido por Frontline Systems, Inc. en [www.solver.com](http://www.solver.com) puede usarse para realizar la minimización. Usando este programa, las limitaciones especiales pueden ponerse en las distribuciones de Flory individuales que permiten ajustar los cromatogramas de mezclas experimentales y distribuciones bimodales.

5 Las distribuciones bimodales pueden ajustarse en dos grupos individuales de cuatro distribuciones de Flory limitadas, para un total de ocho distribuciones. Un grupo limitado de cuatro se ajusta al componente de bajo peso molecular mientras que el otro grupo se ajusta al componente de alto peso molecular. Cada grupo limitado se caracteriza por  $A_0$  y  $M_n$  del componente de menor peso molecular en el grupo y las relaciones de  $A_0(n)/A_0(1)$  y  $M_n(n)/M_n(1)$  para cada una de las otras tres distribuciones ( $n = 2, 3, 4$ ). Aunque el número total de grados de libertad es el mismo para el ajuste limitado que para las ocho distribuciones de Flory no limitadas, la presencia de la limitación se necesita para determinar de forma más exacta la contribución al cromatograma total de los componentes individuales de bajo peso molecular y alto peso molecular en un polímero bimodal. Una vez que se completa el proceso de ajuste, el programa calculará entonces las estadísticas de peso molecular y porcentajes en peso de los componentes individuales de alto y bajo peso molecular.

15 La composición de polietileno bimodal puede tener un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 600.000. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de la composición de polietileno bimodal puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 200.000, aproximadamente 225.000, aproximadamente 250.000, o aproximadamente 275.000 a un máximo de aproximadamente 350.000, aproximadamente 375.000, aproximadamente 400.000, aproximadamente 450.000 o aproximadamente 500.000, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior.

25 Preferiblemente, la composición de polietileno bimodal tiene un peso molecular promedio en  $z$  ( $M_z$ ) de aproximadamente 1.500.000 Daltons o más, o aproximadamente 1.750.000 Daltons o más. Por ejemplo la composición de polietileno bimodal puede tener un peso molecular promedio en  $z$  ( $M_z$ ) que oscila de aproximadamente 2.000.000 Daltons a aproximadamente 3.500.000 Daltons, o de aproximadamente 1.800.000 Daltons a aproximadamente 4.000.000 Daltons. En otro ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener un peso molecular promedio en  $z$  ( $M_z$ ) que oscila de un mínimo de aproximadamente 1.700.000, aproximadamente 1.850.000, aproximadamente 1.950.000, o aproximadamente 2.150.000 a un máximo de aproximadamente 2.500.000, aproximadamente 2.900.000, aproximadamente 3.100.000, aproximadamente 3.300.000, o aproximadamente 3.500.000, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior.

35 La composición de polietileno bimodal puede tener un peso molecular promedio  $z+1$  ( $M_{z+1}$ ) de aproximadamente 2.000.000 Daltons o más, aproximadamente 3.000.000 Daltons o más, o aproximadamente 4.000.000 Daltons o más. Por ejemplo la composición de polietileno bimodal puede tener un peso molecular promedio en  $z+1$  ( $M_{z+1}$ ) de aproximadamente 2.000.000 Daltons a aproximadamente 6.000.000 Daltons, o de aproximadamente 3.500.000 Daltons a aproximadamente 5.500.000 Daltons. En otro ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener un peso molecular promedio en  $z+1$  ( $M_{z+1}$ ) que oscila de un mínimo de aproximadamente 2.000.000, aproximadamente 3.000.000, o aproximadamente 4.000.000 Daltons a un máximo de aproximadamente 4.500.000, aproximadamente 5.500.000, aproximadamente 6.000.000 Daltons, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior.

El término "DPM" (distribución de peso molecular) significa lo mismo que "IPD" (índice de polidispersión). Se pretende que el término "DPM" (IPD) tenga la definición más amplia que las personas en la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleja en una o más publicaciones impresas o patentes emitidas. La DPM (IPD) es la relación de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) a peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), es decir,  $M_w/M_n$ .

45 La composición de polietileno bimodal puede tener una relación  $M_w/M_n$  de menos de aproximadamente 50, preferiblemente menos que aproximadamente 45, o 40, o 38, o 37, o 36, o 35. Por ejemplo, la DPM de la composición de polietileno bimodal puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 10, aproximadamente 15, aproximadamente 17 o aproximadamente 20 a un máximo de aproximadamente 30, aproximadamente 35, aproximadamente 39 o aproximadamente 42, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. En otro ejemplo, la DPM de la composición de polietileno bimodal puede oscilar de aproximadamente 20 a aproximadamente 35, o de aproximadamente 22 a aproximadamente 33, o de aproximadamente 24 a aproximadamente 36, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 35.

55 La densidad puede determinarse de acuerdo con la norma ASTM D-792. En la norma ASTM D-792 la densidad se mide mediante desplazamiento, donde las muestra se cortan a partir de placas moldeadas por comprensión que se enfriaron a una velocidad de 15° por minuto, el instrumento se pone a cero sin la muestra, la muestra se pone en la sujeción y se pesa fuera del agua, la muestra se sumerge entonces en agua durante 60 segundos y después se pesa de nuevo. El instrumento calcula la densidad usando el peso de la muestra en el aire y el peso de la muestra sumergida, usando la densidad del aire, agua y un factor de correlación de sujeción. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico ( $g/cm^3$ ) a menos que se mencione otra cosa. La composición de polietileno bimodal

5 puede tener una densidad que oscila de un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,91 g/cm<sup>3</sup> a un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, el polietileno bimodal puede tener una densidad que oscila de aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,955 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,940 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,955 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,950 g/cm<sup>3</sup>.

10 La composición de polietileno bimodal puede tener una densidad aparente, medida de acuerdo con la norma ASTM D1895 método B, de aproximadamente 0,25 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad aparente de la composición de polietileno bimodal puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,32 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,33 g/cm<sup>3</sup> a un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,44 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,48 g/cm<sup>3</sup>.

15 La composición de polietileno bimodal puede tener un índice de fusión o "IF" ( $I_2$ ) de aproximadamente 0,01 g/10 min a aproximadamente 10 g/10 min. Por ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener un índice de fusión que oscila de un mínimo de aproximadamente 0,03 g/10 min, o aproximadamente 0,05 g/10 min a un máximo de aproximadamente 1 g/10 min o 5 g/10 min. El índice de fusión ( $I_2$ ) puede medirse de acuerdo con la norma ASTM D-1238-E (a 190°C, 2,16 kg de peso).

20 La composición de polietileno bimodal puede tener un índice de flujo" ( $I_5$ ) de aproximadamente 0,03 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min. Por ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener un índice de flujo ( $I_5$ ) que oscila de un mínimo de aproximadamente 0,1 g/10 min, aproximadamente 0,15 g/10 min, o aproximadamente 0,2 g/10 min a un máximo de aproximadamente 1,0 g/10 min, aproximadamente 3,0 g/10 min, o aproximadamente 10 g/10 min, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener un índice de flujo ( $I_5$ ) de aproximadamente 0,1 g/10 min a aproximadamente 5 g/10 min, o de aproximadamente 0,2 g/10 min a aproximadamente 4 g/10 min, o de aproximadamente 0,3 g/10 min a aproximadamente 3 g/10 min. El índice de flujo ( $I_5$ ) puede medirse de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190°C, 5,0 kg de peso).

25 La composición de polietileno bimodal puede tener un índice de flujo" ( $I_{21}$ ) que oscila de aproximadamente 5 g/10 min a aproximadamente 50 g/10 min. Por ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener un índice de flujo ( $I_{21}$ ) que oscila de un mínimo de aproximadamente 5 g/10 min, aproximadamente 6 g/10 min, o aproximadamente 7 g/10 min a un máximo de aproximadamente 10 g/10 min, aproximadamente 20 g/10 min, o aproximadamente 40 g/10 min, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. En otro ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener un índice de flujo ( $I_{21}$ ) de aproximadamente 5 g/10 min a aproximadamente 30 g/10 min, o de aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min, o de aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 10 g/10 min. El índice de flujo ( $I_{21}$ ) puede medirse de acuerdo con la norma ASTM D-1238-F (a 190°C, 21,6 kg de peso).

35 El término "Relación de índice de fusión" o "RIF" o " $I_{21}/I_5$ " como se usa en la presente memoria se refiere a la relación de  $I_{21}$  a  $I_5$ . La composición de polietileno bimodal puede tener una RIF de aproximadamente 25 a aproximadamente 100. Por ejemplo, la composición de polietileno bimodal puede tener una RIF que oscila de aproximadamente 30 a aproximadamente 60, o aproximadamente 33 a aproximadamente 50, o aproximadamente 36 a aproximadamente 42.

40 El polietileno bimodal puede ser adecuado para artículos tales como tuberías, películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extrudidos y/o artículos moldeados. Ejemplos de películas incluyen películas sopladas o moldeadas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película transparente, película elástica, películas de sellado, películas orientadas, envases de tentempiés, bolsas de alta resistencia, sacos de comestibles, envases de comida horneada y congelada, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones en contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, películas empleadas en agricultura y láminas. Ejemplos de fibras incluyen operaciones de fibras hiladas por fusión, hiladas en disolución y sopladas en fusión para usar en forma tejida o no tejida para hacer filtros, tejidos de pañal, productos de higiene, trajes médicos, geotextiles, etc. Ejemplos de artículos extrudidos incluyen tubos, tubos médicos, cables y recubrimientos de cables, tubería, geomembranas y revestimientos de embalses. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de mono- y multicapa en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

50 Compuestos catalíticos de metaloceno

55 Como se menciona anteriormente, el primer compuesto catalítico de metaloceno puede incluir un primer átomo de metal de transición, dos ligandos ciclopentadienilo que no están en puente o están en puente el uno con el otro y están unidos al primer átomo de metal de transición, y al menos dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición. Al menos uno de los dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición puede ser un halo-fenoxi o un halo-alcoxi.

Los compuestos catalíticos de metaloceno que tienen dos ligandos Cp se describen generalmente a lo largo de, por ejemplo, 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd.

2000); G. G. Hlatky en 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) y en particular, para usar en la síntesis de polietileno en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Los compuestos catalíticos de metaloceno pueden además denominarse como compuestos "en emparedado total" que tienen dos o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo metálico del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) unidos al al menos un átomo metálico. Como se usa en la presente memoria, toda referencia a la Tabla Periódica de Elementos y grupos de la misma es a la nueva notación publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida ahí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma previa de la IUPAC mencionada con números romanos (también aparece en el mismo), o a menos que se mencione otra cosa.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) anular(es), al menos una parte de los cuales incluye sistemas  $\pi$ -unidos, tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El (los) anillo(s) o sistema(s) anular(es) comprenden típicamente átomos seleccionados de átomos de los Grupos 13 a 16, y, en algunas realizaciones, los átomos que constituyen los ligandos Cp se seleccionan de carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y combinaciones de los mismos, donde el carbono constituye al menos el 50% de los miembros anulares. En algunas realizaciones, el (los) ligando(s) de Cp se seleccionan de ligandos ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cuyos ejemplos no limitantes incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Ejemplos no limitantes adicionales de dichos ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftileno, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (p.ej., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H<sub>4</sub>Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se trata y se describe en más detalle a continuación) y versiones heterocíclicas de los mismos.

El átomo de metal de transición "M" del compuesto catalítico de metaloceno puede seleccionarse de átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo lantánido; o seleccionarse de átomos de los Grupos 3 a 10; o seleccionarse de Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni; o seleccionarse de átomos de los Grupos 4, 5 y 6; o seleccionarse de átomos de Ti, Zr, Hf; o es Zr; o es Hf. El estado de oxidación del átomo metálico "M" puede oscilar de 0 a +7; o puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; o puede ser +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo metálico "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, a menos que se indique otra cosa. El (los) ligando(s) Cp forma(n) al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalítico de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico en que no son altamente susceptibles a reacciones de sustitución/extracción.

Los compuestos catalíticos de metaloceno adecuados pueden representarse por la fórmula (I):



donde M es como se describe anteriormente; cada X está unido químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y o bien 1 o 2 en una realización ejemplar particular.

Los ligandos representados por Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> en la fórmula (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por un grupo R. En al menos una realización específica, Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> de fórmula (I) puede estar no sustituido o sustituido con cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R como se usan en la fórmula (I) además de sustituyentes anulares en la fórmula (II), tratados y descritos a continuación, incluyen grupos seleccionados de radicales hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes alquilo R asociados con las fórmulas (I) y (II) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y similares, que incluyen todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, además de radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos sustituyentes R incluyen, aunque no están limitados a, olefinas tales como sustituyentes insaturados olefinicamente que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En algunas realizaciones, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización ejemplar particular) se unen para formar una estructura anular que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio,

boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de enlace al elemento M.

Cada X en la fórmula (I) anterior y para la fórmula (II) posterior se selecciona independientemente de: iones halógeno, hidruros, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>8</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, hidrocarburos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y derivados sustituidos de los mismos, un halo-fenoxi y un halo-alcoxi; o se selecciona de hidruro, iones halógeno, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> carboxilatos, alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> carboxilatos fluorados, aril C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> carboxilatos, alquilaril C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> carboxilatos, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, un halo-fenoxi, y un halo-alcoxi; o se selecciona de hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, un halo-fenoxi y un halo-alcoxi; o se selecciona de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> sustituidos y alquilos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, arilos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, un halo-fenoxi y un halo-alcoxi; o se selecciona de cloruro, fluoruro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> halogenados, un halo-fenoxi, y un halo-alcoxi; o se selecciona de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra-, y pentafluorofenilos), un halo-fenoxi, y un halo-alcoxi; o se selecciona de un halo-fenoxi y un halo-alcoxi.

Otros ejemplos no limitantes de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales hidrocarbonados fluorados (p.ej., -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (p.ej., CF<sub>3</sub>C(O)O<sup>-</sup>), hidruros, iones halógeno, y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, toliilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metiloxi, etiloxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanimida), dimetilamida, dimetilfosfuro, y similares. En algunas realizaciones, dos o más X forman una parte de un anillo o sistema anular condensado. En algunas realizaciones, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

Para el primer metaloceno, al menos un X en la fórmula (I) y (II) es un halo-fenoxi o un halo-alcoxi. Preferiblemente n es 2 y ambos de los grupos salientes (X) del primer metaloceno son un halo-fenoxi y/o un halo-alcoxi. El al menos un halo-fenoxi y/o halo-alcoxi puede derivarse del correspondiente halo-alcohol, es decir, el correspondiente halo-fenol o halo-alcanol. Los halo-alcoholes ilustrativos incluyen, aunque no están limitados a, fluorometanol; clorometanol; bromometanol; yodometanol; difluorometanol; diclorometanol; dibromometanol; diyodometanol; trifluorometanol; triclorometanol; tribromometanol; triyodometanol; 2,2,2-trifluoroetanol; 2,2,2-tricloroetanol; 2,2,2-tribromoetanol; 2,2,2-triyodoetanol; 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol; 2,2,3,3,3-pentacloropropanol; 2,2,3,3,3-pentabromopropanol; 2,2,3,3,3-pentayodopropanol; 2,2,2-trifluoro-1-trifluorometiletanol; 2,2,2-tricloro-1-triclorometiletanol; 2,2,2-tribromo-1-tribromometiletanol; 2,2,2-triyodo-1-triyodometiletanol; 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-trifluorometilpropanol; 1,1,1,3,3,3-hexacloro-2-triclorometilpropanol; 1,1,1,3,3,3-hexabromo-2-tribromometilpropanol; 1,1,1,3,3,3-hexayodo-2-triyodometilpropanol; uno o más halo-fenoles; o cualquier combinación de los mismos. Los halo-fenoles ilustrativos pueden incluir, aunque no están limitados a, 2-fluorofenol; 3-fluorofenol; 4-fluorofenol; 2-clorofenol; 3-clorofenol; 4-clorofenol; 2-bromofenol; 3-bromofenol; 4-bromofenol; 2-yodofenol; 3-yodofenol; 4-yodofenol; 2,6-difluorofenol; 3,5-difluorofenol; 2,6-diclorofenol; 3,5-diclorofenol; 2,6-dibromofenol; 3,5-dibromofenol; 2,6-diyodofenol; 3,5-diyodofenol; 2,4,6-trifluorofenol; 2,4,6-triclorofenol; 2,4,6-tribromofenol; 2,4,6-triyodofenol; pentafluorofenol; pentaclorofenol; pentabromofenol; pentayodofenol; 2- (trifluorometil)fenol; 3- (trifluorometil)fenol; 4- (trifluorometil)fenol; 2,6- di(trifluorometil)fenol; 3,5-di(trifluorometil)fenol; 2,4,6-tri(trifluorometil)fenol; 2-cianofenol; 3-cianofenol; 4-cianofenol; 2-nitrofenol; 3-nitrofenol; 4-nitrofenol, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el halo-alcohol puede ser uno o más fluoroalcoholes seleccionados de fluorometanol; difluorometanol; trifluorometanol; 2,2,2-trifluoroetanol; 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol; 2,2,2-trifluoro-1-trifluorometiletanol; 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-trifluorometilpropanol; 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol; 2-fluorofenol; 3-fluorofenol; 4-fluorofenol; 2,3-difluorofenol; 2,4-difluorofenol; 2,5-difluorofenol; 2,6-difluorofenol; 3,4-difluorofenol; 3,5-difluorofenol; 2,3,4-trifluorofenol; 2,3,5-trifluorofenol; 2,3,6-trifluorofenol; 2,4,6-trifluorofenol; 3,4,5-trifluorofenol; 2,3,5,6-tetrafluorofenol; pentafluorofenol; 2- (trifluorometil)fenol; 3- (trifluorometil)fenol; 4- (trifluorometil)fenol; 2,6- di(trifluorometil)fenol; 3,5-di(trifluorometil)fenol; 2,4,6-tri(trifluorometil)fenol; o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el fluoro-alcohol puede ser o incluir pentafluorofenol. Preferiblemente, al menos un X en la fórmula (I) y (II), cuando representa el primer metaloceno, es un fluoro-fenoxi, p.ej., pentafluorofenoxi. Preferiblemente, ambos grupos salientes (X) en la fórmula (I) y (II), cuando representa el primer metaloceno, son un fluoro-fenoxi, p.ej., pentafluorofenoxi.

El compuesto catalítico de metaloceno incluye aquellos de fórmula (I) donde Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> están unidos en puente el uno con el otro por al menos un grupo para la formación de puentes, (A), de manera que la estructura se representa por la fórmula (II):



Estos compuestos en puente representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos en puente". Los

elementos  $Cp^A$ ,  $Cp^B$ , M, X y n en la estructura (II) son como se definen anteriormente por la fórmula (I); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M y (A) está químicamente unido a cada Cp. El grupo formador de puente (A) puede incluir grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tales como, aunque no limitados a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño, y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo puede además ser un alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  o arilo sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo formador de puentes (A) puede incluir además grupos sustituyentes R como se definen anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En algunas realizaciones, el grupo formador de puentes (A) puede representarse por alquilenos  $C_1$  a  $C_6$ , alquilenos  $C_1$  a  $C_6'$ , oxígeno, azufre,  $R'_2C=$ ,  $R'_2Si=$ ,  $=Si(R')_2Si(R'_2)=$ ,  $R'_2Ge=$ , y  $R'P=$ , donde "=" representa dos enlaces químicos R' se selecciona independientemente de hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide de hidrocarbilo sustituido, boro no sustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos, y radical halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema anular. En algunas realizaciones, el compuesto catalítico de metaloceno en puente de fórmula (II) incluye dos o más grupos de formación de puente (A). En algunas realizaciones, (A) puede ser un grupo de formación de puentes divalente unido tanto a  $Cp^A$  como  $Cp^B$  seleccionados del grupo que consiste en hidrocarbilos  $C_1$  a  $C_{20}$  divalentes e hidrocarbonilos que contienen heteroátomo  $C_1$  a  $C_{20}$ , donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomo comprenden de uno a tres heteroátomos.

El grupo de formación de puentes (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes donde el átomo Si se sustituye por un átomo de Ge o C; además de dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

El grupo de formación de puentes (A) puede además ser cíclico, que tiene, por ejemplo, 4 a 10 miembros anulares; en una realización ejemplar más particular, el grupo de formación de puentes (A) puede tener 5 a 7 miembros anulares. Los miembros anulares pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, y, en una realización particular, puede seleccionarse de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras anulares que puede estar presente como, o como parte de, el resto de formación de puentes son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono se sustituyen por al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más realizaciones, uno o dos átomos de carbono pueden sustituirse por al menos uno de Si y Ge. La disposición del enlace entre el anillo y los grupos Cp pueden ser o bien cis-, trans- o una combinación de los mismos.

Un grupo de formación de puentes cíclico (A) puede ser saturado o insaturado y/o puede portar uno o más sustituyentes y/o puede estar condensado a una o más estructuras anulares distintas. Si están presentes, el uno o más sustituyentes pueden, en al menos una realización específica, seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarbilo (p.ej., alquilo, tal como metilo) y halógeno (p.ej., F, Cl). El uno o más grupos Cp a los que los restos de formación de puentes cíclicos anteriores pueden condensarse opcionalmente pueden ser saturados o insaturados, y se seleccionan de los que tienen 4 a 10, más particularmente 5, 6 o 7 miembros anulares tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras anulares pueden condensarse consigo mismas tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo naffilo. Además, estas estructuras anulares (opcionalmente condensadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Ejemplos no limitantes, ilustrativos, de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno.

Los ligandos  $Cp^A$  y  $Cp^B$  de fórmula (I) y (II) pueden ser diferentes los unos de los otros. Los ligandos  $Cp^A$  y  $Cp^B$  de fórmula (I) y (II) pueden ser los mismos.

Se contempla que los componentes catalíticos de metaloceno tratados y descritos anteriormente o en otro sitio en la presente memoria pueden incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), y, en una realización ejemplar, puede ser un enantiómero puro. Como se usa en la presente memoria, un compuesto catalítico de metaloceno único, en puente, sustituido asimétricamente, que tiene un isómero racémico y/o meso, no constituye, en sí mismo, al menos dos componentes catalíticos de metaloceno en puente diferentes.

Los primeros compuestos catalíticos de metaloceno según la invención son bis(pentafluorofenóxido) de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio; bis(pentafluorofenóxido) de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio; bis(pentafluorofenóxido) de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio; bis(pentafluorofenóxido) de bis(3-n-butil-1-metilciclopentadienil)zirconio); bis(pentafluorofenóxido) de *rac*-Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>Zr; o cualquier combinación de los mismos.

Ejemplos específicos de segundos metalocenos adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio Cl<sub>2</sub>, (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bis(n-butilciclopentadienil)zirconio Cl<sub>2</sub>; bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio F<sub>2</sub>, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio Cl<sub>2</sub>, bis(3-n-butil-1-metilciclopentadienil)zirconio Cl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, o cualquier combinación de los mismos.

Además de los compuestos catalíticos de metaloceno tratados y descritos anteriormente, otros metalocenos adecuados para usar en el primer compuesto catalítico de metaloceno pueden incluir, aunque no están limitados a, metalocenos descritos en las Patentes de EE.UU. núms. 7.741.417; 7.179.876; 7.169.864; 7.157.531; 7.129.302; 6.995.109; 6.958.306; 6.884.748; 6.689.847; y las Publicaciones WO WO 97/22635; WO 00/699/22; WO 01/30860; WO 01/30861; WO 02/46246; WO 02/50088; WO 04/026921; y WO 06/019494, donde al menos un grupo saliente es un halo-fenoxi o un halo-alcoxi.

La preparación del primer compuesto catalítico de metaloceno que tiene uno o más grupos salientes halo-fenoxi y/o halo-alcoxi puede incluir hacer reaccionar un compuesto de metaloceno con uno o más halo-alcoholes en condiciones suficientes para provocar que al menos un grupo saliente del metaloceno se sustituya por un grupo saliente de halo-fenoxi o un halo-alcoxi. El metaloceno puede combinarse con el halo-alcohol a temperatura y presión ambiente. Por ejemplo, el metaloceno puede combinarse con el halo-alcohol y calentarse a una temperatura que oscila de un mínimo de aproximadamente 30°C, aproximadamente 40°C, o aproximadamente 50°C, a un máximo de aproximadamente 70°C, aproximadamente 85°C, o aproximadamente 100°C. Por ejemplo, el metaloceno puede combinarse con el halo-alcohol y hacerse reaccionar con él a una temperatura que oscila de un mínimo de aproximadamente -20°C, aproximadamente 0°C, aproximadamente 10°C, o aproximadamente 20°C, o un máximo de aproximadamente 40°C, aproximadamente 60°C, aproximadamente 80°C, o aproximadamente 100°C. El metaloceno puede combinarse con el halo-alcohol a una presión que oscila de un mínimo de aproximadamente 50 kPa, aproximadamente 101 kPa, o aproximadamente 150 kPa, a un máximo de aproximadamente 500 kPa, aproximadamente 1.000 kPa o aproximadamente 2.000 kPa.

Dependiendo de las condiciones particulares a las que el halo-alcohol y el metaloceno se combinan para producir el primer compuesto catalítico de metaloceno, el halo-alcohol puede ser sólido, líquido, gas o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el halo-alcohol puede combinarse con el metaloceno en condiciones suficientes para proporcionar un halo-alcohol líquido. En otro ejemplo, el halo-alcohol puede combinarse con el metaloceno en condiciones suficientes para proporcionar un halo-alcohol gaseoso.

La cantidad del halo-alcohol reaccionado con el metaloceno puede ser suficiente para proporcionar una relación molar del halo-alcohol al átomo de metal de transición del metaloceno que oscila de un mínimo de aproximadamente 1, aproximadamente 1,5, aproximadamente 2, aproximadamente 2,5, aproximadamente 3, aproximadamente 3,5 o aproximadamente 5, a un máximo de aproximadamente 10, aproximadamente 12, aproximadamente 14, aproximadamente 16, aproximadamente 18 o aproximadamente 20, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por ejemplo, la relación molar del halo-alcohol al átomo de metal de transición del metaloceno puede oscilar de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, o aproximadamente 1 a aproximadamente 5, o aproximadamente 1 a aproximadamente 2.

Como se menciona anteriormente, el primer compuesto catalítico de metaloceno y/o el segundo compuesto catalítico de metaloceno pueden combinarse con uno o más activadores. La cantidad del activador combinado con el metaloceno (el primero y/o segundo compuestos catalíticos de metaloceno) puede variar ampliamente. La cantidad del activador al compuesto catalítico de metaloceno puede oscilar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100.000:1, en base a los moles del activador a los moles del compuesto catalítico de metaloceno. Por ejemplo, la cantidad del activador puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 2:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 25:1, aproximadamente 50:1, o aproximadamente 100:1, a un máximo de aproximadamente 500:1, aproximadamente 1.000:1, aproximadamente 5.000:1 o aproximadamente 10.000:1, en base a los moles del activador a los moles del compuesto catalítico de metaloceno, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior.

Cualquiera de dos o más componentes del primer compuesto catalítico de metaloceno, p.ej., el metaloceno, el uno o más halo-alcoholes, el activador opcional y/o el soporte opcional, pueden combinarse en cualquier combinación, orden o secuencia para producir el primer compuesto catalítico de metaloceno. Por ejemplo, el metaloceno y el halo-alcohol pueden combinarse para producir una mezcla de metaloceno/halo-alcohol. El metaloceno y el halo-alcohol pueden reaccionar para producir el primer metaloceno. El primer metaloceno producido haciendo reaccionar el metaloceno y el halo-alcohol puede introducirse al reactor de polimerización. Opcionalmente, un soporte y/o activador puede combinarse con el primer metaloceno. En otro ejemplo, el metaloceno, halo-alcohol, y el activador y/o soporte opcional puede añadirse cada uno independientemente o separadamente al reactor de polimerización para producir el primer compuesto catalítico en el reactor. En otro ejemplo, el metaloceno, el halo-alcohol, y el activador pueden combinarse para producir una mezcla de metaloceno/halo-alcohol/activador que puede reaccionar para producir el primer compuesto catalítico de metaloceno. El primer compuesto catalítico de metaloceno puede introducirse al reactor de polimerización, independiente de o combinado con el soporte, si está presente. En otro ejemplo, el metaloceno, el halo-alcohol y el soporte pueden combinarse para producir una mezcla de primer metaloceno/halo-alcohol/soporte que puede reaccionar para producir el primer compuesto catalítico de metaloceno. La mezcla de primer metaloceno/halo-alcohol/soporte puede introducirse al reactor de polimerización, independiente de o combinado con el activador, si está presente. En otro ejemplo, el metaloceno, el halo-alcohol, activador y soporte pueden combinarse el uno con el otro y hacerse reaccionar para proporcionar el primer compuesto catalítico de metaloceno, que puede introducirse al reactor de polimerización.

Uno o más diluyentes o vehículos pueden usarse para facilitar la combinación de cualquiera de dos o más

componentes del primer compuesto catalítico de metaloceno. Por ejemplo, el metaloceno y el halo-alcohol pueden combinarse en presencia de uno o más hidrocarburos. Los diluyentes de hidrocarburo adecuados pueden incluir compuestos que tienen en cualquier parte de aproximadamente 4 átomos de carbono a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los diluyentes ilustrativos pueden incluir, aunque no estar limitados a, alcanos lineales y/o ramificados tales como etano, propano, butano, isobuteno, pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, hexadecano, octadecano, y similares; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, ciclooctano, norbornano, etilciclohexano y similares; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, xileno y similares; fracciones de petróleo tales como aceite mineral, gasolina, queroseno, petróleos ligeros y similares. De forma similar, los hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, diclorometano, clorobenceno y similares, también pueden usarse. Cualquiera de dos o más diluyentes puede usarse para proporcionar el diluyente.

Uno o más promotores pueden usarse para acelerar y/o facilitar de otra forma la reacción entre el metaloceno y el uno o más halo-alcoholes para producir el primer compuesto catalítico de metaloceno. Los promotores ilustrativos pueden ser o incluir, aunque no están limitados a, uno o más compuestos que tienen la fórmula  $RLi$ , en el que R es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$ ; uno o más compuestos que tienen la fórmula  $RMgX$ , donde R es grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{15}$  y X es Cl, Br o I; una o más aminas; o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, una o más aminas pueden combinarse con el metaloceno, p.ej., un metaloceno que tiene grupos salientes haluro, y el halo-alcohol para facilitar la formación del primer compuesto catalítico de metaloceno. En otro ejemplo, una o más aminas pueden combinarse con el primer metaloceno, el halo-alcohol y uno o más diluyentes, p.ej., tolueno.

La cantidad del uno o más promotores combinados con el metaloceno puede ser suficiente para proporcionar una relación molar del promotor al metaloceno (moles de amina divididos por moles de metaloceno) que oscila de un mínimo de aproximadamente 0,1, aproximadamente 0,5, aproximadamente 1, aproximadamente 1,5, aproximadamente 2, a un máximo de aproximadamente 5, aproximadamente 7, aproximadamente 9 o aproximadamente 11, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualquier cantidad inferior y cualquier cantidad superior. Por ejemplo, la relación molar del promotor, p.ej., amina, al metaloceno puede oscilar de aproximadamente 2 a 6, o aproximadamente 3 a 5, o aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4,5, o aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6, o aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3, o aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,4, o aproximadamente 1,9 a 2,1.

Las aminas adecuadas pueden incluir, aunque no están limitadas a, aminas primarias (" $NH_2R_1$ "), aminas secundarias (" $NHR_1R_2$ "), y aminas terciarias (" $NR_1R_2R_3$ "), donde cada  $R_1$ ,  $R_2$ , y  $R_3$  se selecciona independientemente de alquilos, cicloalquilos, heterocicloalquilos, arilos, heteroarilos y arilos sustituidos. En al menos un ejemplo, la amina puede ser o incluir una o más aminas terciarias. El alquilo puede incluir alquilos ramificados o no ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono o más preferiblemente de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Los alquilos ilustrativos pueden incluir, aunque no están limitados a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, n-hexilo y etilhexilo. Los cicloalquilos pueden incluir de 3 a 7 átomos de carbono. Los cicloalquilos ilustrativos pueden incluir, aunque no están limitados a, ciclopentilo, ciclopentilo sustituido, ciclohexilo y ciclohexilo sustituido. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático que contiene un único anillo aromático o anillos aromáticos múltiples que están condensados, unidos de forma covalente, o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los grupos arilo más específicos contienen un anillo aromático o dos o tres anillos aromáticos condensados o unidos, p.ej., fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno y similares. En una o más realizaciones, los sustituyentes arilo pueden tener de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. El término "que contiene heteroátomo", como en un "grupo cicloalquilo que contiene heteroátomo", se refiere a una molécula o fragmento molecular en que uno o más átomos de carbono se sustituye con un átomo distinto de carbono, p.ej., nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, boro o silicio. De forma similar, el término "heteroarilo" se refiere a un sustituyente arilo que está conteniendo a heteroátomo. El término "sustituido", como en "arilos sustituidos", se refiere a una molécula o fragmento molecular en que al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono está sustituido con uno o más sustituyentes que son grupos funcionales tales como hidroxilo, alcoxi, alquiltio, fosfino, amino, halo, sililo y similares. Las aminas primarias ilustrativas pueden incluir, aunque no están limitadas a, metilamina y etilamina. Las aminas secundarias ilustrativas pueden incluir, aunque no están limitadas a, dimetilamina y dietilamina. Las aminas terciarias ilustrativas pueden incluir, aunque no están limitadas a, trimetilamina y trietilamina.

Los compuestos adecuados que tienen la fórmula  $RLi$ , pueden incluir, aunque no están limitados a,  $MeLi$ ,  $n-BuLi$ ,  $sec-BuLi$ , o cualquier combinación de los mismos. Los compuestos adecuados que tienen la fórmula  $RMgX$ , pueden incluir, aunque no están limitados a,  $n-BuMgCl$ ,  $sec-BuMgCl$ ,  $sec-BuMgBr$ , o cualquier combinación de los mismos.

Dos o más componentes cualquiera del primer metaloceno pueden mezclarse, juntarse, agitarse, moverse o ponerse en contacto de otra forma con cualquier otro bajo una amplia gama de condiciones. Por ejemplo, dos o más componentes cualquiera del primer metaloceno pueden ser pueden moverse o ponerse en contacto de otra forma durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 horas. Dos o más componentes cualquiera del sistema catalítico pueden moverse o ponerse en contacto de otra forma a una temperatura que oscila de un mínimo de aproximadamente  $-20^\circ C$ , aproximadamente  $0^\circ C$ , aproximadamente  $10^\circ C$  a aproximadamente  $20^\circ C$  a un máximo de aproximadamente  $40^\circ C$ , aproximadamente  $60^\circ C$ , aproximadamente  $80^\circ C$  o aproximadamente  $100^\circ C$ . Dos o más componentes cualquiera del sistema catalítico puede moverse o mezclarse de

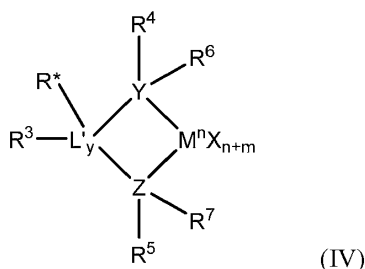
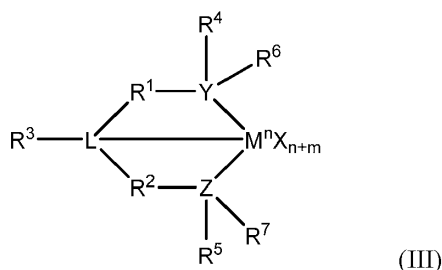
otra forma bajo una atmósfera inerte tal como argón y/o nitrógeno.

Compuesto catalítico no metaloceno

5 El compuesto catalítico no metaloceno del sistema catalítico mixto puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metal del Grupo 15. El compuesto que contiene metal del Grupo 15 generalmente incluye un átomo metálico del Grupo 3 a 14, preferiblemente un átomo de metal del Grupo 3 a 7, más preferiblemente del Grupo 4 a 6, e incluso más preferiblemente del Grupo 4, unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales está también unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo. El compuesto no metaloceno puede incluir también uno o más activadores o "segundos" activadores.

10 En algunas realizaciones, al menos uno de los átomos del Grupo 15 está también unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en el que el átomo del Grupo 15 o 16 puede estar unido también a nada o un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene un heteroátomo, y en el que cada uno de los dos átomos del Grupo 15 está unido también a un grupo cíclico y puede estar unido  
15 opcionalmente a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo.

Los compuestos de metal que contienen Grupo 15 pueden describirse más particularmente con fórmulas (III) o (IV):

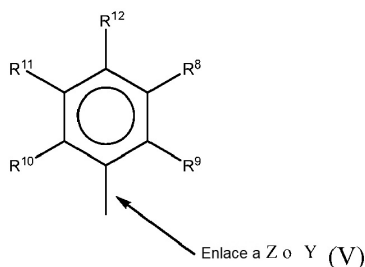


20 donde M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14, preferiblemente un metal del Grupo 4, 5 o 6, y más preferiblemente un metal del Grupo 4, y lo más preferiblemente zirconio, titanio o hafnio; cada X es independientemente un grupo saliente, preferiblemente, un grupo saliente aniónico, y más preferiblemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un halógeno, y lo más preferiblemente un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0 el grupo L' está ausente); n es el estado de oxidación de M, preferiblemente +3, +4 o +5, y más preferiblemente +4; m es la carga formal del ligando YZL o el YZL',  
25 preferiblemente 0, -1, -2 o -3, y más preferiblemente -2; L es un elemento del Grupo 15 o 16, preferiblemente nitrógeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o grupo que contiene el Grupo 14, preferiblemente carbono, silicio o germanio; Y es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno; Z es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo que tiene hasta veinte  
30 átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, arilo o aralquilo, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal, ramificado o cíclico, lo más preferiblemente un grupo hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar también interconectados el uno con el otro; R<sup>3</sup> está ausente o es un grupo hidrocarbonado, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo; preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente R<sup>3</sup> está ausente, es  
35 hidrógeno o un grupo alquilo, y lo más preferiblemente hidrógeno; R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o sistema anular múltiple, preferiblemente que tiene hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente entre 3 y 10 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> o un grupo aralquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo que contiene heteroátomo  
40 y/o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar interconectados el uno con el otro; R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están independientemente ausentes, son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente ausente, y R' está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo.



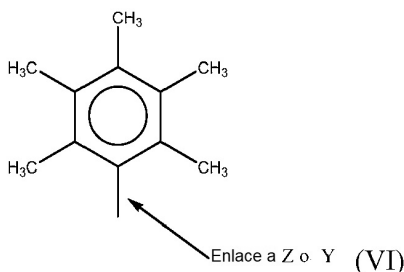
5 Por "carga formal del ligando YZL o YZL'", se entiende la carga del ligando entero ausente el metal y los grupos salientes X. Por "R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden también estar interconectados" se entiende que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden unirse directamente el uno al otro o pueden estar unidos el uno al otro a través de otros grupos. Por "R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar también interconectados" se entiende que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden unirse directamente el uno al otro o pueden estar unidos el uno al otro a través de otros grupos. Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales, ramificados, radicales alquenilo, radicales alquinilo, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquilcarbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o una combinación de los mismos. Un grupo aralquilo se define como que es un grupo arilo sustituido.

En una o más realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (V):



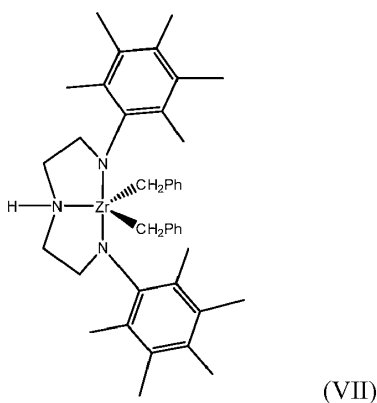
15 donde R<sup>8</sup> a R<sup>12</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomo hasta 40 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo, o butilo, cualquiera de dos grupos R pueden formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización preferida R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (que incluyen todos los isómeros), en una realización preferida R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup> son grupos metilo, y R<sup>8</sup> y R<sup>11</sup> son hidrógeno.

En una o más realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son ambos un grupo representado por la siguiente fórmula (VI):



20 donde M es un metal del Grupo 4, preferiblemente zirconio, titanio o hafnio, e incluso más preferiblemente zirconio; cada uno de L, Y y Z es nitrógeno; cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; R<sup>3</sup> es hidrógeno; y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están ausentes

El compuesto catalítico que contiene metal del Grupo 15 puede estar representado por la fórmula (VII):



25 donde Ph es igual que fenilo. En al menos un ejemplo, el catalizador del compuesto metálico que contiene Grupo 15 puede ser o incluir [(2,3,4,5,6 Me<sub>5</sub>C<sub>6</sub>N)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub>, donde Bz es un grupo bencilo. Los compuestos metálicos que contienen Grupo 15 representativos y la preparación de los mismos pueden ser como se trata y describe en las Patentes de EE.UU. núms. 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389; 6.271.325; y 6.689.847; Publicaciones

WO WO 99/01460; WO 98/46651; WO 2009/064404; WO 2009/064452; y WO 2009/064482; y EP 0 893 454; y EP 0 894 005.

El sistema catalítico mixto puede incluir además uno o más compuestos catalíticos tercero o distinto. Los compuestos catalíticos adicionales adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a catalizadores de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta, un segundo catalizador de metaloceno, un segundo catalizador no metaloceno y catalizadores de metal de transición tipo convencional.

Catalizadores de cromo adecuados pueden incluir cromatos di-sustituídos, tales como  $\text{CrO}_2(\text{OR})_2$ ; donde R es trifenilsilano o un alquilo polialcíclico terciario. El sistema catalítico de cromo puede incluir además  $\text{CrO}_3$ , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), cromo-2-etil-hexanoato, acetilacetato de cromo ( $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ), y similares.

Los catalizadores de metal de transición tipo convencional son los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales que se conocen bien en la técnica. Estos catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden representarse por la fórmula:  $\text{MR}_x$ , donde M es un metal de los Grupos 3 a 17, o un metal de los Grupos 4 a 6, o un metal del Grupo 4, o titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Ejemplos de catalizadores de metal de transición tipo convencionales donde M es titanio incluyen  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ ,  $\text{TiCl}_3/\text{AlCl}_3$  y  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$ .

Pueden usarse catalizadores derivados de Mg/Ti/Cl/THF. Un ejemplo del método general de preparación de dicho catalizador incluye lo siguiente: disolver  $\text{TiCl}_4$  en THF, reducir el compuesto a  $\text{TiCl}_3$  usando Mg, añadir  $\text{MgCl}_2$ , y eliminar el disolvente. Ejemplos específicos de otros catalizadores de metal de transición tipo convencional se tratan en más detalle en las Patentes de EE.UU. núms. 4.115.639; 4.077.904; 4.482.687; 4.564.605; 4.721.763; 4.879.359; y 4.960.741. Los compuestos catalíticos de metal de transición tipo convencional basados en complejos dadores de electrones de magnesio/titanio se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 4.302.565 y 4.302.566.

#### Activador

El activador puede ser cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportado o no soportado, que puede activar el primer metaloceno, el segundo metaloceno, y/o el no metaloceno, tal como creando una especie catiónica del componente catalítico. Por ejemplo, esto puede incluir al sustracción de al menos un grupo saliente (el grupo "X" en los compuestos catalíticos de metaloceno descritos en la presente memoria) del centro metálico del compuesto/componente catalítico.

El activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o activador de ionización, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquil aluminios, y/o cocatalizadores de tipo convencional. El activador es preferiblemente un aluminoxano, más preferiblemente metilaluminoxano ("MAO"), o metilaluminoxano modificado ("MMAO"), o una combinación de los mismos. Otros activadores adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a, aluminoxano o aluminoxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)boro, un precursor del metaloide trisperfluorofenilboro, un precursor del metaloide de trisperfluoronaftilboro, o cualquier combinación de los mismos.

Los aluminoxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades  $-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-$ , donde R es un grupo alquilo. Ejemplos de aluminoxanos incluyen, aunque no están limitados a, metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), etilaluminoxano, isobutilaluminoxano o una combinación de los mismos. Los aluminoxanos pueden producirse por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Hay una variedad de métodos para preparar aluminoxano y aluminoxanos modificados, los ejemplos no limitantes pueden ser como se trata y se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 4.665.208; 4.952.540; 5.091.352; 5.206.199; 5.204.419; 4.874.734; 4.924.018; 4.908.463; 4.968.827; 5.308.815; 5.329.032; 5.248.801; 5.235.081; 5.157.137; 5.103.031; 5.391.793; 5.391.529; 5.693.838; 5.731.253; 5.731.451; 5.744.656; 5.847.177; 5.854.166; 5.856.256; y 5.939.346; y documentos EP 0 561 476; EP 0 279 586; EP 0 594-218; y EP 0 586 665; y Publicaciones WO WO 94/10180 y WO 99/15534.

En una o más realizaciones, puede usarse un MAO visualmente claro. Por ejemplo, un aluminoxano turbio y/o gelificado puede filtrarse para producir un aluminoxano claro o el aluminoxano claro puede decantarse desde una disolución de aluminoxano turbio. En otra realización, puede usarse un aluminoxano turbio y/o gelificado. Otro aluminoxano puede incluir un metilaluminoxano modificado ("MMAO") tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial de Metilaluminoxano Modificado Tipo 3A, tratado y descrito en la Patente de EE.UU. núm. 5.041.584). Una fuente adecuada de MAO puede ser una disolución que tiene de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 50% en peso de MAO, por ejemplo. Las disoluciones de MAO disponibles comercialmente pueden incluir disoluciones de MAO al 10% en peso y al 30% en peso disponibles de Albermarle Corporation, de Baton Rouge, La.

En algunas realizaciones, uno o más compuestos de organoaluminio tales como uno o más compuestos de trialquilaluminio pueden usarse en conjunto con los aluminoxanos. Ejemplos de compuestos de trialquilaluminio

incluyen, aunque no están limitados a, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAI"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares. Otras especies de alquilaluminio que pueden usarse son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. En algunas realizaciones, el sistema catalítico mixto puede estar libre o sustancialmente libre de cualquier compuesto de organoaluminio añadido intencionadamente. En otras palabras, en al menos una realización, el uso de compuestos de organoaluminio puede evitarse o asimismo no añadirse intencionadamente al sistema catalítico.

En una o más realizaciones, uno o más activadores ionizantes o estequiométricos, neutros o iónicos, pueden usarse en combinación con aluminóxano o aluminóxano modificado. Por ejemplo, pueden usarse tetrakis(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio, un trisperfluorofenilboro, o un trisperfluoronaftilboro, aniones de heteroborano polihalogenado (documento WO 98/43983), ácido bórico (Patente de EE.UU. núm. 5.942.459), o combinaciones de los mismos. Ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro trisustituido, telurio, aluminio, galio, indio o cualquier combinación de los mismos. Los tres grupos sustituyentes pueden cada uno seleccionarse independientemente de alquilos, alqueniilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Los activadores estequiométricos neutros preferidos incluyen trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

La relación del activador al primer metaloceno, el segundo metaloceno y/o el no metaloceno en el sistema catalítico mixto puede oscilar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100.000:1, en base a los moles de activador a moles de metaloceno. En otro ejemplo, la cantidad de activador puede oscilar de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 10.000:1, de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 5.000:1, o de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1.000:1 en base a los moles de activador a los moles del primer metaloceno, el segundo metaloceno o el no metaloceno. Si el activador es un aluminóxano, la cantidad del aluminóxano puede determinarse en base a la cantidad de aluminio (Al) contenido en el aluminóxano.

En algunas realizaciones, el activador y el sistema catalítico se combinan antes de introducir el sistema catalítico al reactor de polimerización. En otras realizaciones, el activador y el sistema catalítico se introducen separadamente al reactor de polimerización.

Soporte

El primer metaloceno, el segundo metaloceno y/o el no metaloceno pueden estar soportados o no soportados. Como se usa en la presente memoria, los términos "soporte" y "vehículo" se usan de forma intercambiable y se refieren a cualquier material de soporte, incluyendo un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros soportes pueden incluir materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestirenodivinilbenceno u otros compuestos poliméricos, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

El uno o más compuestos catalíticos, p.ej., el primer metaloceno, el segundo metaloceno y/o el no metaloceno, de la presente descripción pueden estar soportados en el mismo soporte o soportes separados junto con el activador, o el activador puede usarse en una forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente del (de los) compuesto(s) catalítico(s), o cualquier combinación de los mismos. Esto puede conseguirse por cualquier técnica usada normalmente en la técnica. Hay diversos métodos distintos en la técnica para soportar un compuesto catalítico. Por ejemplo, el compuesto catalítico puede contener un ligando unido al polímero como se describe en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 5.473.202 y 5.770.755. Los compuestos catalíticos pueden secarse por pulverización como se describe en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. núm. 5.648.310. El soporte usado con el compuesto catalítico puede funcionalizarse, como se describe en el documento EP 0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona, como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 5.688.880.

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos. El soporte puede ser un óxido inorgánico que incluye uno o más óxidos metálicos de elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Por ejemplo, el óxido inorgánico puede incluir, aunque no está limitado a sílice, alúmina, titania, zirconia, óxido de boro, óxido de zinc, magnesia o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, aunque no están limitados a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, sílice-óxido de boro y similares. En al menos un ejemplo específico, el soporte puede ser o incluir sílice y/o alúmina.

Pueden usarse soportes que incluyen dos o más óxidos inorgánicos pueden tener cualquier relación o cantidad de cada óxido, el uno respecto al otro. Por ejemplo, un soporte catalítico de alúmina-sílice puede incluir de aproximadamente 1% en peso de alúmina a aproximadamente 99% en peso de alúmina, en base a la cantidad total de alúmina y sílice. En una o más realizaciones, un soporte catalítico de alúmina-sílice puede tener una concentración de alúmina que oscila de un mínimo de aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 15% en peso, o aproximadamente 25% en peso a un máximo de aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 70% en peso, o aproximadamente 90% en peso, en base a la cantidad total de alúmina y sílice. Soportes de sílice comercialmente disponibles adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a, ES757, ES70 y ES70W disponibles de PQ Corporation. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a, SIRAL® 1, SIRAL® 5, SIRAL® 10, SIRAL® 20, SIRAL® 28M, SIRAL® 30 y SIRAL® 40, disponibles de SASOL®.

Un soporte catalítico de óxido inorgánico mixto puede prepararse usando cualquier método adecuado. Por ejemplo, un soporte catalítico de sílice puede mezclarse, juntarse, ponerse en contacto o combinarse de otra forma con uno o más compuestos de aluminio para producir una mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio. Un soporte catalítico de sílice puede mezclarse con uno o más compuestos de aluminio en una disolución de agua y/o alcohol y secarse para producir una mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio. Los alcoholes adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a, alcoholes que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, y mezclas o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el alcohol puede ser o incluir metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol y similares. Los compuestos de aluminio adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a, monoacetato de aluminio ((HO)<sub>2</sub>AlC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), diacetato de aluminio (HOAl(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), y triacetato de aluminio (Al(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>), hidróxido de diacetato de aluminio (Al(OAc)<sub>2</sub>OH), triacetilacetato de aluminio, fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>), hexafluoroaluminato sódico (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), o cualquier combinación de los mismos.

La mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse (calcinarse) en presencia de uno o más gases inertes, oxidantes, gases reductores, o en cualquier orden/combinación de los mismos para producir un soporte catalítico de alúmina-sílice. Como se usa en la presente memoria, el término "oxidante" puede incluir, aunque no está limitado a, aire, oxígeno, aire ultra-cero, mezclas de oxígeno/gas inerte, o cualquier combinación de los mismos. Los gases inertes pueden incluir, aunque no están limitados a, nitrógeno, helio, argón o combinaciones de los mismos. Los gases reductores pueden incluir, aunque no están limitados a, hidrógeno, monóxido de carbono o combinaciones de los mismos.

La mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse a una primera temperatura bajo gas de nitrógeno u otro gas inerte. Después de calentar a la primera temperatura el gas de nitrógeno puede pararse, uno o más oxidantes pueden introducirse, y la temperatura puede aumentarse a una segunda temperatura. Por ejemplo, la mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse en una atmósfera inerte a una temperatura de aproximadamente 200°C, el oxidante puede introducirse, y la mezcla puede entonces calentarse a una temperatura de aproximadamente 450°C a aproximadamente 1.500°C para producir un soporte catalítico de alúmina-sílice. La segunda temperatura puede oscilar de un mínimo de aproximadamente 250°C, aproximadamente 300°C, aproximadamente 400°C o aproximadamente 500°C a un máximo de aproximadamente 600°C, aproximadamente 650°C, aproximadamente 700°C, aproximadamente 800°C o aproximadamente 900°C. Por ejemplo, la segunda temperatura puede oscilar de aproximadamente 400°C a aproximadamente 850°C, aproximadamente 800°C a aproximadamente 900°C, aproximadamente 600°C a aproximadamente 850°C o aproximadamente 810°C a aproximadamente 890°C. La mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de aluminio puede calentarse y mantenerse a la segunda temperatura durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. Por ejemplo, la mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de alúmina puede calentarse y mantenerse a la segunda temperatura durante un tiempo que oscila de un mínimo de aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 1 hora, o aproximadamente 3 horas a un máximo de aproximadamente 10 horas, aproximadamente 20 horas o aproximadamente 50 horas. En una o más realizaciones, la mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de alúmina puede calentarse desde la temperatura ambiente a la temperatura segunda o superior sin calentar a una temperatura intermedia o primera. La mezcla de soporte de sílice y compuesto(s) de alúmina pueden calentarse bajo una atmósfera de nitrógeno u otra atmósfera inerte inicialmente, que puede modificarse para incluir el uno o más oxidantes o la atmósfera puede ser o incluir el uno o más oxidantes a la temperatura de calentamiento inicial desde la temperatura ambiente.

El soporte puede mezclarse, juntarse, ponerse en contacto o combinarse de otra forma con una o más fuentes de iones haluro, iones sulfato, o una combinación de aniones para producir un soporte catalítico de óxido inorgánico y mezcla de aniones, que puede calentarse o calcinarse para producir un soporte activo. Por ejemplo, una o más fuentes de ión haluro, fuentes de ión sulfato, fuentes de ión metálico o cualquier combinación de los mismos, pueden mezclarse en seco, es decir, mezclarse sin la presencia de un líquido o líquido añadido intencionadamente, con el soporte de óxido inorgánico. En otro ejemplo, la una o más fuentes de ión haluro, fuentes de ión sulfato, fuentes de ión metálico o cualquier combinación de los mismos, pueden mezclarse en húmedo, es decir, en presencia de un líquido, con el soporte catalítico de óxido inorgánico. Los líquidos ilustrativos pueden incluir, aunque no están limitados a, alcoholes, agua o una combinación de los mismos. Los alcoholes adecuados pueden incluir, aunque no están limitados a, alcoholes que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, y mezclas o combinaciones de los mismos. La mezcla, o bien mezclada en seco o mezclada en húmedo, puede calcinarse para producir un soporte activado.

El soporte activado puede incluir, pero no está limitado a, sílice bromado, sílice-titania bromado, sílice fluorado, sílice-alúmina fluorado, sílice-zirconia fluorado, sílice fluorado-clorado, sílice-titania fluorado, sílice clorado, sílice sulfatado, o cualquier combinación de los mismos. El soporte puede tratarse con uno o más iones metálicos además de o en vez de la una o más fuentes de ión haluro y/o fuentes de ión sulfato. Los iones metálicos ilustrativos pueden incluir, aunque no están limitados a, cobre, galio, molibdeno, plata, estaño, tungsteno, vanadio, zinc o cualquier combinación de los mismos. Los soportes activados adecuados pueden incluir los tratados y descritos en la Publicación WO núm. WO 2011/103402.

El soporte puede tener un área superficial que oscila de un mínimo de aproximadamente 1 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g o aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g a un máximo de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g o aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g. El soporte puede tener un volumen de poro que oscila de un mínimo de aproximadamente 0,01 cm<sup>3</sup>/g, aproximadamente 0,1 cm<sup>3</sup>/g, aproximadamente 0,8 cm<sup>3</sup>/g, o aproximadamente 1

cm<sup>3</sup>/g a un máximo de aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>/g, aproximadamente 2,5 cm<sup>3</sup>/g, aproximadamente 3 cm<sup>3</sup>/g o aproximadamente 4 cm<sup>3</sup>/g. El soporte puede tener un tamaño de partícula promedio que oscila de un mínimo de aproximadamente 0,1 µm, aproximadamente 0,3 µm, aproximadamente 0,5 µm, aproximadamente 1 µm, aproximadamente 5 µm, aproximadamente 10 µm, o aproximadamente 20 µm a un máximo de aproximadamente 50 µm, aproximadamente 100 µm, aproximadamente 200 µm o aproximadamente 500 µm. El tamaño de poro promedio del soporte puede oscilar de aproximadamente 10 Å a aproximadamente 1.000 Å, preferiblemente de aproximadamente 50 Å a aproximadamente 500 Å, y más preferiblemente de aproximadamente 75 Å a aproximadamente 350 Å.

Los soportes catalíticos adecuados pueden ser como se tratan y se describen en Hlatky, Chem. Rev. (2000), 100, 1347-1376 y Fink et al., Chem. Rev. (2000), 100, 1377-1390, Patentes de EE.UU. núms.: 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032 y 5.770.664, y WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187, y WO 97/02297.

## 15 Ejemplos

Para proporcionar un mejor entendimiento de la discusión precedente, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

Proceso de polimerización en fase gaseosa agitado en laboratorio

El reactor por lotes en fase gaseosa usado era un autoclave de acero inoxidable de 1,65 litros equipado con un agitador mecánico de velocidad variable. Para una mezcla máxima, el reactor se operó en un ángulo de 45 grados desde su posición vertical durante la polimerización. El reactor se cargó primero con aproximadamente 400 g de NaCl. El NaCl se pre-secó a 150°C al vacío durante 2 días. El reactor se secó calentando a aproximadamente 100°C bajo una corriente de nitrógeno durante un mínimo de 1 hora. Después de que el reactor se secó, la temperatura se disminuyó a aproximadamente 80°C y aproximadamente 5 gramos de metilaluminoxano soportado en sílice (SMAO) se añadió como un secuestrante. Después de añadir el SMAO, el reactor se selló y los componentes se agitaron ligeramente. El reactor se cargó entonces con hidrógeno (3.000 ppm) y 1-hexeno (C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>=0,004). El reactor se presurizó después a aproximadamente 1516, 85 kPa (220 psi) con etileno. Una vez que el reactor alcanzó el estado estacionario, se cargó el catalizador en el reactor usando una bomba de acero inoxidable para empezar la polimerización. Después de introducirse el catalizador, la temperatura del reactor se aumentó a aproximadamente 100°C y se mantuvo durante la polimerización. La polimerización se realizó durante aproximadamente 60 minutos y durante este tiempo el hidrógeno, la relación C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> y la presión de etileno permanecieron constantes. Al final de los 60 minutos, el reactor se enfrió, se ventiló y se abrió. La mezcla resultante se lavó después con agua, metanol y se secó.

El sistema catalítico para el ejemplo comparativo 1 (EjC. 1) se soportó y se preparó añadiendo aproximadamente 21 miligramos ("mg") de dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio ((Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrCl<sub>2</sub>) como el catalizador a una mezcla de aproximadamente 0,304 gramos de tolueno y aproximadamente 6,3 gramos de aceite mineral (Hydrobrite 380). Aproximadamente 1,04 gramos de SMAO se añadieron entonces a la mezcla y la mezcla combinada se movió durante 20 horas a temperatura ambiente para obtener una lechada catalítica homogénea con una carga de metaloceno de aproximadamente 0,051 mmoles/gramo.

El sistema catalítico para el Ejemplo 1 (Ej. 1) se soportó y se preparó repitiendo la preparación del EjC. 1 y añadiendo aproximadamente 60 mg de pentafluorofenol a la mezcla del compuesto catalítico (Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrCl<sub>2</sub>, tolueno, Hydrobrite 380 y SMAO. Se observó la formación de pequeñas burbujas cuando el pentafluorofenol se añadió al catalizador. La mezcla se movió durante 20 horas para producir una lechada catalítica homogénea que tenía una carga de metaloceno de aproximadamente 0,052 mmoles/gramo.

El sistema catalítico para el Ejemplo 2 (Ej. 2) se soportó y se preparó por combinación añadiendo aproximadamente 21 mg del catalizador (Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrCl<sub>2</sub> y aproximadamente 50 mg de pentafluorofenol con una mezcla de aproximadamente 0,307 gramos de tolueno y aproximadamente 6,35 gramos de Hydrobrite 380. La mezcla combinada se agitó durante aproximadamente 20 minutos y después se añadieron aproximadamente 1,04 gramos de SMAO. Esta mezcla combinada se movió entonces durante aproximadamente 20 horas para producir una lechada catalítica homogénea que tenía una carga de metaloceno de aproximadamente 0,048 mmoles/gramo.

El sistema catalítico para el Ejemplo comparativo 2 (EjC. 2) se soportó y se preparó añadiendo aproximadamente 21 mg de catalizador (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio dimetilo ((Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrMe<sub>2</sub>) a aproximadamente 6,19 gramos de Hydrobrite 380. La mezcla se agitó durante aproximadamente 20 minutos y después se añadieron aproximadamente 1,193 gramos de SMAO. Esta mezcla combinada se movió entonces durante aproximadamente 20 horas a temperatura ambiente para producir una lechada catalítica homogénea que tenía una carga de metaloceno de aproximadamente 0,050 mmoles/gramo.

El sistema catalítico para el Ejemplo 3 (Ej. 3) se soportó y se preparó añadiendo aproximadamente 19 mg del catalizador (Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrMe<sub>2</sub> a aproximadamente 6,147 gramos de Hydrobrite 380. Se añadieron después

aproximadamente 12 mg de pentafluorofenol y la mezcla se agitó durante aproximadamente 20 minutos. Aproximadamente 1,107 gramos de SMAO se añadieron entonces y la mezcla combinada se movió durante aproximadamente 20 horas a temperatura ambiente para producir una lechada catalítica homogénea que tenía una carga de metaloceno de aproximadamente 0,049 mmoles/gramo.

- 5 El sistema catalítico para el Ejemplo 4 (Ej. 4) se soportó y se preparó según el mismo procedimiento usado para preparar el Ej. 3 excepto que se usaron 40 mg de pentafluorofenol. El sistema catalítico para el Ejemplo 5 (Ej. 5) se preparó según el mismo procedimiento usado para preparar el Ej. 3 excepto que se usaron 51 mg de pentafluorofenol.

- 10 La Tabla 1 posterior resume la actividad catalítica para los ejemplos de polimerización en fase gaseosa agitada en laboratorio para los EjC. 1 y 2 y Ej. 1-5.

Catalizador	PFP/Zr, mol/mol	Actividad catalítica (gPE/g sistema catalítico·h)
EjC. 1	0,0	2,722
Ej. 1	6,1	4,058
Ej. 2	5,1	4,250
EjC. 2	0,0	2,558
Ej. 3	1,2	3,945
Ej. 4	3,2	6,221
Ej. 5	4,6	7,143

- 15 Como se ve en la Tabla 1, usando un catalizador de metaloceno hecho reaccionar con pentafluorofenol aumentó significativamente la actividad catalítica. La actividad catalítica se midió en gramos de polietileno ("PE") por gramo de sistema catalítico en una hora (gPE/g sistema catalítico·h). En el Ejemplo 2 donde el metaloceno se pre-mezcló con el pentafluorofenol a una relación molar PFP/Zr de 5,1, la productividad se aumentó en comparación con EjC. 1 de 2722 g/gh a 4250 g/gh, que representa un aumento de productividad de aproximadamente 56%. En el Ejemplo 1, donde el metaloceno se metió primero en SMAO y después se añadió el pentafluorofenol, la productividad también aumentó en aproximadamente 49% en comparación con EjC. 1. Por consiguiente, como se ve comparando los Ejemplos 1 y 2 que usaban ambos el mismo compuesto catalítico como el ejemplo comparativo EjC. 1, pero para la reacción con pentafluorofenol, el uso del pentafluorofenol aumentó significativamente la actividad catalítica. Los aumentos en la actividad catalítica pueden verse también comparando los Ejemplos 3, 4 y 5, con EjC. 2.

#### Proceso de polimerización en fase gaseosa agitado en laboratorio

- 25 El reactor por lotes en fase gaseosa usado fue el mismo que el usado en el EjC. 1 y 2 y los Ej. 1-5. Los catalizadores de metaloceno, opcionalmente con pentafluorofenol, se mezclaron en aceite mineral HB-380 y se inyectaron directamente en el reactor. Los catalizadores de metaloceno no estaban soportados y solo los aproximadamente 5 gramos de SMAO introducidos al reactor estaban presentes.

- 30 El sistema catalítico del Ejemplo comparativo EjC. 3 se preparó añadiendo aproximadamente 28 mg del catalizador  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$  a aproximadamente 10 gramos de aceite mineral (Hydrobrite 380) y la mezcla se agitó durante aproximadamente 20 minutos. La disolución catalítica tenía una carga de metaloceno de aproximadamente 8 mmoles/gramo de disolución. Aproximadamente 0,0647 gramos de disolución catalítica se introdujeron directamente al reactor.

- 35 El sistema catalítico del Ej. 6 se preparó añadiendo aproximadamente 28 mg del catalizador  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$  y 15 mg de pentafluorofenol a aproximadamente 10,1 gramos de aceite mineral (Hydrobrite 380). La mezcla se agitó durante aproximadamente 20 minutos. La disolución catalítica tenía una carga de metaloceno de aproximadamente 7,9 mmoles/gramo. Aproximadamente 0,0608 gramos de disolución catalítica se introdujeron al reactor.

- El sistema catalítico del Ej. 7 se preparó añadiendo aproximadamente 27 mg del catalizador  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$  y 32 mg de pentafluorofenol a aproximadamente 10,1 gramos de aceite mineral (Hydrobrite 380) y la mezcla se agitó durante aproximadamente 20 minutos. La disolución catalítica tenía una carga de metaloceno de aproximadamente 7,6 mmoles/gramo. Aproximadamente 0,0664 gramos de disolución catalítica se introdujeron al reactor.

- 40 El sistema catalítico del Ej. 8 se preparó disolviendo aproximadamente 0,5 gramos (aproximadamente 1,43 mmoles)

de  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$  en aproximadamente 10 ml de hexano para producir una primera disolución (Disolución A). Aproximadamente 0,529 gramos (aproximadamente 2,86 mmoles) de pentafluorofenol se disolvieron también en aproximadamente 10 ml de hexano para producir una segunda disolución (Disolución B). La disolución B se añadió lentamente a la Disolución A durante un periodo de tiempo de aproximadamente 10 min. La mezcla se agitó durante aproximadamente 2 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida para obtener aproximadamente 0,98 gramos de  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  como sólido blanco.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  0,57 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,24 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,65 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  en anillo de ciclopentadienilo), 1,77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  en anillo de ciclopentadienilo), 2,14 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5,45 (s, 1H, anillo de ciclopentadienilo), 5,77 (s, 4H, anillo de ciclopentadienilo).  $^{19}\text{F}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  -173,2 (t, 1F), -166,4 (t, 2F), -163,2 (d, 2F). Aproximadamente 55 mg de  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  se mezclaron después con aproximadamente 10 gramos de aceite mineral (Hydrobrite 380), se agitaron durante aproximadamente 3 horas para obtener una disolución homogénea. Aproximadamente 0,0684 gramos de la disolución se introdujeron al reactor.

El sistema catalítico del Ej. 9 se preparó disolviendo aproximadamente 1 gramo (aproximadamente 2,56 mmoles) de  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrCl}_2$  y aproximadamente 0,943 gramos (aproximadamente 5,12 mmoles) de pentafluorofenol en aproximadamente 40 ml de tolueno. Aproximadamente 1,43 ml (aproximadamente 10,24 mmoles) de trietilamina se añadieron después en gotas a temperatura ambiente y se dio la precipitación. La mezcla se agitó durante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente seguido por filtración para eliminar la fase sólida. El filtrado se evaporó a sequedad a presión reducida para obtener aproximadamente 1,56 gramos de  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  como sólido blanco.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  0,57 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,24 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,65 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  en anillo de ciclopentadienilo), 1,77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  en anillo de ciclopentadienilo), 2,14 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5,45 (s, 1H, anillo de ciclopentadienilo), 5,77 (s, 4H, anillo de ciclopentadienilo).  $^{19}\text{F}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  -173,2 (t, 1F), -166,4 (t, 2F), -163,2 (d, 2F). Aproximadamente 55 mg de  $(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  se mezclaron después con aproximadamente 10 gramos de aceite mineral (Hydrobrite 380), se agitaron durante aproximadamente 3 horas para obtener una disolución homogénea. 0,0617 gramos de disolución se introdujeron al reactor.

La Tabla 2 posterior resume la actividad catalítica para la polimerización en fase gaseosa agitada en laboratorio para el EjC. 3 y Ej. 6-9.

	Catalizador	$\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}/\text{Zr}$ , mol/mol	Actividad catalítica (gPE/mmol Cat·h)
EjC. 3	$(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$	0,0	141,615
Ej. 6	$(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrMe}_2 + \text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	1,0	198,209
Ej. 7	$(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{ZrMe}_2 + \text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	2,2	238,407
Ej. 8	$(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$	2,0	257,127
Ej. 9	$(\text{Me}_4\text{Cp})(n\text{-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$	2,0	256,323

Como en los ejemplos anteriores, el catalizador de metaloceno introducido con o hecho reaccionar previamente con pentafluorofenol mostraron actividad catalítica significativamente aumentada. La actividad catalítica se midió en gramos de polietileno ("PE") por mmol de catalizador de metaloceno en una hora (gPE/g Cat·h). Como puede verse en la Tabla 2, la actividad catalítica para el Ej. 6 fue aproximadamente 40% mayor que la del ejemplo comparativo EjC. 3, la actividad catalítica para el Ej. 7 fue aproximadamente 68,3% mayor que la del ejemplo comparativo EjC. 3, la actividad catalítica para el Ej. 8 fue aproximadamente 81,5% mayor que la del ejemplo comparativo EjC. 3, y la actividad catalítica para el Ej. 9 fue aproximadamente 81,0% mayor que la del ejemplo comparativo EjC. 3.

Proceso de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa en planta piloto

Un sistema catalítico mixto que produjo polietileno bimodal se evaluó usando un proceso de polimerización en fase gaseosa en planta piloto. Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto continuo de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros en altura del lecho. El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con comonomero líquido se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la tubería de gas de reciclaje. Se usó hexeno como el comonomero y se introdujo a una relación molar de hexeno:etileno de 0,004. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonomero se controlaron para mantener fijos los objetivos de la composición. La concentración de etileno se controló para mantener constante una presión parcial del etileno. El hidrógeno se controló para mantener la concentración de hidrógeno a aproximadamente 3.000 ppm. Las concentraciones de todos los gases se midieron por un cromatograma de gases en línea para asegurar la composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado. Para el ejemplo comparativo EjC. 5 y Ej. 11, un auxiliar de continuidad se introdujo también al reactor de lecho fluidizado en una cantidad de

aproximadamente 40 ppm, en base al peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclado. El auxiliar de continuidad era una mezcla 1:1 de bis(2-hidroxietil)estearilamina y diestearato de aluminio que se suspendió en aceite mineral (Hydrobrite 380) para tener una concentración de lechada total de aproximadamente 20% en peso. No se usó auxiliar de continuidad para el EjC. 4 y Ej. 10.

5 En los ejemplos comparativos EjC. 4 y EjC. 5 el compuesto catalítico de metaloceno era  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$  y se usó como una disolución de catalizador de ajuste en conjunto con una mezcla de un catalizador no metaloceno, es decir,  $[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  y un segundo catalizador de metaloceno es decir,  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrCl}_2$ . La relación molar del no metaloceno al segundo metaloceno fue aproximadamente 3:1. En los Ejemplos 10 y 11 el catalizador de ajuste fue el metaloceno  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  y se usó en conjunto con la misma mezcla del no metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno usado en los ejemplos comparativos EjC. 4 y EjC. 5. Para los cuatro ejemplos, el catalizador  $[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  y el catalizador  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrCl}_2$  fue un sistema catalítico en polvo seco por pulverización. El producto polimérico producido en los cuatro ejemplos (EjC. 4, EjC. 5, Ej. 10 y Ej. 11) era un polietileno bimodal.

15 El catalizador no metaloceno, es decir,  $[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ , produjo la fracción de alto peso molecular del polietileno bimodal y el componente de metaloceno, es decir, el  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrCl}_2$  y, cuando está presente, el  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ , produjo la fracción de bajo peso molecular de polietileno bimodal. La parte principal del polietileno bimodal se produjo mediante el catalizador de ajuste que se alimentó en línea para mezclar con el catalizador no metaloceno antes de entrar al reactor. El uso de catalizador de ajuste proporciona buen control de la separación de peso molecular en base a la necesidad del producto. En el experimento de la planta piloto, la tasa de alimentación del catalizador sólido fue constante y la tasa de alimentación del catalizador de ajuste se ajustó para producir el polietileno bimodal objetivo. Los resultados de la polimerización se resumen en la Tabla 3 posterior.

Ejemplo	Catalizador de ajuste de metaloceno	Relación de HN5/2º Metaloceno	Índice de flujo ( $I_5$ )	Relación de índice de flujo ( $I_{21}/I_5$ )	Densidad
EjC. 4	$(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$	0,852	0,166	38,9	0,9487
Ej. 10	$(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$	1,251	0,165	36,6	0,9480
EjC. 5	$(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$	0,549	0,164	38,1	0,9491
Ej. 11	$(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$	0,669	0,158	37,8	0,9489

25 Cuando el catalizador de metaloceno de ajuste es más activo, se necesita menos catalizador de ajuste para alcanzar el producto objetivo y puede cuantificarse mediante la relación de HN5/metaloceno. Mayor relación de HN5/metaloceno significa catalizador de ajuste más activo. Los datos mostrados en la Tabla 3 anterior confirmaron que  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{Zr}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  es más activo que  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrMe}_2$ . El catalizador de metaloceno que tiene los grupos salientes pentafluorofenoxi (Ej. 10 y Ej. 11) mostraron un aumento en la productividad catalítica en comparación con el catalizador de metaloceno no reaccionado con pentafluorofenol (EjC. 4 y EjC. 5, respectivamente).

30 Proceso de polimerización en fase gaseosa agitado en laboratorio

En los EjC. 6 y 7 y los Ejemplos 12-15, se usaron catalizadores secos por pulverización con el reactor por lotes en fase gaseosa que se usó en los EjC. 1 y 2 y Ej. 1-5. Los catalizadores secos por pulverización se prepararon en un secador por pulverización Buchi a pequeña escala.

35 En el EjC. 6 se suspendió primero sílice Cabosil en tolueno en una botella con una barra agitadora. Se añadió MAO a la mezcla y se dejó mezclar toda la noche. Se añadió después catalizador  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrCl}_2$  a la lechada de Cabosil/MAO, que se agitó después durante 30 minutos. El catalizador no metaloceno, es decir,  $[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  se añadió después a la mezcla para alcanzar una relación de no metaloceno a metaloceno de 2 mol/mol, la mezcla se agitó después durante 5 a 15 minutos antes del secado por pulverización. La lechada catalítica se alimentó a la cabeza de pulverización del secador por pulverización Buchi a una velocidad de 3-4 ml/minuto y se usó un atomizador de nitrógeno para dispersar el material a través de la punta. La temperatura de secado por pulverización fue 15-20°C por encima del punto de inflamación del disolvente (es decir, el tolueno). Después de evaporar el disolvente, el material catalítico sólido se recogió para usar en el proceso de polimerización.

45 En los Ejemplos 12-14 se suspendió primero sílice Cabosil en tolueno en una botella con una barra agitadora. Se añadió MAO a la mezcla y se dejó mezclar toda la noche. El catalizador  $(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrCl}_2$  y el pentafluorofenol se mezclaron y se agitaron durante 20 minutos en una botella separada. Se añadió después mezcla de



5 metaloceno/PFP a la lechada de Cabosil/MAO, que se agitó después durante 30 minutos. El catalizador no metaloceno, es decir, [(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> se añadió después a la mezcla, que se agitó después durante 5 a 15 minutos antes de secar por pulverización. La formulación usada para estos ejemplos fue MAO (20%) 21 g; no metaloceno 0,22 g; (Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrCl<sub>2</sub> 0,065 g; la cantidad de PFP varió dependiendo de la relación mencionada en la Tabla 4; Cabosil 5,6 g; tolueno 200 g. Esta formulación dio relaciones molares de no metaloceno/(Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrCl<sub>2</sub> de 2, Al/Zr de 140, y dio aproximadamente 10 g de catalizador sólido. La lechada catalítica se alimentó a la cabeza de pulverizado del secador por pulverización Buchi a una velocidad de 3-4 ml/minuto y se usó un atomizador de nitrógeno para dispersar el material a través de la punta. Un pequeño émbolo se presionó a través de la punta cada 7 a 10 segundos para mantener la punta limpia. La temperatura de secado por pulverización fue 15-20°C por encima del punto de inflamación del disolvente (es decir, el tolueno). Tras evaporar el disolvente, el material catalítico sólido se recogió para usar en el proceso de polimerización. El Ejemplo 14 fue una marcha de repetición del Ejemplo 12 realizado 8 días después de que el Ejemplo 12 se polimerizara usando el catalizador restante de la fabricación del catalizador para el Ejemplo 12.

15 El EjC. 7 usó una lechada de aceite del catalizador seco por pulverización que se usó en el EjC. 6. El ejemplo 15 usó la misma lechada oleosa que en el EjC. 7 excepto que se añadió pentafluorofenol a la lechada y se dejó mezclar antes de introducir el sistema catalítico suspendido en el reactor.

Los resultados de la polimerización del EjC. 6, EjC. 7 y Ejemplos 12-15 se muestran en la Tabla 4.

Catalizador	Relación MCN/PFP (mol/mol)	Cat. Usado (g)	Rendimiento del polímero (g)	Actividad catalítica (gPE/g sistema catalítico·h)
EjC. 6	0	0,0094	65,1	6925
Ej. 12	5	0,0080	75,2	9400
Ej. 13	8	0,0074	45	6081
Ej. 14	5	0,0062	54,4	8774
EjC. 7	0	0,0777 g de lechada	63,0	5727
Ej. 15	-	0,0664 g de lechada	56,4	6197

20 Los resultados de polimerización en la Tabla 4, muestran que el Ejemplo 12 que usó una relación de (Me<sub>4</sub>Cp)(n-pr-Cp)ZrCl<sub>2</sub>/PFP de 5 mostró actividad significativamente mayor (9400 g/gh) en comparación con el EjC. 6 (6925 g/g/h). Este resultado se verificó mediante una marcha de repetición (Ejemplo 14), que aún mostró un aumento en la actividad catalítica en comparación con el EjC. 6 incluso aunque el catalizador había envejecido a temperatura ambiente durante 8 días. Sin estar atados por la teoría, se cree que la disminución en la actividad vista en el Ejemplo 13 en comparación con el EjC. 6 es debido a una sobredosis del PFP durante la preparación del catalizador, de manera que cuando se usa PFP en grandes cantidades el PFP no solo sustituye los grupos saliente del metaloceno sino que también provoca alguna escisión del ligando [(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> reduciendo por consiguiente la actividad del componente no metaloceno y por consiguiente, reduciendo la actividad del sistema catalítico total.

30 Una comparación del Ejemplo 15 y el EjC. 7 también demostró un aumento en la actividad catalítica cuando el PFP se deja mezclar con la lechada catalítica usada.

#### Evaluación del PFP y metalocenos con base de hafnio

35 En el EjC. 8, se preparó un catalizador de metaloceno con base de hafnio como sigue. 2 gramos de sílice Ineos 757-875 se suspendieron en 5 ml de tolueno. En un recipiente separado se disolvieron 48 mg (0,113 mmoles) de bis(propilciclopentadienilhafnio dimetilo (HfPMe<sub>2</sub>) en 2 moles de tolueno. Después se añadieron 8,33 ml de disolución de MAO (10% en peso de tolueno, 12,5 mmoles) a la disolución de HfPMe<sub>2</sub>. La disolución de MAO/HfPMe<sub>2</sub> se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos y después se añadió a la lechada de sílice, que se agitó después a 50°C durante 30 minutos. El disolvente se evaporó después y el catalizador sólido se secó a alto vacío a 50°C durante 1 hora y después a temperatura ambiente durante 30 minutos. El metaloceno de hafnio soportado seco tenía un contenido en Hf y Al como se menciona en la Tabla 5.

40 En los Ejemplos 16-18 se preparó un PFP/Hf-metaloceno como sigue. 2 gramos de sílice Ineos 757-875 se suspendieron en 5 ml de tolueno. En un recipiente separado se disolvieron 48 mg (0,113 mmoles) de HfPMe<sub>2</sub> en 2

moles de tolueno y se mezclaron con cantidades variables de PFP (0,1M en tolueno) como se menciona en la Tabla 5 durante 20 minutos. A esta disolución se añadieron 8,33 ml de disolución de MAO (10% en peso en tolueno, 12,5 mml), la disolución resultante se agitó después a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se añadió después la mezcla a la lechada de sílice, que se agitó a 50°C durante 30 minutos. El disolvente se evaporó después y el catalizador sólido se secó a alto vacío a 50°C durante 1 hora y después a temperatura ambiente durante 30 minutos. Los catalizadores soportados secos tenían un contenido en Hf y un contenido de Al como se menciona en la Tabla 5.

Los catalizadores del EjC. 8 y los Ejemplos 16-17 se probaron bajo condiciones de polimerización en lechada. La polimerización en lechada se realizó en un reactor autoclave de 1 L usando isobuteno (500 mL) como los diluyentes. El reactor se pre-secó y se cargó con los diluyentes y TIBA como un secuestrante. Se introdujeron etileno (1378,95 kPa (200 psi) y comonomero de 1-hexeno (10 ml) en el reactor que se llevó hasta una temperatura de 90°C antes de la adición del catalizador. La polimerización se realizó típicamente aproximadamente durante aproximadamente 60 minutos. Al final de la reacción de polimerización, los diluyentes y monómero no reaccionado se ventilaron. El polímero se recogió, se secó y se pesó para calcular el rendimiento. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 5.

Catalizador	Contenido en Hf (% en peso)	Contenido en Al (% en peso)	Relación PFP/Hf (mol/mol)	Cat. usado (g)	Rendimiento del polímero (g)	Actividad catalítica (gPE/g sistema catalítico-h)
EjC. 8	0,68	11,9	0	0,06	208	3698
Ej. 16	0,71	12,0	1	0,05	198	3973
Ej. 17	0,72	11,5	2	0,04	185	4206
Ej. 18	0,71	11,4	4	0,04	192	4891

Como se muestra en la Tabla 5, los catalizadores de metaloceno que se modificaron por PFP tenían mayor productividad (hasta 30% más) en comparación con el catalizador basado en hafnio del EjC. 8.

El EjC. 9 y el Ejemplo 19 probaron catalizadores en un reactor en fase gaseosa. El EjC. 9 usó el mismo catalizador que el EjC. 8 y el Ejemplo 19 usó el mismo catalizador que el Ejemplo 18. La polimerización en fase gaseosa se realizó en un autoclave de acero inoxidable de 1,65 litros equipado con un agitador mecánico de velocidad variable. Para una mezcla máxima, el reactor se operó en un ángulo de 45° desde su polimerización vertical durante la polimerización. El reactor se cargó primero con 400 g de NaCl (pre-secado a 150°C al vacío durante 2 días) y se secó por calentamiento a 100°C bajo una corriente de nitrógeno durante un mínimo de una hora. Después de secar el reactor, la temperatura se disminuyó a 80°C para introducir 5 g de SMAO como un secuestrante con ayuda de la presión de nitrógeno. Después de añadir el SMAO el reactor se selló y los componentes se agitaron suavemente. El reactor se cargó entonces con 400-450 ppm de hidrógeno y 1-hexeno (C6/C2 = 0,017), y se presurizó con 1516,85 kPa (220 psi) de etileno. Una vez que el sistema alcanzó un estado estacionario se introdujo el catalizador en el reactor usando una bomba de acero inoxidable para empezar la polimerización. La temperatura del reactor se aumentó después a 85°C que se mantuvieron a lo largo del proceso de polimerización. La reacción de polimerización se realizó durante aproximadamente 60 minutos y durante este tiempo el hidrógeno, C6/C2 y la presión de etileno permanecieron constantes. Al final de la polimerización el reactor se enfrió, se ventiló y se abrió. La mezcla de polímero resultante se lavó después con agua, metanol y se secó.

Catalizador	Relación PFP/Hf (mol/mol)	Cat. usado (g)	Rendimiento del polímero (g)	Actividad catalítica (gPE/g sistema catalítico-h)	I <sub>21</sub>	I <sub>5</sub>	I <sub>2</sub>	MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )
EjC. 9	0	0,0151	85	5629	29,85	3,56	1,238	24,1
Ej. 19	4	0,015	96	6400	49,51	5,71	2,006	24,7

Como se ve en la Tabla 6, además de la productividad mejorada, el análisis del polímero resultante también indicó que el MFR del polímero producido no se alteró sustancialmente por el uso del PFP en comparación con el grupo saliente de Me.

- 5 El conjunto final de ejemplos se realizó para evaluar el efecto de PFP en el catalizador formado "in situ". En el EjC. 10 el catalizador  $\text{HfPMe}_2$  del EjC. 8 se suspendió en aceite mineral, y la lechada de aceite mineral se inyectó directamente en un reactor en fase gaseosa que se operó como se describe anteriormente con referencia al EjC. 9 y el Ej. 19. El catalizador se activó in situ con el SMAO en el reactor. En los Ejemplos 20-23, se dejó al PFP reaccionar con el catalizador  $\text{HfPMe}_2$  del EjC. 8 en aceite mineral; la lechada de aceite mineral se inyectó directamente después en un reactor en fase gaseosa que se operó como se describe anteriormente con referencia al EjC. 9 y el Ej. 19. El catalizador se activó in situ con el SMAO en el reactor. Los resultados de la polimerización se describen en la Tabla 7.

Catalizador	Relación PFP/Hf (mol/mol)	Lechada de Cat. usado (g)	Rendimiento del polímero (g)	Actividad catalítica (gPE/mmol de sistema catalítico·h)
EjC. 10	0	0,0648	106	75140
Ej. 20	2	0,0662	175	122783
Ej. 21	5	0,0587	140	110766
Ej. 22	10	0,0616	160	120650
Ej. 23	20	0,0622	162	120970

- 10 Como se describe en la Tabla 7, en comparación con el EjC. 10, un aumento de productividad de aproximadamente 60% se alcanzó añadiendo PFP a la lechada de catalizador a una relación de PFP/Hf de 2. Aunque los Ejemplos 21-23 mostraron una productividad aumentada en comparación con el EjC. 10, el aumento de la relación de PFP/Hf por encima de 2 no dio por resultado ningún aumento adicional en la productividad en comparación con el Ejemplo 20.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una poliolefina, que comprende:

poner en contacto una o más olefinas con un sistema catalítico en un reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir una poliolefina, en el que el sistema catalítico comprende

5 un primer compuesto catalítico de metaloceno que comprende:

un primer átomo de metal de transición;

dos ligandos ciclopentadienilo unidos al primer átomo de metal de transición, y

dos grupos salientes unidos al primer átomo de metal de transición, en los que al menos un grupo saliente se selecciona del grupo que consiste en un halo-fenoxi y un halo-alcoxi;

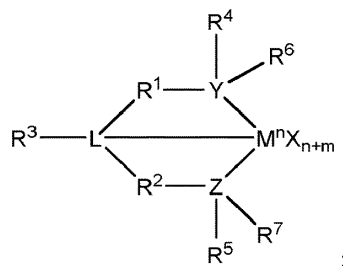
10 en el que el primer compuesto catalítico de metaloceno se selecciona de bis(pentafluorofenóxido) de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio; bis(pentafluorofenóxido) de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio; bis(pentafluorofenóxido) de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio; bis(pentafluorofenóxido) de bis(3-n-butil-1-metilciclopentadienil)zirconio; bis(pentafluorofenóxido) de rac-Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>Zr; o cualquier combinación de los mismos; y

15 en el que el primer compuesto catalítico de metaloceno tiene una productividad catalítica que es al menos 20% mayor que un compuesto catalítico de metaloceno comparativo usado para producir la misma poliolefina, en el que el compuesto catalítico de metaloceno comparativo es el mismo que el primer compuesto catalítico de metaloceno pero no tiene un grupo saliente que es un halo-fenoxi o un halo-alcoxi y en vez de eso tiene grupos salientes metilo.

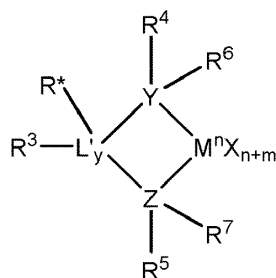
20 2. El método según la reivindicación 1, en el que el método se usa para producir una poliolefina bimodal y el sistema catalítico comprende además al menos uno de un compuesto catalítico no metaloceno y un segundo compuesto de metaloceno.

3. El método según la reivindicación 2, en el que el sistema catalítico comprende además un compuesto catalítico no metaloceno que comprende un segundo átomo de metal de transición y un ligando que comprende al menos un átomo del Grupo 14, 15 o 16, en el que el átomo del Grupo 14, 15 o 16 está unido al segundo metal de transición.

25 4. El método según la reivindicación 2, en el que el sistema catalítico comprende además un compuesto catalítico no metaloceno que tiene una fórmula:



o



30 en el que M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14; cada X es independientemente un grupo saliente aniónico; y es 0 o 1; n es el estado de oxidación de M; m es la carga formal del ligando representado por YZL o YZL; L es un elemento del Grupo 15 o 16; L' es un elemento del grupo 15 o 16 o un grupo que contiene el Grupo 14; Y es un elemento del Grupo 15; Z es un elemento del Grupo 15; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene un heteroátomo que tiene hasta

35 veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar interconectados el uno con el otro; R<sup>3</sup> está ausente, es un grupo hidrocarbonado, hidrógeno, un halógeno o un grupo que contiene

heteroátomo; R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido, o un sistema anular múltiple; R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar interconectados el uno con el otro; R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están independientemente ausente, son hidrógeno, un grupo alquilo, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo; y R<sup>7</sup> está ausente, es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo.

5. El método según la reivindicación 2, en el que el sistema catalítico comprende además un segundo compuesto catalítico de metaloceno que tiene la fórmula:



10 en el que M es un átomo del Grupo 4, 5 o 6; Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> están cada uno unido a M y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de ciclopentadienilo sustituido, ligandos isolobales a ciclopentadienilo y ligandos sustituidos isolobales al ciclopentadienilo; (A) es un grupo de formación de puentes divalente unido tanto a Cp<sup>A</sup> como a Cp<sup>B</sup> seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> divalentes e hidrocarbonilos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, en el que los hidrocarbonilos que contienen heteroátomo comprenden de uno a tres heteroátomos; X es un grupo saliente  
15 seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, carboxilatos, acetilacetatos, alcóxidos, un halo-fenoxi y un halo-alcoxi; y n es un número entero de 1 a 3.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el primer compuesto catalítico de metaloceno y el compuesto catalítico no metaloceno se introducen independientemente al reactor de polimerización para producir el sistema catalítico mixto en el reactor de polimerización.

20 7. El método según la reivindicación 6, en el que el compuesto catalítico no metaloceno se combina con un segundo compuesto catalítico de metaloceno para formar una mezcla catalítica de no metaloceno/segundo metaloceno, que se introduce en el reactor de polimerización independientemente del primer compuesto catalítico de metaloceno.

8. El método según la reivindicación 7, comprende además ajustar una cantidad del primer compuesto catalítico de metaloceno introducido al reactor de polimerización respecto a la mezcla de catalizador no metaloceno/segundo metaloceno.

9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el primer compuesto catalítico de metaloceno y el compuesto catalítico no metaloceno se combinan el uno con el otro de forma externa al reactor de polimerización para producir un sistema catalítico mixto que se introduce al reactor de polimerización.

30 10. El método según la reivindicación 9, que comprende además introducir un segundo compuesto catalítico de metaloceno al reactor de polimerización independientemente del sistema catalítico mixto.

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que una relación molar del compuesto catalítico no metaloceno al primer compuesto catalítico de metaloceno oscila de 0,2 a 5.

12. El método según la reivindicación 2, que comprende:

35 poner en contacto una o más olefinas con un sistema catalítico mixto en el reactor de polimerización en condiciones suficientes para producir una poliolefina bimodal, comprendiendo el sistema catalítico mixto el primer compuesto catalítico de metaloceno y un compuesto catalítico no metaloceno,

en el que el compuesto catalítico no metaloceno comprende un segundo átomo de metal de transición y un ligando que comprende al menos un átomo del Grupo 14, 15 o 16, en el que el átomo del Grupo 14, 15 o 16 está unido al segundo metal de transición; y

40 en el que una relación molar del compuesto catalítico no metaloceno al primer compuesto catalítico de metaloceno es mayor que una relación molar de un sistema catalítico mixto comparativo para hacer la misma poliolefina bimodal, en el que el sistema catalítico mixto comparativo contiene el mismo compuesto catalítico no metaloceno y el mismo primer compuesto catalítico de metaloceno pero no tiene un grupo saliente que sea un halo-fenoxi o un halo-alcoxi y en vez de eso tiene grupos saliente metilo.

45