

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 074**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C07F 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2008 PCT/US2008/011055**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2009 WO09045300**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2008 E 08835805 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2193151**

54 Título: **Catalizadores de polimerización para la producción de polímeros con alta incorporación de comonomeros**

30 Prioridad:

**28.09.2007 US 904728**

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

**08.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, QING y  
CRAIN, TONY R.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 730 074 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**

Catalizadores de polimerización para la producción de polímeros con alta incorporación de comonómeros

**5 Antecedentes de la invención**

Las presentes técnicas se refieren al campo de las composiciones organometálicas, las composiciones catalíticas de polimerización de olefinas y a métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas utilizando una composición catalítica.

10 Esta sección pretende presentar al lector aspectos de la técnica que pueden estar relacionados con aspectos de la presente invención, que se describen y/o reivindican a continuación. En consecuencia, debe entenderse que estas declaraciones deben leerse a esta luz, y no como admisiones del estado de la técnica anterior.

15 Las poliolefinas se pueden preparar utilizando catalizadores y diversos tipos de reactores de polimerización que causan la combinación de varios monómeros, como las alfa olefinas, en cadenas de polímero. Estas alfa olefinas se obtienen del procesamiento de hidrocarburos, como el petróleo, en varios productos petroquímicos. Se pueden obtener diferentes propiedades si dos o más monómeros de alfa-olefina diferentes se polimerizan para formar un copolímero. Si se utiliza la misma alfa-olefina para la polimerización, el polímero se puede denominar como homopolímero. A  
20 medida que estas cadenas de polímero se desarrollan durante la polimerización, pueden formar partículas sólidas, como pelusas o gránulos, que poseen ciertas propiedades e imparten diversas propiedades mecánicas y físicas a los productos finales que comprenden estos polímeros.

25 Los productos hechos de poliolefinas se han vuelto cada vez más frecuentes en la sociedad como productos plásticos. Un beneficio de estas poliolefinas es que generalmente no son reactivas cuando se ponen en contacto con diversos bienes o productos. En particular, los productos plásticos de polímeros de poliolefina (como el polietileno, el polipropileno y sus copolímeros) se utilizan para envases minoristas y farmacéuticos (como bolsas de exhibición, botellas y envases de medicamentos), envases para alimentos y bebidas (como botellas de jugo y refrescos). ), recipientes para el hogar e industriales (como cubos, tambores y cajas), artículos para el hogar (como  
30 electrodomésticos, muebles, alfombras y juguetes), componentes de automóviles, productos de conducción de fluidos, gas y electricidad (tales como envoltura de cables, tuberías y conductos), y varios otros productos industriales y de consumo.

35 Se utilizan muchos métodos para la fabricación de productos a partir de poliolefinas, incluidos pero no limitados a, moldeado por soplado, moldeado por inyección, moldeado por rotación, diversos métodos de extrusión, termoformado, moldeado de láminas y fundición. Los requisitos mecánicos de la aplicación del producto final, como la resistencia a la tracción y la densidad, y/o los requisitos químicos, como la estabilidad térmica, el peso molecular y la reactividad química, generalmente determinan qué tipo de poliolefina es adecuada y proporciona las mejores capacidades de procesamiento durante la fabricación.

40 Alt et al (Journal of Organometallic Chemistry 518 (1996) 7-15) describen precursores de catalizadores especificados con estructuras definidas y catalizadores preparados a partir de los mismos que se dice que son útiles para la polimerización específica de sindio del propileno.

45 El documento EP 1 138 687 A1 describe un compuesto de metaloceno definido para producir un catalizador que se dice que es capaz de preparar un polímero isotáctico con una alta actividad de polimerización.

50 El documento US 2007/0179044 A1 describe un catalizador de polimerización para producir polímeros de alto peso molecular con bajos niveles de ramificación de cadena larga.

El documento WO 92/09640 A describe un proceso para producir un polímero olefínico usando un compuesto de metal de transición definido, un compuesto que forma un complejo iónico por reacción con el compuesto de metal de transición y un compuesto de organoaluminio.

**55 Descripción breve de las figuras**

Las ventajas de la invención pueden ser evidentes al leer la siguiente descripción detallada y al hacer referencia a los dibujos en los que:

60 La Fig. 1 representa las estructuras químicas de los metalocenos ilustrativos de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas; y

La Fig. 2 representa las estructuras químicas de los metalocenos de referencia.

**65 Descripción detallada**

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

La actividad es una medida del rendimiento del catalizador, expresada como la masa del polímero producido por la masa del catalizador utilizado. Cabe señalar que un catalizador de polimerización generalmente no se consume estrictamente, pero normalmente permanece como un residuo inactivo en el polímero.

Las composiciones catalíticas de complejos organometálicos pueden ser útiles tanto para la homopolimerización del etileno como para la copolimerización del etileno con comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno u otras  $\alpha$ -olefinas superiores.

La incorporación de comonómeros disminuye la cristalinidad, el punto de fusión y la densidad de los polímeros. Esto da como resultado un polímero que es menos rígido y tiene un mayor impacto que un homopolímero de peso molecular equivalente. Más importante aún, la capacidad de modificar la cantidad y el tipo de comonómero permite que las propiedades del polímero se adapten a aplicaciones específicas. Los ejemplos de tal adaptación pueden incluir botellas de leche, que pueden requerir un polietileno rígido de alta densidad, para estirar las resinas de película, que pueden requerir un polietileno flexible de muy baja densidad.

La copolimerización efectiva a menudo puede requerir que el comonómero se agregue al reactor en concentraciones significativamente más altas que las presentes en el polímero final. Este es un resultado de una incorporación menor a la deseable del comonómero en la cadena del polímero. Esta baja incorporación reduce la eficiencia del proceso, aumentando los costos de producción. Además, ciertos tipos de catalizadores pueden mostrar una mala incorporación de comonómeros, limitando su uso en la formación de copolímeros.

Muchos tipos de sistemas catalíticos para producir poliolefinas no incorporan eficientemente co-monómeros. En consecuencia, estos sistemas catalíticos pueden no ser ideales para la producción de resinas de baja densidad. Sin embargo, a diferencia de otros sistemas catalíticos, ciertos catalizadores de metaloceno pueden ser efectivos para incorporar comonómeros, y pueden ser útiles en la producción de resinas de baja densidad. Además, los catalizadores de metaloceno preparados de acuerdo con las presentes técnicas pueden incorporar comonómero a velocidades más altas que los catalizadores de metaloceno actuales utilizados para producir resinas de baja densidad (<0,92 g/cc) en procesos de suspensión. Por consiguiente, los metalocenos de las presentes técnicas pueden ser útiles para la producción de elastómeros en un proceso de suspensión.

La presente invención se refiere a nuevas composiciones catalíticas, a métodos para preparar composiciones catalíticas, y a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas. La invención abarca una composición catalítica como se define en el presente documento. La composición catalítica formada como el producto de contacto puede incluir los compuestos puestos en contacto, los productos de reacción formados a partir de los compuestos puestos en contacto, o ambos. Tal composición catalítica puede tener una incorporación de comonómero mejorada sobre otros tipos de sistemas de metaloceno. En otras realizaciones, la presente invención incluye métodos para preparar la composición catalítica presentada en este documento, y en otras realizaciones más, la presente invención incluye métodos para polimerizar olefinas empleando la composición de catalizador presentada en este documento. Como se describe anteriormente, la designación del compuesto de organoaluminio como un componente opcional en el producto de contacto pretende reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando puede no ser necesario impartir actividad catalítica a la composición que incluye el producto de contacto, tal como se entiende por Uno de habilidad ordinaria en el arte. Para facilitar la discusión de las técnicas actuales, las divulgaciones contenidas en este documento se presentan en secciones.

La Sección I presenta composiciones y componentes catalíticos de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas. Las composiciones y componentes catalíticos incluyen compuestos de metaloceno, compuestos opcionales de organo aluminio, activadores/cocatalizadores, ejemplos no limitativos de composiciones catalíticas y monómeros de olefinas que se pueden emplear en las presentes técnicas.

La Sección II presenta técnicas para la preparación de composiciones catalíticas ilustrativos utilizando los componentes discutidos en la Sección I. Estas preparaciones incluyen el contacto previo de las composiciones catalíticas con olefinas, el uso de múltiples etapas de contacto previo, las relaciones de composición que se pueden usar en las composiciones catalíticas de las presentes técnicas, los procesos de preparación de catalizadores a modo de ejemplo y las actividades de catalizadores (en términos de polímero producido por catalizador de peso por hora) que se pueden obtener a partir de las composiciones catalíticas de las presentes técnicas.

La sección III discute varios procesos en los que las composiciones catalíticas de las presentes técnicas se pueden usar para la polimerización. Los procesos particulares discutidos incluyeron polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gas y polimerizaciones en fase líquida. Otra información relevante para la implementación de las composiciones catalíticas de las técnicas actuales también se presenta en esta sección, incluidos los sistemas de plantas para la alimentación y la eliminación de polímeros de los reactores, las condiciones de polimerización particulares y los productos ejemplares que se pueden fabricar a partir de polímeros formados utilizando composiciones catalíticas de las técnicas actuales.

La sección IV presenta ejemplos no limitativos de polímeros preparados usando composiciones catalíticas de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas. Los ejemplos incluyen datos que indican las mejoras en la incorporación de comonómeros que se pueden obtener para polímeros preparados usando composiciones catalíticas ejemplares de las presentes técnicas. También se discuten los resultados que se pueden obtener para los pesos moleculares y las actividades del catalizador utilizando las composiciones catalíticas ilustrativas.

La Sección V presenta procedimientos experimentales que se pueden usar para hacer y probar composiciones catalíticas ilustrativas de acuerdo con realizaciones de las técnicas actuales. Se discute un método para la determinación del tamaño de poro. Además, la sección incluye una discusión de una técnica que se puede usar para medir la incorporación de comonómeros. La Sección V también analiza técnicas ilustrativas para la síntesis de los diversos componentes del polímero. Estos procedimientos incluyen técnicas para fabricar los soportes activadores de sílice fluorada y alúmina sulfurada. Los procedimientos también incluyen técnicas para fabricar metalocenos y polímeros ilustrativos, de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

## 15 I. Composición y componentes catalíticos

### A. Los compuestos de metaloceno

#### 20 1. Descripción general

La presente invención proporciona una composición catalítica que tiene un compuesto de ansa-metaloceno estrechamente puentado como se define en el presente documento, un activador como se define en el presente documento y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio. En la siguiente subsección 2 se presenta una descripción general del complejo ansa-metaloceno.

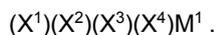
Los metalocenos descritos en este documento son, por lo tanto, compuestos de tipo bis( $\eta^5$ -cicloalcadienilo) puentados. El grupo puente que conecta los ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo tiene la fórmula E(Cyc), en la que E es un átomo de carbono, y E está unida a  $X^1$  y  $X^2$ , y en la que Cyc es  $(CH_2CH_2CH_2CH_2)$  o  $(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$  con cada extremo conectado a E para formar una estructura de anillo (en lo sucesivo, "un resto puente cíclico").

Tales grupos E(Cyc) puente incluyen,  $> C(CH_2CH_2CH_2CH_2)$  y  $> C(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$ . En estos ejemplos, cada extremo de la cadena de carbonos está conectado al carbono inicial. El grupo Cyc también puede ser sustituido en uno o más puntos por cualquiera de los grupos enumerados a continuación.

Además, un sustituyente en los ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo es un grupo alqueno sustituido o no sustituido, que tiene hasta 12 átomos de carbono. En las realizaciones de las presentes técnicas, el grupo alqueno puede estar unido al ligando  $\eta^5$ -ciclopentadienil. Estas realizaciones se ven en las fórmulas estructurales generales presentadas en la siguiente subsección 3. Los complejos de metaloceno ilustrativos, de acuerdo con realizaciones de la presente invención, se muestran en la siguiente subsección 4.

#### 40 2. Fórmula de metaloceno general

En realizaciones de las presentes técnicas, el ansa-metaloceno de las presentes técnicas se puede expresar mediante la fórmula general:



En esta fórmula,  $M^1$  es titanio, zirconio, o hafnio,  $X^1$  y  $X^2$  son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido. Un sustituyente en  $X^1$  y  $X^2$  es un grupo puente que tiene la fórmula E (Cyc), en donde E es un átomo de carbono, y E está unido a  $X^1$  y  $X^2$ , y en donde Cyc es  $(CH_2CH_2CH_2CH_2)$  o  $(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$  con cada extremo conectado a E para formar una estructura de anillo. En realizaciones de las presentes técnicas, un sustituyente en los ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo es un grupo alqueno sustituido o no sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los sustituyentes  $X^3$  y  $X^4$  son independientemente: F, Cl, Br o I; un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono; y/o  $OBR^A_2$  o  $SO_3R^A$ , en donde  $R^A$  puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 12 átomos de carbono. Cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, grupo alquilo o alqueno sustituido, o en Cyc puede ser independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo de azufre, un grupo de nitrógeno, un grupo de fósforo, un grupo de arsénico, un grupo de carbono, un grupo de silicio o un grupo de boro, cualquiera de los cuales puede tener de 1 a 20 átomos de carbono. Alternativamente, pueden estar presentes sustituyentes adicionales, que incluyen haluros o hidrógeno.

El grupo alqueno unido a los ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo puede tener hasta 20 átomos de carbono. En una realización ilustrativa, el grupo alqueno puede tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono. Los grupos alqueno ilustrativos pueden incluir 3-butenilo, 4-pentenilo, 5-hexenilo, 6-heptenilo

o 7-octenilo.

Mientras que el sustituyente alqueno en los ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo puede estar sin sustituir, alternativamente, el grupo alqueno puede estar sustituido. Cualquier sustituyente presente se puede seleccionar independientemente de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo de oxígeno, un grupo de azufre, un grupo de nitrógeno, un grupo de fósforo, un grupo de arsénico, un grupo de carbono, un grupo de silicio, un grupo de boro, o un análogo sustituido del mismo, cualquiera de los cuales puede tener de 1 a 20 átomos de carbono. Los sustituyentes también pueden incluir un haluro o hidrógeno. Además, esta descripción de otros sustituyentes en el grupo alquilo o alqueno puede incluir análogos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales o sustituidos con heteroátomos de estos restos.

Además de contener un grupo puente que tiene la fórmula E (Cyc) y un grupo alqueno como se describe anteriormente, los ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo también pueden tener otros sustituyentes. Por ejemplo, estos sustituyentes pueden ser los mismos grupos químicos o restos que pueden servir como ligandos  $X^3$  y  $X^4$  de ansa-metalocenos. Así, cualquier sustituyente adicional en los ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo, cualquier sustituyente en el grupo alqueno sustituido, cualquier sustituyente en el grupo Cyc,  $X^3$  y  $X^4$  pueden ser grupos independientes que incluyen un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo de oxígeno, un grupo de azufre, un grupo de nitrógeno, un grupo de fósforo, un grupo de arsénico, un grupo de carbono, un grupo de silicio, un grupo de boro, o un análogo sustituido del mismo, cualquiera de los cuales puede tener de 1 a 20 átomos de carbono. Los sustituyentes también pueden incluir un haluro o hidrógeno, siempre que estos grupos no terminen la actividad de la composición catalítica. Además, esta lista puede incluir sustituyentes que se pueden caracterizar en más de una de estas categorías, como el bencilo. Los sustituyentes también pueden incluir indenilo sustituido y fluorenilo sustituido, incluyendo indenilos parcialmente saturados y fluorenilos tales como, por ejemplo, grupos tetrahidroindenilo, grupos tetrahidrofluorenilo y grupos octahidrofluorenilo. Los ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes se discuten a continuación.

Los grupos alifáticos que se pueden usar como sustituyentes incluyen, por ejemplo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno y un grupo cíclico. Esto puede incluir todos los análogos sustituidos, no sustituidos, ramificados y lineales o derivados de los mismos, en donde cada grupo puede tener de uno a 20 átomos de carbono. Así, los grupos alifáticos pueden incluir, por ejemplo, hidrocarburos tales como parafinas y alquenos. Por ejemplo, los grupos alifáticos pueden incluir grupos como metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo y butenilo.

Los grupos aromáticos que se pueden usar como sustituyentes incluyen, por ejemplo, fenilo, naftilo y antraceno. Los derivados sustituidos de estos compuestos también se incluyen, en donde cada grupo puede tener de 6 a 25 carbonos. Dichos derivados sustituidos pueden incluir, por ejemplo, tolilo, xililo y mesitilo, incluyendo cualquier derivado sustituido con heteroátomo de los mismos.

Los grupos cíclicos que se pueden usar como sustituyentes incluyen, por ejemplo, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tales como fenilo y grupos bicíclicos, así como derivados sustituidos de los mismos, que tienen en cada caso aproximadamente de 3 a 20 átomos de carbono. Así, los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos sustituidos, tales como el furanilo, pueden incluirse aquí. Dichos sustituyentes pueden incluir grupos alifáticos y cíclicos, por ejemplo, grupos que tienen tanto una parte alifática como una parte cíclica. Los ejemplos de estos sustituyentes pueden incluir grupos tales como:  $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$  donde m puede ser un número entero de 1 a 10, y q puede ser un número entero de 1 a 5, inclusive;  $-(CH_2)_mC_6H_qR_{11-q}$  en donde m puede ser un número entero de 1 a 10, y q puede ser un número entero de 1 a 11, inclusive; o  $-(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$  donde m puede ser un número entero de 1 a 10, y q puede ser un número entero de 1 a 9, inclusive. Como se definió anteriormente, R se puede seleccionar independientemente de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido del mismo, incluido un haluro, un alcóxido o un derivado sustituido con amida o un análogo del mismo; cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En diversas realizaciones, tales grupos alifáticos y cíclicos pueden incluir, por ejemplo:  $-CH_2C_6H_5$ ;  $-CH_2C_6H_4F$ ;  $-CH_2C_6H_4Cl$ ;  $-CH_2C_6H_4Br$ ;  $-CH_2C_6H_4I$ ;  $-CH_2C_6H_4OMe$ ;  $-CH_2C_6H_4OEt$ ;  $-CH_2C_6H_4NH_2$ ;  $-CH_2C_6H_4NMe_2$ ;  $-CH_2C_6H_4NEt_2$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_5$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4F$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4Br$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4I$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$ ;  $CH_2CH_2C_6H_4NH_2$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$ ;  $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$ ; cualquier regioisómero del mismo, y cualquier derivado sustituido del mismo.

Los sustituyentes pueden contener heteroátomos, incluidos haluros, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o arsénico. Ejemplos de haluros incluyen: fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro. Como se usa en este documento, los grupos de oxígeno son grupos que contienen oxígeno, que incluyen, por ejemplo, grupos alcoxi o ariloxi (-OR), en donde R puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono. Tales grupos alcoxi o ariloxi (-OR) grupos pueden incluir, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi o fenoxi sustituido. Como se usa en este documento, los grupos de azufre son grupos que contienen azufre, que incluyen, por ejemplo, -SR, en donde R en varias realizaciones puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 carbonos átomos. Como se usa en este documento, los grupos de nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que pueden incluir, por ejemplo, grupos  $-NR_2$  o piridilo,

en los que R en diversas realizaciones puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Como se usa en este documento, los grupos de fósforo son grupos que contienen fósforo, que pueden incluir, por ejemplo,  $-PR_2$ , en donde R en varias realizaciones puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Como se usa en este documento, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que pueden incluir, por ejemplo,  $-AsR_2$ , en donde R en varias realizaciones puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono.

Como se usa en este documento, los grupos de carbono son grupos que contienen carbono, que pueden incluir, por ejemplo, grupos haluro de alquilo. Dichos grupos haluros de alquilo pueden incluir grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos haluro de alqueno o alqueno con 1 a 20 átomos de carbono, grupos haluro de aralquilo o aralquilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, incluyendo derivados sustituidos de los mismos.

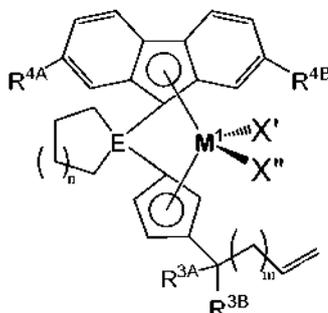
Tal como se usa en este documento, los grupos de silicio son grupos que contienen silicio, que pueden incluir, por ejemplo, grupos sililo, tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, grupos siloxi, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos de silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

Tal como se usa en este documento, los grupos boro son grupos que contienen boro, que pueden incluir, por ejemplo,  $-BR_2$ ,  $-BX_2$ ,  $-BRX$ , en donde X puede ser un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido y tiolato de alquilo. R en varias realizaciones puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

$X^3$  y  $X^4$  son independientemente: F, Cl, Br o I; un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbilmamino o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;  $OBR^A$  o  $SO_3R^A$ , en donde  $R^A$  puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono.

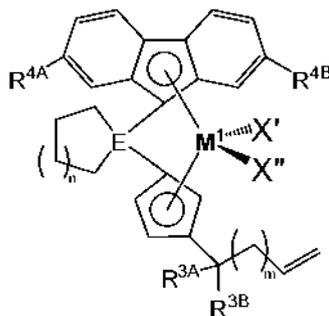
### 3. Fórmulas estructurales generales para catalizadores de metaloceno

El *ansa*-metaloceno puede incluir un compuesto que tiene la fórmula:



En esta fórmula,  $M^1$  es zirconio o hafnio, y  $X'$  y  $X''$  son independientemente F, Cl, Br, o I. E es C y 'n' es 1 o 2.  $R^{3A}$  y  $R^{3B}$  pueden ser independientemente H o metilo, y 'm' puede ser 1 o 2.  $R^{4A}$  y  $R^{4B}$  pueden ser independientemente H o t-butilo.

En otras realizaciones más, el *ansa*-metaloceno de las presentes técnicas puede incluir un compuesto que tiene la fórmula:



En esta fórmula,  $M^1$  es un circonio o hafnio, y  $X'$  y  $X''$  son independientemente H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, bencilo, neopentilo, trimetilsililmetilo,  $CH_2CMe_2Ph$ ;  $CH_2SiMe_2Ph$ ;  $CH_2CMe_2CH_2Ph$ ; o  $CH_2SiMe_2CH_2Ph$ . E es C y n es un número entero de

1 o 2. R<sup>3A</sup> y R<sup>3B</sup> pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono, o hidrógeno, y m puede ser un número entero de 0 a 10, inclusive. R<sup>4A</sup> y R<sup>4B</sup> pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno.

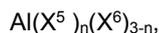
#### 5 4. Ejemplos no limitantes de estructuras de metaloceno

En realizaciones ilustrativas, el *ansa*-metaloceno puede incluir cualquiera de los compuestos (I-1) o (I-2), como se muestra en la FIG. 1, o cualquier combinación de los mismos. Se han descrito numerosos procesos para preparar compuestos de metaloceno que se pueden emplear en las técnicas actuales. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes Estadounidenses números 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,578, 5,705,579, 6,187,880, y 6,509,427.

#### 15 *B. Los Compuestos de organoaluminio opcionales*

En una realización, la presente invención proporciona una composición catalítica que incluye un compuesto *ansa*-metaloceno de puente estrecho que tiene un resto puente cíclico unido a ambos ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo como se define en este documento, un soporte activador de óxido sólido, y opcionalmente, un compuesto de organoaluminio. La designación del compuesto de organoaluminio como "opcional" pretende reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando puede no ser necesario para impartir actividad catalítica a la composición que incluye el producto de contacto, tal como lo entiende un experto en la materia, como se presenta en este documento.

Los compuestos de organoaluminio que se pueden usar en las presentes técnicas incluyen, por ejemplo, compuestos con la fórmula:



en la que X<sup>5</sup> puede ser un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; X<sup>6</sup> puede ser alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n puede ser un número del 1 al 3, inclusive. X<sup>5</sup> puede ser un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los restos usados para X<sup>5</sup> pueden incluir, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, isohexilo, heptilo, u octilo. Alternativamente, X<sup>6</sup> puede ser independientemente fluoruro, cloruro, bromuro, metóxido, etóxido, o hidruro. En aún otra realización, X<sup>6</sup> puede ser cloruro.

En la fórmula Al(X<sup>5</sup>)<sub>n</sub>(X<sup>6</sup>)<sub>3-n</sub>, n puede ser un número de 1 a 3 inclusive, y en una realización ilustrativa, n puede ser 3. El valor de n no está restringido a un número entero, por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos de sesquihaluro y otros compuestos agrupados de organoaluminio.

Generalmente, los compuestos de organoaluminio que se pueden usar en las presentes técnicas pueden incluir compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de tales compuestos de organoaluminio incluyen: trimetilaluminio, trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, tributilaluminio, tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), trihexilaluminio, triisohexilaluminio, triocetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, o cloruro de dietilaluminio, o cualquiera de las combinaciones de los mismos. Si el isómero de alquilo particular no se especifica, el compuesto puede abarcar todos los isómeros que pueden surgir de un grupo alquilo específico particular.

En algunas realizaciones, las presentes técnicas pueden incluir el contacto previo con *ansa*-metaloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla puesta en contacto previamente, antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con el soporte activador de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando se prepara la composición catalítica de esta manera, una parte del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla puesta en contacto previamente y otra parte del compuesto de organoaluminio puede añadirse a la mezcla puesta en contacto posteriormente preparada cuando se pone en contacto la mezcla puesta en contacto previamente con el soporte activador de óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto de organoaluminio se puede emplear para preparar el catalizador en la etapa de contacto previo o de contacto posterior. Alternativamente, el óxido sólido también se puede tratar con alquilo de aluminio antes de tratarse con metaloceno u otras mezclas. Estas etapas de contacto previo no son necesarios, y todos los componentes catalíticos se pueden poner en contacto en un solo paso.

Además, se puede usar más de un compuesto de organoaluminio, ya sea en la etapa de contacto previo o contacto posterior, o en cualquier procedimiento en el que se pongan en contacto los componentes del catalizador. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en este documento incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada ambas mezclas puestas en contacto previamente y puesta en contacto posteriormente, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio

se presentan sin tener en cuenta si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de uno. De nuevo, los compuestos de organoaluminio ilustrativos utilizados en las realizaciones de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo, trietilaluminio (TEA), tri-n-butilaluminio y triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

## 5 C. El activador/cocatalizador

### 1. Descripción general

10 Las realizaciones de las presentes técnicas abarcan una composición catalítica que incluye un compuesto *ansa*-metalloceno puenteado estrecho como se presenta en este documento; opcionalmente, un compuesto de organoaluminio; y un activador. El activador se puede usar para debilitar los enlaces entre el centro metálico y los ligandos  $X^3$  o  $X^4$ , lo que permite la complejación del centro metálico con una olefina. Además, un activador o co-catalizador puede reemplazar  $X^3$  o  $X^4$  con un grupo de carbono que tiene un enlace simple al metal. El activador puede ser un soporte activador que incluye un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, como se explica en la subsección 2  
15 siguiente; un intercambiador de iones o un soporte activador mineral en capas, como se explica en la subsección 3 siguiente; un compuesto de organoaluminóxano, como se discute en la siguiente subsección 4; o un compuesto de organoborón u organoborato, como se discute en la siguiente subsección 5; o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores.

20 En algunas realizaciones de las presentes técnicas, puede no ser requerido aluminóxano para formar la composición catalítica como se presenta en este documento. Por consiguiente, en algunas realizaciones, compuestos de organoaluminio de tipo  $AlR_3$  y uno o más soportes activadores pueden ser utilizados en la ausencia de aluminóxanos. Aunque no pretende limitarse a la teoría, se cree que los compuestos de organoaluminio pueden no activar los catalizadores de metalloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.

25 Adicionalmente, no hay compuestos de borato o  $MgCl_2$  pueden ser necesarios para formar la composición de catalizador de la presente técnicas, aunque aluminóxano, compuestos de borato,  $MgCl_2$  o cualquier combinación de los mismos, opcionalmente puede ser usado en la composición catalítica de las presentes técnicas. Además, en compuestos tales como aluminóxanos, compuestos organoborónicos, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos, se pueden usar como cocatalizadores con el *ansa*-metalloceno, ya sea en presencia o en ausencia del soporte activador. Dichos cocatalizadores se pueden usar con el *ansa*-metalloceno, ya sea en presencia o en ausencia de un compuesto de organoaluminio, como se especifica en este documento. Así, el compuesto de organoaluminio puede ser opcional: cuando un ligando en el metalloceno es un grupo hidrocarbilo, H o  $BH_4$ ; cuando el activador incluye un compuesto de organoaluminóxano; o cuando ambas condiciones están presentes. Sin embargo,  
30 las composiciones catalíticas de las presentes técnicas pueden ser activas en ausencia sustancial de cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos organoborónicos, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos.

### 2. Soportes activadores de óxido sólido tratados químicamente

#### 40 a. Visión general

Las presentes técnicas abarcan composiciones catalíticas que incluyen un soporte activador ácido, como, por ejemplo, un óxido sólido tratado químicamente (CTSO). Un CTSO se puede usar en combinación con un compuesto de organoaluminio. El soporte activador puede incluir un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede incluir compuestos como sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropoliwolframato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier mezcla o combinación de los mismos. El anión de extracción de electrones puede incluir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato,  
50 fluorosulfonato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, sustituidos o no sustituidos, o no sustituidos, alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

El soporte activador puede incluir el producto de contacto de un compuesto de óxido sólido y una fuente de aniones aceptor de electrones, como se presenta en la siguiente subsección b. El compuesto de óxido sólido puede incluir un óxido inorgánico, y se puede calcinar opcionalmente antes de poner en contacto la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto se puede calcinar durante poner en contacto o después de poner en contacto el óxido sólido con la fuente de anión aceptor de electrones. En esta realización, el compuesto de óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. En otra realización, el soporte activador puede incluir el producto de contacto de un compuesto de óxido sólido calcinado y una fuente de aniones aceptores de electrones.

60 El soporte activador tratado puede mostrar una actividad mejorada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. Aunque no pretende limitarse a la teoría, se cree que el soporte activador puede funcionar como un compuesto de soporte de óxido sólido con una función adicional de ionización, polarización o debilitamiento de enlaces, denominada colectivamente una función "activante", mediante el debilitamiento del enlace ligando-metal  
65 entre un ligando aniónico y el metal en el metalloceno. Así, se puede considerar que el soporte activador muestra una función "activante", independientemente de si ioniza el metalloceno, abstrae un ligando aniónico para formar un par

iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente coordina a un aniónico ligando cuando entra en contacto con el soporte activador, o cualquier otro mecanismo por el cual se pueda producir ionización, polarización o debilitamiento de enlaces. Al preparar las composiciones catalíticas basadas en metaloceno de las presentes técnicas, el soporte activador se usa generalmente junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un

5 ligando alquilo o hidruro al metaloceno, que incluye, entre otros, un compuesto de organoaluminio, cuando el compuesto de metaloceno no incluye ya dicho ligando. En una realización, el óxido sólido tratado puede estar en contacto con el alquil aluminio antes de ser expuesto al metaloceno.

El soporte activador puede incluir un material de óxido sólido inorgánico, un material de óxido mixto, o una combinación

10 de materiales de óxido inorgánico que se pueden tratar químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente tratarse con otro ion metálico. Así, el óxido sólido de las presentes técnicas abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" tales como sílice-alúmina o sílice-zirconia o sílice-titania, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos metálicos mixtos, tales como sílice-alúmina, con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, se pueden fabricar por co-

15 gelificación, impregnación o deposición química, y están abarcados por las presentes técnicas.

Además, el soporte activador puede incluir un metal adicional o un ión metálico, como zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de soportes

20 activadores que incluyen además un metal o un ión metálico incluyen, por ejemplo, alúmina clorada impregnada con zinc, alúmina fluorada impregnada con zinc, sílice-alúmina clorada impregnada con zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con zinc, alúmina sulfatada impregnada con zinc, o cualquier combinación de los mismos.

El soporte activador de las presentes técnicas puede incluir un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que muestra un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Bronsted. El óxido sólido se puede tratar químicamente con un

25 componente aceptor de electrones, generalmente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador. Aunque no se pretende limitar a la teoría, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Así, el soporte activador muestra una acidez de Lewis o de Bronsted que puede ser generalmente mayor que la acidez de Lewis o de Bronsted del óxido sólido no tratado. La actividad de polimerización del óxido sólido tratado químicamente se puede mejorar sobre la actividad mostrada por

30 un óxido sólido no tratado.

El óxido sólido tratado químicamente puede incluir un óxido inorgánico sólido, que incluye oxígeno y un elemento seleccionado del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que incluye oxígeno y un

35 elemento seleccionado de los elementos lantánido o actínido. Por ejemplo, el óxido inorgánico puede incluir oxígeno y un elemento o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

Los materiales o compuestos de óxido sólido adecuados que se pueden usar en el óxido sólido tratado químicamente de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , BeO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CdO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , NiO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , SrO,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ZnO y  $\text{ZrO}_2$ , incluyendo

40 óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Los óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo, óxidos mixtos de cualquier combinación de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Zn y Zr. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador de las presentes técnicas también pueden incluir sílice-alúmina, sílice-

45 titania, sílice-zirconia, zeolitas, muchos minerales arcillosos, arcillas apiladas, alúmina-titania, alúmina-zirconia y aluminofosfato. Los procedimientos para formar tales óxidos sólidos, y los óxidos sólidos tratados químicamente de manera ilustrativa se presentan en las siguientes subsecciones c y d, respectivamente. Las concentraciones de aniones aceptores de electrones que pueden ser útiles para formar óxidos sólidos tratados químicamente se presentan en la siguiente subsección e.

50

#### *b. Tratamiento químico del óxido sólido*

Un material de óxido sólido que se puede usar en las presentes técnicas se puede tratar químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, generalmente una fuente de aniones aceptores de electrones,

55 para provocar o mejorar la activación del complejo de metaloceno. Además, el material de óxido sólido se puede tratar químicamente con otro ion metálico, que puede ser igual o diferente a cualquier elemento metálico que constituya el material de óxido sólido, y luego calcinado para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente de anión aceptor de electrones se pueden poner en contacto y calcinar simultáneamente. El método por el cual el óxido puede se puede poner en

60 contacto con un componente aceptor de electrones, generalmente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, por ejemplo, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, vaporización de un compuesto sobre el otro. En realizaciones de las presentes técnicas, siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla puesta en contacto de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones, y opcionalmente el ion metálico, se puede calcinar.

65

El componente aceptor de electrones utilizado para tratar el óxido puede ser cualquier componente que aumente la

acidez de Lewis o Bronsted del óxido sólido durante el tratamiento. En una realización, el componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que actúa como fuente o precursor para dicho anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, trifluorometano sulfonato (triflato), bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, alquilsulfato sustituido o no sustituido, incluyendo cualquier mezcla y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear en las presentes técnicas otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. El óxido sólido tratado químicamente puede incluir un óxido sólido sulfatado o una alúmina sulfatada.

Los términos alcanosulfonato y alquilsulfato se refieren a aniones que tienen la fórmula general  $[R^B SO_2 O]^-$  y  $[(R^B O)SO_2 O]^-$ , en donde  $R^B$  puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF<sub>3</sub>, Ph, xililo, mesitilo u OPh. Así, el alcanosulfonato y el alquilsulfato se pueden denominar como sustituidos o no sustituidos. El grupo alquilo del alcanosulfonato o alquil sulfato puede tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono. Dichos alcanosulfonatos pueden incluir, por ejemplo, metanosulfonato, etanosulfonato, 1-propanosulfonato, 2-propanosulfonato, 3-metilbutanosulfonato, trifluorometanosulfonato, triclorometanosulfonato, clorometanosulfato, 1-hidroxietanosulfato, 2-hidroxi-2-propilsulfato, y 1-metoxi-2-propilsulfato. En otras realizaciones, los ejemplos de sulfatos de alquilo incluyen, por ejemplo, metilsulfato, etilsulfato, 1-propilsulfato, 2-propilsulfato, 3-metilbutilsulfato, trifluorometilsulfato, triclorometilsulfato, clorometilsulfato, 1-hidroxietilsulfato, 2-hidroxi-2-propilsulfato, y 1-metoxi-2-propilsulfato.

El término arenosulfonato se refiere a aniones que tienen la fórmula general  $[Ar^A SO_2 O]^-$ , en donde  $Ar^A$  puede ser un grupo arilo que tiene hasta 14 átomos de carbono, y que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBU, OCF<sub>3</sub>, Ph, OPh o  $R^C$ , en donde  $R^C$  puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono. Así, el arenosulfonato se puede referir a arenosulfonato sustituido o no sustituido. Debido a que el grupo arilo  $Ar^A$  puede estar sustituido con una cadena lateral de alquilo,  $R^C$ , que puede incluir una cadena lateral de alquilo larga, el término arenosulfonato abarca detergentes. El grupo arilo del arenosulfonato puede tener hasta 10 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales arenosulfonatos incluyen, por ejemplo, bencenosulfonato, naftalenosulfonato, *p*-toluenosulfonato, *m*-toluenosulfonato, 3,5-xilenosulfonato, trifluorometoxibencensulfonato, triclorometoxibencensulfonato, trifluorometilbencensulfonato, triclorometilbencensulfonato, fluorobencensulfonato, clorobencensulfonato, 1-hidroxietanbencensulfonato, y 3-fluoro-4- metoxibencensulfonato.

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

#### *c. Ejemplos de procesos para producir un óxido sólido tratado químicamente*

Se pueden usar combinaciones de uno o más diferentes aniones aceptores de electrones, en proporciones variadas, para personalizar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que permita la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, la presente técnica puede emplear dos o más compuestos fuente del anión aceptor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas. Así, un ejemplo de dicho proceso mediante el cual se puede preparar un soporte activador es el siguiente. Un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos de óxido, se puede poner en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla y esta primera mezcla se puede calcinar. La primera mezcla calcinada se puede poner en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se puede calcinar para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En tal proceso, los primeros y segundos compuestos fuente de anión aceptor de electrones pueden ser compuestos diferentes o pueden ser el mismo compuesto.

El soporte activador de óxido sólido puede producirse mediante un proceso que incluye poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla. La primera mezcla se puede entonces calcinar para formar el soporte activador de óxido sólido.

Alternativamente, el soporte activador de óxido sólido puede producirse mediante un proceso que incluye poner en contacto un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla. La primera mezcla se puede calcinar, y luego la primera mezcla calcinada se puede poner en

contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se puede calcinar para formar el soporte activador de óxido sólido. El soporte activador de óxido sólido puede referirse a un compuesto de óxido sólido tratado químicamente (CTSO).

5 En otra alternativa, el soporte activador de óxido sólido puede producirse poniendo en contacto un óxido sólido con un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones. En este procedimiento, el compuesto de óxido sólido se puede calcinar antes, durante o después de la puesta en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones, y cuando hay aluminosanos u organoboratos presentes.

10 La calcinación de los óxidos sólidos tratados se puede realizar en una atmósfera ambiente o inerte, generalmente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de 200 °C a 900 °C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a 100 horas. La calcinación también se puede realizar a una temperatura de 300 °C a 800 °C, o de 400 °C a 700 °C. La calcinación se puede realizar desde aproximadamente 1 hora hasta 50 horas, o desde 3 horas hasta 20 horas. En realizaciones, la calcinación se puede llevar a cabo de 1 a 10 horas a una temperatura de 350 °C a 550 °C.

15 Además, la calcinación se puede realizar generalmente en una atmósfera ambiente, a una temperatura elevada. Generalmente, la calcinación se puede llevar a cabo en una atmósfera oxidante, tal como el aire. Alternativamente, la calcinación se puede realizar en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

20 El componente de óxido sólido utilizado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro superior a 0,1 cc/g, un volumen de poro superior a 0,5 cc/g, o un volumen de poros superior a 1,0 cc/g. El componente de óxido sólido puede tener un área superficial de 100 a 1000 m<sup>2</sup>/g, de 200 a 800 m<sup>2</sup>/g, o de 250 a 600 m<sup>2</sup>/g.

25 *d. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente*

El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ion haluro, ion sulfato o una combinación de aniones, y tratarse opcionalmente con un ion metálico, después se calcina para proporcionar el soporte activador en la forma de un sólido particulado. En una realización, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato, denominada un agente sulfatante, una fuente de ion cloruro, denominada un agente clorante, una fuente de ion fluoruro, denominada un agente fluorante o una combinación de las mismas y ser calcinadas para proporcionar el activador de óxido sólido. Los ejemplos de soportes activadores ácidos útiles pueden incluir, por ejemplo: alúmina bromada; alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; sílice-zirconia bromada; sílice-zirconia clorada; sílice-zirconia fluorada; sílice-zirconia sulfatada; zinc-alúmina clorada; sílice-alúmina tratada con triflato; una arcilla apilada, tal como una montmorillonita apilada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los soportes activadores se puede tratar opcionalmente con otro ion metálico, generalmente de una sal o compuesto metálico, en donde el ion metálico puede ser igual o diferente a cualquier metal que forme el material de óxido sólido.

El soporte activador de óxido tratado puede incluir un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado, por lo que se puede agregar una fuente de ion fluoruro al óxido por tratamiento con un agente fluorante. Por ejemplo, el ion fluoruro se puede agregar al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo, por ejemplo, alcoholes que tienen de uno a tres alcoholes de carbono. Dichos alcoholes se pueden seleccionar debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes que se pueden usar en las presentes técnicas incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F), bifluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), tetrafluoroborato de amonio (NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), hexafluorofosfato de amonio (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>), ácido tetrafluorobórico (HBF<sub>4</sub>), hexafluorotitanato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, hexafluorozirconato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. A menudo se puede usar un agente fluorante específico, el bifluoruro de amonio NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

El óxido sólido se puede tratar con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, se pueden usar agentes fluorantes orgánicos volátiles. Dichos agentes fluorantes orgánicos volátiles que se pueden usar en realizaciones incluyen, por ejemplo, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. El fluoruro de hidrógeno gaseoso o el flúor en sí también se pueden usar con el óxido sólido si se fluorara durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede ser vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, el óxido sólido tratado químicamente puede incluir un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado, por lo que se puede agregar una fuente de ion cloruro al óxido por tratamiento con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido se puede tratar con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente clorante que

pueda ser capaz de servir como una fuente de cloruro y poner en contacto completamente el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de dichos agentes cloruros orgánicos volátiles incluyen, por ejemplo, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. También se puede usar cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante puede ser vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

*e. Concentración de aniones aceptores de electrones*

Cuando el soporte activador incluye un óxido sólido tratado químicamente que incluye un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, el anión aceptor de electrones se puede agregar al óxido sólido en una cantidad superior al 1% en peso del óxido sólido. El anión aceptor de electrones se puede agregar al óxido sólido en una cantidad superior al 2% en peso del óxido sólido, superior al 3% en peso del óxido sólido, superior al 5% en peso del óxido sólido o superior al 7% en peso del óxido sólido.

La cantidad de ion aceptor de electrones, por ejemplo ion fluoruro o cloruro, presente antes de la calcinación del óxido sólido es generalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. La cantidad de ion aceptor de electrones, por ejemplo, ion fluoruro o cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de 3 a 25% en peso o de 4 a 20% en peso. Alternativamente, el ion haluro o se puede usar en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, de 0,1% a 50%, de 0,5% a 40%, o de 1% a 30% en peso de ion haluro con respecto al peso del sólido. óxido. Si el ion fluoruro o cloruro se agrega durante la calcinación, como cuando se calcina en presencia de  $\text{CCl}_4$ , generalmente no hay, o solo niveles traza, ion fluoruro o cloruro en el óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con haluro, el óxido halogenado se puede secar por cualquier método. Tales métodos pueden incluir, por ejemplo, filtración por succión seguida de evaporación, secado a vacío y secado por pulverización. También puede ser posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada generalmente puede tener un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g. Alternativamente, el volumen del poro puede ser mayor que 0,8 cc/g, o mayor que 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener un área superficial superior a 100 m<sup>2</sup>/g, 250 m<sup>2</sup>/g, o 350 m<sup>2</sup>/g. En general, la sílice-alúmina de las presentes técnicas puede tener un contenido de alúmina de 5 a 95%. Alternativamente, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 5 a 50%, o de 8% a 30% de alúmina en peso.

El óxido sólido sulfatado puede incluir sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede ser tratado adicionalmente con un ión metálico tal que el óxido sulfatado calcinado puede incluir un metal. Por ejemplo, el óxido sólido sulfatado puede incluir sulfato y alúmina. La alúmina sulfatada se puede formar mediante un proceso en el que la alúmina puede ser tratada con una fuente de sulfato, que incluye, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio, sulfato de zinc, sulfato de aluminio, sulfato de níquel o sulfato de cobre. Este proceso se puede realizar mediante la formación de una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de 1% a 50% en peso, de 2% a 30% en peso, o de 5% a 25% en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, aunque también puede ser posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de ser tratado con un componente aceptor de electrones, tal como ion haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido de las presentes técnicas puede ser tratado con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas o compuestos que contienen metales. Se pueden agregar o impregnar estos compuestos en el óxido sólido en forma de disolución y, consiguientemente, se convierte en metal de soporte al calcinar. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede incluir además zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el zinc se puede usar para impregnar el óxido sólido porque proporciona una buena actividad catalítica y un bajo costo. El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones.

Además, se puede usar cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se puede poner en contacto con una fuente de metal, generalmente una sal o un compuesto que contiene metal, puede incluir, por ejemplo, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro compuesto, y técnicas similares. Después de cualquier método de contacto, se puede calcinar la mezcla puesta en contacto de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se pueden poner en contacto

y calcinar simultáneamente.

El compuesto *ansa*-metaloceno se puede poner en contacto con un monómero de olefina y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con un soporte activador ácido. Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente de metaloceno, monómero y un componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, por ejemplo, un cocatalizador de organoaluminio, se pone en contacto con el soporte activador ácido, la composición se puede denominar la mezcla "puesta en contacto previamente". La mezcla puesta en contacto posteriormente se puede dejar que permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

Se han descrito diversos procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que se pueden usar en las presentes técnicas. Por ejemplo, los documentos de patentes de EE. UU. Nos. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987 y 6.548.441, describen tales métodos.

### 3. Soportes activadores de intercambio de iones y mineral en capas

El soporte activador de las presentes técnicas puede incluir minerales de arcilla que tienen cationes y capas intercambiables capaces de expandirse. Estos soportes activadores incluyen materiales intercambiables de iones, como, por ejemplo, compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras en capas o sin capas, y cualquier combinación de los mismos. Los soportes activadores de minerales de arcilla típicos incluyen aluminosilicatos en capas tales como arcillas apiladas. Aunque se usa el término «soporte», no se pretende que se considere como un componente inerte de la composición catalítica, sino que se puede considerar una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación íntima con el *ansa*-metaloceno y el componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, tal como un organoaluminio. Si bien no pretende limitarse a la teoría, se cree que el soporte activador intercambiable de iones puede servir como un reactivo insoluble que reacciona con los componentes de *ansa*-metaloceno y organoaluminio para formar una composición catalítica utilizada para producir polímero. Cuando el soporte activador ácido incluye un soporte activador intercambiable de iones, se puede tratar opcionalmente con un anión aceptor de electrones tales como los analizados anteriormente, aunque generalmente el soporte activador intercambiable de iones no se trata con un anión aceptor de electrones.

Los materiales de arcilla de las presentes técnicas pueden abarcar materiales bien en su estado natural o que se han tratado con varios iones mediante humectación, intercambio iónico o pilarización. El soporte activador de material de la presente técnica puede incluir arcillas que se han sometido a intercambio de iones con cationes grandes, incluyendo cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de la presente técnica también abarcan arcillas que se han sometido a intercambio de iones con sales simples, incluyendo, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.

El soporte activador de arcilla de las presentes técnicas puede incluir arcillas apiladas. El término "arcillas apiladas" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio de iones con cationes grandes, típicamente polinucleares, complejos metálicos altamente cargados. Los ejemplos de dichos iones incluyen, por ejemplo, iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos y otros iones grandes. Así, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos se pueden inmovilizar dentro en las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en «pilares» de óxido metálico, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras semejantes a columnas. Así, una vez la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de entramado expandida se puede mantener, mejorando la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material aplicado y el material de arcilla parental usado. Se pueden encontrar ejemplos de arcillas aplicadas y pilares en las patentes de EE. UU. Nos. 4.452.910, 5.376.611 y 4.060.480.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede usar cualquier arcilla apilada que pueda mejorar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de las presentes técnicas. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para la pilarización pueden incluir, por ejemplo: alofanos; esmectitas, incluyendo esmectitas dioctaédricas (Al) y trioctaédricas (Mg) y derivados los mismos, tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; halloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas tales como sepiolitas y atapulgitas (paligorskitas); arcillas de serpentina; illita; laponita; saponita; o cualquier combinación de los mismos. En una realización, el soporte activador de arcilla apilada puede incluir bentonita o montmorillonita, observando que el componente principal de la bentonita es montmorillonita.

Los soportes activadores intercambiables de iones, tales como arcillas apiladas usadas para preparar las composiciones catalíticas de las presentes técnicas se pueden combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, por ejemplo, zeolitas, óxidos inorgánicos y óxidos inorgánicos fosfatados. En realizaciones, los materiales de soporte típicos que se pueden usar a este respecto incluyen, por ejemplo, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, alúmina fluorada, alúmina silada, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, sílice fosfatada, alúmina fosfatada, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, alúmina fluorada/silada, y cualquier

combinación o mezcla de las mismas. La cantidad de compuesto de *ansa*-metaloceno en relación con el soporte activador intercambiable de iones utilizado para preparar la composición catalítica de las presentes técnicas puede ser de 0,1% en peso a 15% en peso de complejo de *ansa*-metaloceno, basado en el peso del componente del soporte activador (no basado en la mezcla de metaloceno-arcilla final), o de 1% en peso a 10% en peso de *ansa*-metaloceno.

5 La mezcla de *ansa*-metaloceno y del soporte activador de arcilla se pone en contacto y mezclada por cualquier período de tiempo suficiente para permitir una interacción completa entre el *ansa*-metaloceno y el soporte activador. Se puede lograr una deposición suficiente del componente metaloceno sobre la arcilla sin calentar una mezcla de arcilla y complejo de metaloceno. Por ejemplo, el compuesto *ansa*-metaloceno y el material de arcilla se pueden mezclar  
10 simplemente en un rango de temperatura de temperatura ambiente a 93,3 °C (200 °F) para lograr la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el soporte activador de arcilla. Alternativamente, el compuesto de *ansa*-metaloceno y el material de arcilla se pueden mezclar desde 37,8 °C (100 °F) hasta 82,2 °C (180 °F) para lograr la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el soporte activador de arcilla.

15 Las presentes técnicas abarcan composiciones catalíticas que incluyen un soporte activador ácido, que puede incluir un mineral en capas. El término "mineral en capas" se usa en el presente documento para describir materiales tales como minerales de arcilla, arcillas apiladas, arcillas intercambiables con iones, arcillas exfoliadas, arcillas exfoliadas  
20 gelificadas en otra matriz de óxido, minerales en capas mezclados o diluidos con otros materiales, o cualquier combinación de los mismos. Cuando el soporte activador ácido incluye un mineral en capas, se puede tratar opcionalmente con un anión aceptor de electrones como los que se presentan en este documento, aunque generalmente el mineral en capas no se puede tratar con un anión aceptor de electrones. Por ejemplo, se puede usar un mineral de arcilla como el soporte activador.

25 Los minerales de arcilla generalmente incluyen el gran grupo de minerales en forma de lámina finamente cristalina, que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y que constituyen una clase de silicato hidratado y minerales de aluminosilicato con estructuras similares a láminas y muy alta de gran superficie. Este término también se puede usar para describir silicatos de magnesio hidratados con una estructura de filosilicato. Los ejemplos de minerales de arcilla que se pueden usar en las presentes técnicas incluyen, por ejemplo, alofanos; esmectitas, incluyendo las esmectitas dioctaédricas (Al) y trioctaédricas (Mg) y sus derivados, tales como  
30 montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; Halloysites; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas, tales como sepiolitas y atapulgitas (paligorskitas); una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita; o cualquier combinación de los mismos. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen a los grupos de arcilla de caolinita, montmorillonita o illita.

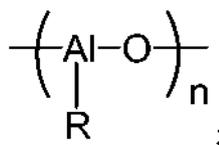
35 Cuando los minerales en capas se utilizan como soportes activadores o activadores de metaloceno, los minerales en capas se pueden calcinar antes de su uso como activadores. Las temperaturas típicas de calcinación pueden variar de 100 °C a 700 °C, de 150 °C a 500 °C, o de 200 °C a 400 °C.

#### 4. Activadores/cocatalizadores de organoaluminoxano

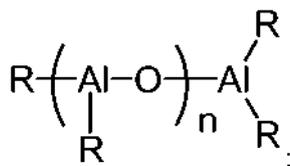
40 Las presentes técnicas pueden incluir composiciones catalíticas que usan compuestos de organoaluminoxano como activadores y/o cocatalizadores. La composición catalítica puede no requerir un soporte activador ácido tal como un óxido sólido tratado químicamente para debilitar los enlaces entre el metal y los ligandos  $X^3$  o  $X^4$ , ya que el organoaluminoxano puede realizar esta función, o puede reemplazar el  $X^3$  o  $X^4$  ligandos con especies más activas. La  
45 composición catalítica también puede no requerir un compuesto de organoaluminio. Así, cualquier compuesto de *ansa*-metaloceno presentado en este documento se puede combinar con cualquiera de los aluminoxanos presentados en este documento, o cualquier combinación de aluminoxanos presentada en este documento, para formar composiciones catalíticas de las presentes técnicas. Además, cualquier compuesto *ansa*-metaloceno presentado en el este documento se puede combinar con cualquier aluminoxano o combinación de aluminoxanos, y opcionalmente  
50 un soporte activador tal como, por ejemplo, un mineral en capas, un soporte activador intercambiable de iones, un compuesto de organoboro o un compuesto organoborato, para formar una composición catalítica de las presentes técnicas.

55 Los aluminoxanos también pueden referirse como poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) u organoaluminoxanos. Los otros componentes catalíticos se pueden poner en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto hidrocarbonado saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, a intermedios y a los productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera se puede recoger mediante cualquier método incluyendo, pero no se limita a filtración, o la composición catalítica se puede introducir en el reactor de polimerización sin aislarse.

60 El compuesto de aluminoxano de las presentes técnicas puede ser un compuesto de aluminio oligomérico, en el que el compuesto de aluminoxano puede incluir estructuras lineales, cíclicas o estructuras de jaula, o mezclas de los tres. Los compuestos aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:



5 en donde R puede ser un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n puede ser un número entero de 3 a 10 que se puede abarcar mediante las presentes técnicas. El resto  $(\text{AlO})_n$  mostrado aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



10 en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y n es un número entero de 1 a 50, también están englobados por las presentes técnicas.

Además, los aluminoxanos útiles pueden tener también estructuras de jaula de la fórmula  $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$ , en donde m puede ser 3 o 4 y  $\alpha$  es igual a  $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ . En esta estructura  $n_{\text{Al}(3)}$  es el número de tres átomos de aluminio coordinados,  $n_{\text{O}(2)}$  es el número de dos átomos de oxígeno coordinados y  $n_{\text{O}(4)}$  es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.  $\text{R}^t$  representa un grupo alquilo terminal y  $\text{R}^b$  representa un grupo alquilo puente, cualquiera de los cuales puede tener de 1 a 10 átomos de carbono.

Así, los aluminoxanos se pueden representar generalmente mediante fórmulas tales como  $(\text{R-Al-O})_n$ ,  $\text{R}(\text{R-Al-O})_n \text{AlR}_2$ , en donde el grupo R puede ser un alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, y n puede representar un número entero de 1 a 50. Los compuestos de aluminoxano de las presentes técnicas pueden incluir, por ejemplo, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, o combinaciones de los mismos.

25 Mientras que los organoaluminoxanos con diferentes tipos de grupos R están abarcados por las presentes técnicas, también se pueden usar metil aluminoxano (MAO), etil aluminoxano o isobutil aluminoxano como cocatalizadores en las composiciones de las presentes técnicas. Estos aluminoxanos se pueden preparar a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y se pueden referir como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está en el alcance de las presentes técnicas para usar un aluminoxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como se describe en la Patente U.S. No. 4,794,096.

35 Las presentes técnicas abarcan muchos valores de n en las fórmulas de aluminoxano  $(\text{R-Al-O})_n$  y  $\text{R}(\text{R-Al-O})_n \text{AlR}_2$ . En los aluminoxanos ilustrativos, n puede ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se puede preparar, almacenar y utilizar el organoaluminoxano, el valor de n puede ser variable dentro de una muestra única de aluminoxano, y dichas combinaciones de organoaluminoxanos están abarcadas por los métodos y composiciones de las presentes técnicas.

40 En realizaciones de las presentes técnicas que incluyen el aluminoxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminoxano al metaloceno en la composición puede ser de 1:10 a 100.000:1, o de 5:1 a 15.000:1. La cantidad de aluminoxano opcional agregado a una zona de polimerización puede ser una cantidad dentro de un rango de 0,01 mg/L a 1000 mg/L, de 0,1 mg/L a 100 mg/L, o de 1 mg/L a 50 mg/L.

45 Los organoaluminoxanos se pueden preparar por varios procedimientos que están disponibles. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminoxano en las patentes de EE.UU. Nos. 3,242,099 y 4,808,561. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminoxano es el siguiente. El agua se puede disolver en un disolvente orgánico inerte y luego reaccionar con un compuesto de alquilo aluminio tal como  $\text{AlR}_3$  para formar el compuesto de organoaluminoxano deseado. Aunque no se pretende la vinculación a la siguiente afirmación, se cree que este método de síntesis puede proporcionar una mezcla de especies de aluminoxano  $(\text{R-Al-O})_n$  tanto lineales como cíclicas, ambas abarcadas por las presentes técnicas. Alternativamente, se pueden preparar compuestos de organoaluminoxano haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como  $\text{AlR}_3$ , con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

### 5. Activadores/cocatalizadores de organoboro y organoborato

También se describen composiciones catalíticas que usan compuestos de organoboro u organoborato como activadores y/o cocatalizadores. Cualquier compuesto de *ansa-metaloceno* presentado en este documento se puede combinar con cualquiera de los cocatalizadores de organoboro u organoborato presentados en este documento, o cualquier combinación de cocatalizadores de organoboro u organoborato presentados en este documento. Esta composición puede incluir un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no incluye un tal ligando, tal como un compuesto de organoaluminio. Además, cualquier compuesto *ansa-metaloceno* presentado en este documento se puede combinar con: cualquier cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto de organoaluminio; opcionalmente, un aluminóxano; y opcionalmente, un soporte activador; para formar una composición catalítica de las presentes técnicas.

El término compuesto de "organoboro" se puede usar para referirse a compuestos de boro neutros, sales de borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro en diversas formas de realización pueden ser un compuesto de fluoroorgano boro, un compuesto de fluoroorgano borato, o una combinación de los mismos. Se puede utilizar cualquier fluoroorgano boro o fluoroorgano borato. El término fluoroorgano boro tiene su significado habitual para referirse a compuestos neutros de la forma  $BY_3$ . El término compuesto de fluoroorgano borato también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorgano boro de la forma  $[cación]^+[BY_4]$ , donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, los compuestos de fluoroorgano boro y fluoroorgano borato pueden ser referidos colectivamente por compuestos de organoboro, o por cualquiera de los nombres según lo requiera el contexto.

Los compuestos de fluoroorgánico borato que se pueden usar como cocatalizadores en las presentes técnicas incluyen, por ejemplo, aril fluorado boratos tal como, *N,N*-dimetilnilina tetrakis(pentafluorofenil) borato, trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil) borato, tetrakis(pentafluorofenil) borato de litio, *N,N*-dimetilnilinio tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil] borato, trifenilcarbenio tetrakis [3,5-bis(trifluorometil) fenil] borato, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro que se pueden usar como cocatalizadores en las presentes técnicas incluyen, por ejemplo, tris(pentafluorofenil) boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil] boro, incluyendo mezclas de los mismos.

Aunque no se pretende limitar a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, se piensa que forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la Patente de EE.UU. 5,919,983.

En general, cualquier cantidad de compuesto de organoboro se puede utilizar en las presentes técnicas. En algunas realizaciones, la relación molar del compuesto de organoboro al compuesto de metaloceno en la composición puede ser de 0,1:1 a 10:1, o de 0,5 mol a 10 mol de compuesto de boro por mol de compuesto de metaloceno. En realizaciones, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato usado como cocatalizador para el metaloceno puede variar de 0,8 mol a 5 moles de compuesto de boro por mol de compuesto metaloceno.

### 6. Activadores/cocatalizadores de compuestos iónicos ionizantes

Las realizaciones de las presentes técnicas pueden incluir una composición catalítica como se presenta en este documento, que incluye un compuesto iónico ionizante opcional como un activador y/o cocatalizador además de otros componentes. Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las patentes de EE.UU. números 5,576,259 y 5,807,938.

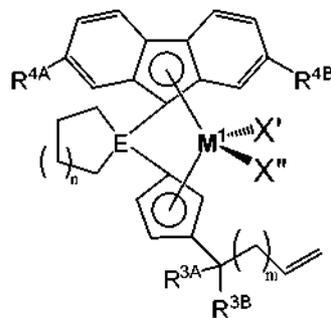
Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para mejorar la actividad de la composición catalítica. Aunque no se pretende limitar a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en un compuesto de metaloceno catiónico. De nuevo, aunque no se pretende limitar a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no  $\eta^5$ -alkadienil, tal como  $X^3$  o  $X^4$ , a partir de metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si se ioniza el metaloceno, se abstrae un ligando  $X^3$  o  $X^4$  de manera que forme un par de iones, se debilita el metal ( $X^3$ ) o metal ( $X^4$ ) unido en el metaloceno, simplemente se coordinan con un ligando  $X^3$  o  $X^4$ , o siguen cualquier otro mecanismo mediante el cual pueda ocurrir la activación. Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el compuesto de metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica como un todo, comparado con una composición catalítica que no contenga un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, por ejemplo, tales compuestos como: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis (3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri (n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N, N-dimetilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de N, N dimetilaniilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis (m-tolil) borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borate de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borate de tropilio, tetrakis(fenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrakis(fenil)borato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrakis(fenil)borato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrakis(fenil)aluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, tris (2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de plata, o tetrakis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, o cualquier combinación de los mismos.

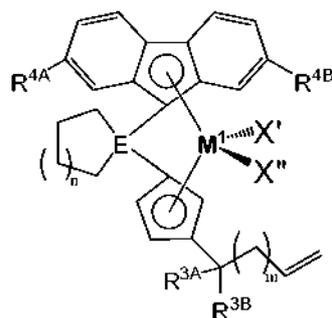
#### D. Ejemplos no limitantes de la composición catalítica

Las composiciones catalíticas ilustrativas de las presentes técnicas pueden incluir las composiciones descritas a continuación. En realizaciones, por ejemplo, la composición de catalizador puede incluir, o la composición catalítica puede incluir el producto de contacto de, un *ansa*-metaloceno, un compuesto de organoaluminio y un soporte activador. El *ansa*-metaloceno puede incluir compuestos que tienen la fórmula general:



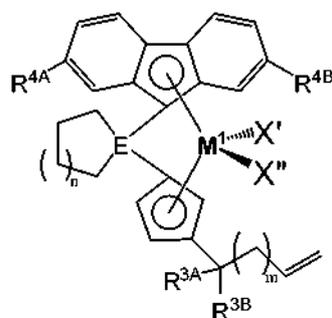
En esta fórmula, M<sup>1</sup> es zirconio o hafnio y X' y X'' son independientemente F, Cl, Br o I. E es C y n puede ser 1 o 2. R<sup>3A</sup> y R<sup>3B</sup> pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales puede tener hasta 20 átomos de carbono, o puede ser hidrógeno. El subíndice 'm' puede ser un número entero que puede ir de 0 a 10, inclusive. R<sup>4A</sup> y R<sup>4B</sup> pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo que puede tener hasta 12 átomos de carbono, o puede ser hidrógeno. El compuesto de organoaluminio puede ser, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. En esta realización, el soporte activador puede ser un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde el óxido sólido puede ser, por ejemplo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heterowolframio, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. El anión aceptor de electrones puede ser, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

En las realizaciones descritas anteriormente, el *ansa*-metaloceno puede ser un compuesto que tiene la fórmula general:



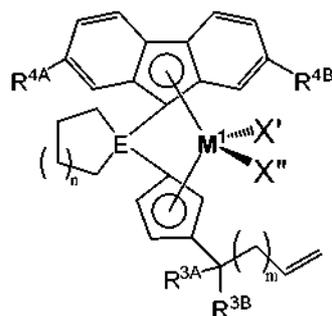
5 En esta fórmula,  $M^1$  es zirconio o hafnio, y  $X'$  y  $X''$  son independientemente F, Cl, Br, o I. E es C y 'n' es 1 o 2.  $R^{3A}$  y  $R^{3B}$  son independientemente H, metilo, etilo, propilo, alilo, bencilo, butilo, pentilo, hexilo o trimetilsililo, y 'm' es un número entero de 1 a 6, inclusive.  $R^{4A}$  y  $R^{4B}$  pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, o hidrógeno.

10 En las realizaciones descritas anteriormente, el *ansa*-metaloceno puede ser un compuesto que tiene la fórmula general:



15 En esta fórmula,  $M^1$  es zirconio o hafnio, y  $X'$  y  $X''$  son independientemente F, Cl, Br, o I. E es C y 'n' es 1 o 2.  $R^{3A}$  y  $R^{3B}$  son independientemente H o metilo, y 'm' son 1 o 2.  $R^{4A}$  y  $R^{4B}$  pueden ser independientemente H o t-butilo.

En las realizaciones descritas anteriormente, el *ansa*-metaloceno de las presentes técnicas puede ser un compuesto que tiene la fórmula:



20 En esta fórmula,  $M^1$  es zirconio o hafnio,  $X'$  y  $X''$  son independientemente H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, bencilo, neopentilo, trimetilsililmetilo,  $CH_2CMe_2Ph$ ;  $CH_2SiMe_2Ph$ ;  $CH_2CMe_2CH_2Ph$ ; o  $CH_2SiMe_2CH_2Ph$ . E es C y n es 1 o 2.  $R^{3A}$  y  $R^{3B}$  son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono, o hidrógeno, y m es un número entero de 0 a 10, inclusive.  $R^{4A}$  y  $R^{4B}$  son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno. En otras versiones de las realizaciones descritas anteriormente, el *ansa*-metaloceno puede incluir compuestos (I-1) o (I-2), como se muestra en la FIG.1, o cualquier combinación de los mismos.

30 En otras realizaciones, la composición catalítica puede incluir, o la composición catalítica puede incluir el producto de contacto de, un *ansa*-metaloceno, un compuesto de organoaluminio, y un soporte activador. En esta realización, el *ansa*-metaloceno puede incluir compuestos (I-1) o (I-2), como se muestra en la FIG. 1, o cualquier combinación de los mismos. El compuesto de organo-aluminio puede incluir trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio o cualquier combinación de los mismos. El soporte activador puede incluir un óxido sólido sulfatado.

En aún otras realizaciones, la composición catalítica puede incluir, o la composición de catalizador puede incluir el producto de contacto de un *ansa*-metaloceno, un compuesto de organoaluminio y un soporte activador. En estas realizaciones, el *ansa*-metaloceno puede incluir compuestos (I-1) o (I-2), como se muestra en la FIG. 1, o cualquier combinación de los mismos. El compuesto de organoaluminio puede incluir trietilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, trisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. El soporte activador puede incluir alúmina sulfatada.

En aún otras realizaciones, la composición catalítica puede incluir, o la composición catalítica puede incluir el producto de contacto de, un *ansa*-metaloceno puesto en contacto previamente, un compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente, una olefina puesta en contacto previamente y un soporte activador puesto en contacto posteriormente, en donde cada uno del *ansa*-metaloceno, el compuesto de organoaluminio, la olefina y el soporte activador pueden ser como se presentan en este documento.

El presente documento es una composición catalítica que incluye el producto de contacto de un compuesto de *ansa*-metaloceno de puente estrecho como se define en este documento que contiene un resto puente cíclico unido a ambos ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo, y un reactivo que puede funcionar para convertir el metaloceno en un catalizador activo que puede ser diferente de la combinación del soporte activador de óxido sólido y el compuesto de organoaluminio presentado en este documento. Así, en una realización, la composición catalítica activa se puede formar activando el metaloceno, que puede incluir convertir el compuesto de metaloceno a su forma catiónica, y proporcionándole un ligando de hidrocarbilo (por ejemplo, alquilación) antes, después o durante su conversión a un catión que puede iniciar la polimerización de olefinas. El reactivo que puede convertir el metaloceno en un catalizador activo puede incluir un componente que proporciona un ligando activable tal como un alquilo al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no incluye ya dicho ligando, y un componente activador, como se proporciona en este documento. En algunos casos, ambas funciones se pueden lograr con un componente, por ejemplo, un organoaluminóxano. En otros casos, estas dos funciones pueden ser proporcionadas por dos componentes separados, tal como un compuesto de organoaluminio que puede proporcionar un ligando alquilo activable al metaloceno, y otro componente que puede proporcionar la función activadora.

El activador y/o el agente de alquilación para el compuesto *ansa*-metaloceno puede ser un organoaluminóxano, tal como, por ejemplo, metilaluminóxano o isobutilaluminóxano. Alternativamente, el activador puede ser un compuesto de organoboro ácido de Lewis capaz de abstraer un ligando aniónico del metaloceno, tal como, por ejemplo, tris(pentafluoro-fenil)boro o tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, que se puede usar en combinación con un agente alquilante tal como un compuesto de organoaluminio.

Además, un compuesto de *ansa*-metaloceno de puente estrecho dialquilado como se presenta en este documento se puede hacer reaccionar con un activador de borato ácido de Brønsted tal como el tetrakis(*p*-tolil)borato de tri(*n*-butil)amonio o tetrakis(pentafluorofenil)borato de N, N-dimetilanilinio para eliminar un ligando alquilo para formar un catión de metaloceno alquilado. Alternativamente, el compuesto de *ansa*-metaloceno de puente estrecho dialquilado se puede hacer reaccionar con un activador de borato de ácido de Lewis tal como tetrakis (pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio para eliminar un ligando alquilo para formar un catión de metaloceno alquilado. Así, aunque no pretende limitarse a la teoría, se cree que el catalizador activo puede incluir un catión de metaloceno alquilado, y se puede usar cualquier número de reacciones alternativas para generar dicho catalizador.

Las presentes técnicas pueden incluir una composición catalítica que contiene un producto de contacto de un *ansa*-metaloceno de puente estrecho como se describe en este documento que incluye un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefinas y un soporte activador de óxido sólido, sin la necesidad de la adición de un compuesto de organoaluminio. Puede que no se requiera un compuesto de organoaluminio para alquilar este tipo de *ansa*-metaloceno "pre-alquilado" porque ya incluye un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefinas.

#### E. El monómero de olefina

En las presentes técnicas, diversos reactivos insaturados pueden ser útiles en los procesos de polimerización con composiciones y procesos catalíticos. Dichos reactivos incluyen compuestos de olefina que tienen de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen un doble enlace olefínico. Las técnicas presentes abarcan procesos de homopolimerización que usan una única olefina como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con dos o más compuestos olefínicos diferentes. Por ejemplo, en una reacción de copolimerización con etileno, los copolímeros pueden incluir una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero <50 por ciento en moles. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno pueden tener de tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Las olefinas que se pueden usar como monómero o comonómero en las presentes técnicas incluyen olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales ( $\alpha$ ), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos que se pueden polimerizar con los catalizadores de las presentes técnicas incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, o cualquier combinación de los

misimos. Además, las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno y norbornadieno, también se pueden polimerizar como se describe anteriormente.

La cantidad de comonomero introducida en una zona del reactor para producir un copolímero puede ser de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 99 por ciento en peso del comonomero basado en el peso total del monómero y el comonomero, generalmente de 0,01 a 50 por ciento en peso. En otras realizaciones, la cantidad de comonomero introducido en una zona del reactor puede ser de 0,01 a 10 por ciento en peso de comonomero o de 0,1 a 5 por ciento en peso de comonomero. Alternativamente, se puede usar una cantidad suficiente para dar las concentraciones descritas anteriormente, en peso, del copolímero producido.

Si bien no pretende limitarse a esta teoría, se cree que cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de polimerización. Sin embargo, si las partes ramificadas y/o cíclicas de la olefina se eliminan de alguna manera del doble enlace carbono-carbono, no se esperaría que impidieran la reacción tanto como sustituyentes más próximos.

En una realización ejemplar, un reactivo para las composiciones catalíticas de las presentes técnicas puede ser etileno, por lo que las polimerizaciones pueden ser homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de las presentes técnicas se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefina, incluyendo, por ejemplo, compuestos tales como 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

## II. Preparación de la composición catalítica

Las presentes técnicas abarcan una composición catalítica y un método que incluye poner en contacto el compuesto de *ansa*-metaloceno de puente estrecho, un activador y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio, como se presenta en este documento. El método presentado en este documento abarca cualquier serie de etapas de contacto que permite el contacto con cada uno de los componentes, incluyendo cualquier orden de poner en contacto componentes o mezclas de componentes. Aunque no se pretende limitar, los ejemplos de etapas de contacto se pueden ejemplificar utilizando un soporte activador de óxido sólido tratado y un cocatalizador de organoaluminio. Estos pasos pueden abarcar cualquier cantidad de etapas de contacto previo y contacto posterior, y pueden abarcar además el uso de un monómero de olefina como un componente de contacto en cualquiera de estas etapas. Los ejemplos de métodos para preparar la composición catalítica de las presentes técnicas se discuten a continuación.

### A. Poner en contacto previamente la composición catalítica con una olefina

Poner en contacto previamente una composición catalítica, o un componente de una composición catalítica, con un monómero olefínico antes de agregar la composición catalítica a un reactor puede aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se puede preparar sin una etapa de contacto previo. La composición catalítica de actividad mejorada de las presentes técnicas se puede usar para la homopolimerización de un monómero de  $\alpha$ -olefina tal como etileno o copolimerización de una  $\alpha$ -olefina y un comonomero. Sin embargo, no se requiere una etapa de contacto previo en las composiciones catalíticas de las presentes técnicas.

En algunas realizaciones de las presentes técnicas, el *ansa*-metaloceno se puede poner en contacto previamente con un monómero olefínico, aunque no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo. Esta mezcla puesta en contacto previamente se puede poner en contacto con el soporte activador de óxido sólido. Por ejemplo, el primer período de tiempo de contacto, el tiempo de contacto previo, entre el *ansa*-metaloceno, el monómero olefínico y el cocatalizador de organoaluminio puede variar en el tiempo de 1 minuto a 24 horas, de 0,1 a 1 hora, o de 10 minutos a 30 minutos.

Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente de *ansa*-metaloceno, monómero de olefina y cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el activador de óxido sólido, esta composición (que incluye además el activador de óxido sólido) se puede denominar la mezcla puesta en contacto posteriormente. La mezcla puesta en contacto posteriormente se puede dejar opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de que se inicie el proceso de polimerización. Esto puede proporcionar aumentos en la actividad de una manera similar al contacto previo con la composición del catalizador. Los tiempos de contacto posterior entre el soporte activador de óxido sólido y la mezcla puesta en contacto previamente pueden variar en el tiempo de 1 minuto a 24 horas, de 0,1 horas a 1 hora o de 10 minutos a 30 minutos.

Los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, *ansa*-metaloceno, soporte activador, cocatalizador de organoaluminio y, opcionalmente, un hidrocarburo insaturado) se pueden poner en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras se realiza la reacción de polimerización. Alternativamente, se pueden poner en contacto previamente dos o más cualesquiera de estos componentes catalíticos en un recipiente previamente a la entrada a la zona de reacción. Esta etapa de contacto previo puede ser un proceso continuo, en la que el producto puesto en contacto previamente se puede alimentar continuamente al reactor, o puede ser un proceso escalonado o por lotes en el que puede añadirse un lote de producto puesto en contacto previamente para preparar una composición catalítica. Esta etapa de contacto previo se puede efectuar durante un periodo de tiempo que puede variar desde unos

segundos como a varios días, o más. Por ejemplo, el paso de contacto previo continuo puede durar de 1 segundo a 1 hora, de 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

#### B. Múltiples etapas de contacto previo

5 Alternativamente el proceso de contacto previo se puede efectuar en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en que se pueden preparar múltiples mezclas, incluyendo cada una un conjunto diferente de componentes catalíticos. Por ejemplo, se pueden poner en contacto al menos dos componentes catalíticos formando una primera mezcla, seguido por la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalítico formando una  
10 segunda mezcla, etc.

Se pueden llevar a cabo múltiples etapas de contacto previo en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, se pueden llevar a cabo múltiples etapas de contacto previo en serie (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de estos. Por ejemplo, se puede formar una primera mezcla de dos componentes catalíticos en un primer  
15 recipiente, se puede formar una segunda mezcla que comprenda la primera mezcla más un componente catalítico adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se pone típicamente a continuación del primer recipiente.

Uno o más de los componentes catalíticos se pueden dividir y usar en diferentes tratamientos de contacto previo. Por ejemplo, se puede alimentar parte de un componente catalítico a un primer recipiente de contacto previo para ponerlo en contacto previamente con al menos otro componente catalítico, mientras que el resto de ese mismo componente catalítico se puede alimentar a un segundo recipiente de contacto previo para ponerlo en contacto previamente con al menos otro componente catalítico, o se puede alimentar directamente al reactor, o una combinación de los mismos. El contacto previo se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla con  
20 agitación, diversos dispositivos de mezcla estáticos, un tubo, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos. Por ejemplo, una composición catalítica de las presentes técnicas se puede preparar poniendo en contacto 1-hexeno, triisobutilaluminio o tri-n-butilaluminio y un *ansa*-metaloceno durante al menos 30 minutos, seguido de poner en contacto la mezcla puesta en contacto previamente con un soporte activador de alumina sulfatada durante al menos 10 minutos hasta una hora para formar el catalizador activo.

La mezcla puesta en contacto posteriormente se puede calentar a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla puesta en contacto previamente y el soporte activador, de manera que una parte de los componentes de la mezcla puesta en contacto previamente pueda ser inmovilizada, adsorbida, o depositada en él. Por ejemplo, la mezcla puesta en contacto posteriormente se puede  
25 calentar entre -17,8 °C (0 °F) a 65,6 °C (150 °F), o entre 4,4 °C (40 °F) y 35 °C (95 °F). Las técnicas actuales no requieren ni un paso de contacto previo ni un paso de contacto posterior.

#### C. Relaciones de composición para composiciones catalíticas

40 En las realizaciones de las presentes técnicas, la relación molar del compuesto de *ansa*-metaloceno al compuesto de organo-aluminio puede ser de 1:1 a 1:10.000 (por ejemplo, 1:2, 1:5, 1:20, 1:50, 1:200, 1:500, 1:2000, 1:5000, 1:8000), de 1:1 a 1:1.000, o de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de compuesto de *ansa*-metaloceno a la cantidad total de compuesto de organoaluminio en la mezcla puesta en contacto previamente y en la mezcla puesta en contacto posteriormente, combinados.

45 Cuando se usa una etapa de contacto previo, la relación molar de monómero de olefina a compuesto de *ansa*-metaloceno en la mezcla puesta en contacto previamente puede ser de 1:10 a 100.000: 1 (por ejemplo, 1:10, 1:5, 1:1, 5:1, 5000:1, 10.000:1, 50.000: 1), o de 10:1 a 1.000:1. La relación en peso del activador de óxido sólido al compuesto de organoaluminio puede variar de 1:5 a 1.000:1, de 1:3 a 100:1, o de 1:1 a 50:1. La relación en peso del *ansa*-metaloceno al soporte activador de óxido sólido puede ser de 1:1 a 1:1.000.000 (por ejemplo, 1:2, 1:10, 1:5.000, 1:100.000, etc.), de 1:10 a 1:100.000, o de 1:20 a 1:1000.

#### D. Ejemplos de un proceso para preparar una composición catalítica

55 Las realizaciones de las presentes técnicas pueden incluir procesos para producir una composición catalítica. Por ejemplo, uno de estos procesos puede incluir poner en contacto el *ansa*-metaloceno definido en este documento, una olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo para formar una mezcla puesta en contacto previamente que incluye un *ansa*-metaloceno puesto en contacto previamente, un compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente y una olefina puesta en contacto previamente. La mezcla puesta en  
60 contacto previamente se puede poner en contacto con un soporte activador y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio adicional durante un segundo período de tiempo para formar una mezcla puesta en contacto posteriormente que incluye un *ansa*-metaloceno puesto en contacto posteriormente, un compuesto de organoaluminio puesto en contacto posteriormente, una olefina puesta en contacto posteriormente y un soporte activador puesto en contacto posteriormente.

65

*E. Actividad de la composición catalítica*

La actividad catalítica del catalizador de las presentes técnicas puede ser mayor o igual a 1000 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado gP/(g CTSO·hr)), mayor o igual a 3000 gP/(g CTSO·hr), mayor o igual a 6000 gP/(g CTSO·hr), o mayor o igual a 9000 gP/(g CTSO·hr). La actividad puede medirse bajo condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización de 80 °C a 100 °C y una presión de etileno de 2344 kPa (340 psig) a 3792 kPa (550 psig). El reactor no debe tener prácticamente ninguna indicación de ninguna escala de pared, recubrimiento u otras formas de ensuciamiento al realizar estas mediciones.

**III. Uso de la composición catalítica en procesos de polimerización**

Las composiciones catalíticas de la presente invención se prevén para cualquier método de polimerización de olefinas que use varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en este documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden referirse como reactores discontinuos, de suspensión, de fase gas, de disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gas pueden incluir reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden incluir reactores de bucle verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de las presente técnicas pueden incluir un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, reactores múltiples en bucle, reactores múltiples de gas, una combinación de reactores en bucle y gas, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples se pueden operar en serie o en paralelo.

*A. Procesos de polimerización en suspensión de bucle*

En realizaciones de las presentes técnicas, el sistema de reactor de polimerización puede incluir un reactor de suspensión en bucle. Dichos reactores pueden incluir reactores de bucle verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero se pueden alimentar continuamente en un reactor de bucle en el que se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden incluir la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que incluye partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar súbitamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden emplear varias tecnologías para esta etapa de separación que incluye, pero no limita a: vaporización súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica tanto en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Procesos de polimerización en suspensión en bucle (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en los documentos de Patentes de EE.UU. Nos. 3,248,179; 4,501,885; 5,565,175; 5,575,979; 6,239,235; 6,262,191 y 6,833,415.

Los diluyentes que se pueden usar en la polimerización en suspensión, por ejemplo, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Los ejemplos de tales diluyentes pueden incluir, por ejemplo, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir bajo condiciones masivas donde no se puede usar diluyente o donde el monómero (p. ej., propileno) actúa como diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en el documento de Patente de EE.UU. Nos. 5,455,314.

*B. Procesos de polimerización en fase gaseosa*

Además, el reactor de polimerización puede incluir un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado se puede tomar del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede tomar del

reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gas pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gas en múltiples etapas de olefinas, en el cual las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en los documentos de patentes de EE.UU. Nos. 5,352,749, 4,588.790 y 5,436,304.

De acuerdo con otro aspecto más de las técnicas, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros nuevos, iniciadores o catalizadores. El monómero puede estar contenido en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden estar contenidos en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se pueden entremezclar para la polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener óptimas condiciones de reacción de polimerización.

#### C. Procesos de polimerización en disolución

De acuerdo con otro aspecto más de las técnicas, el reactor de polimerización puede incluir un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que incluye un diluyente orgánico inerte o un monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede poner en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se puede mantener a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener uniformes las mezclas de polimerización a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

#### D. Sistemas de soporte de reactor

Los reactores de polimerización adecuados para las presentes técnicas pueden incluir además cualquier combinación de un sistema de alimentación de materia prima, un sistema de alimentación para catalizadores o componentes catalíticos, y/o un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas de reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas para la purificación de la carga de alimentación, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del proceso.

#### E. Condiciones de polimerización

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de los distintos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad catalítica, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Normalmente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, según el tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es menor que 6895 kPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es generalmente de 1379 a 3447 kPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se opera generalmente a aproximadamente 137895 a 517107 kPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de los varios reactivos se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método para formar ese producto determina las propiedades deseadas de resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, deformación, relajación de tensiones y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizadores, modificadores y donadores de electrones son importantes para la producción de estas propiedades de resina. El comonómero se puede usar para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Se pueden usar

modificadores para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan la estereoregularidad. Además, se debe minimizar la concentración de venenos, ya que afectan las reacciones y las propiedades del producto.

#### 5 F. Productos finales hechos de polímeros

La pasta de polímero o resina del sistema del reactor puede tener aditivos y modificadores añadidos para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor y agentes de degradación. Después de la adición de los aditivos, la pasta de polímero o resina puede extruirse y convertirse en gránulos para distribuirlos a los clientes y formar productos finales.

Para formar productos finales o componentes a partir de los gránulos, los gránulos se someten generalmente a un procesamiento adicional, como moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por rotación, película soplada, película fundida y extrusión (por ejemplo, extrusión de láminas, extrusión de tubos y corrugados, y extrusión de recubrimiento/laminación). El moldeo por soplado es un proceso utilizado para producir piezas de plástico huecas. El proceso generalmente emplea equipos de moldeo por soplado, tales como máquinas de tornillo recíproco y máquinas de cabeza de acumulador. El proceso de moldeo por soplado se puede adaptar para satisfacer las necesidades del cliente y para fabricar productos que van desde las botellas plásticas de leche hasta los tanques de combustible para automóviles mencionados anteriormente. De manera similar, en el moldeo por inyección, los productos y componentes se pueden moldear para una amplia gama de aplicaciones, incluidos recipientes, envases de alimentos y químicos, juguetes, automóviles, cajas, tapones y cierres.

También se pueden usar procesos de extrusión de perfiles. La tubería de polietileno, por ejemplo, puede extruirse a partir de resinas de gránulos de polietileno y usarse en una variedad de aplicaciones debido a su resistencia química, facilidad relativa de instalación, durabilidad y ventajas de costo. De hecho, las tuberías de plástico de polietileno han logrado un uso importante para las tuberías de agua, distribución de gas, alcantarillas pluviales y sanitarias, plomería interior, conductos eléctricos, conductos de alimentación y comunicaciones, tuberías de agua refrigerada y revestimiento de pozos. En particular, el polietileno de alta densidad (de sus siglas en inglés, HDPE), que generalmente constituye el mayor volumen del grupo de plásticos de poliolefina utilizados para tuberías, puede ser resistente, resistente a la abrasión y flexible (incluso a temperaturas de congelación). Además, el tubo de HDPE se puede utilizar en tuberías de diámetro pequeño y en tubos de hasta 2,44 m (8 pies) de diámetro. En general, los gránulos de polietileno (resinas) se pueden suministrar para los mercados de tuberías a presión, tal como en la distribución de gas natural, y para los mercados de tuberías sin presión, tal como para conductos y tuberías corrugadas.

El moldeo rotacional es un proceso de alta temperatura y baja presión que se utiliza para formar piezas huecas a través de la aplicación de calor a moldes girados biaxialmente. Las resinas de gránulos de polietileno generalmente aplicables en este proceso son aquellas resinas que fluyen juntas en ausencia de presión cuando se funden para formar una parte sin burbujas. Las resinas, tales como aquellas producidas por las composiciones catalíticas de las presentes técnicas, pueden ofrecer tales características de flujo, así como una amplia ventana de procesamiento. Además, estas resinas de polietileno adecuadas para el moldeo rotacional pueden exhibir una resistencia al impacto a baja temperatura deseable, buenas propiedades de carga y buena estabilidad al ultravioleta (UV). En consecuencia, las aplicaciones para resinas de poliolefina moldeadas por rotación incluyen tanques agrícolas, tanques químicos industriales, tanques de almacenamiento de agua potable, contenedores de desechos industriales, equipos recreativos y productos marinos.

La extrusión de láminas es una técnica para hacer láminas de plástico planas a partir de una variedad de resinas. Las hojas de calibre relativamente delgado generalmente se termoforman en aplicaciones de envase, tales como tazas de bebidas, recipientes para fiambres, bandejas para productos, recipientes de toallitas para bebés y recipientes de margarina. Otros mercados para la extrusión de láminas de poliolefina incluyen aquellos que utilizan láminas relativamente más gruesas para aplicaciones industriales y recreativas, tal como los revestimientos de plataformas de camiones, paletas, estiba para automóviles, equipos para parques infantiles y barcos. Un tercer uso para la lámina extruida, por ejemplo, es en geomembranas, donde el material de polietileno de lámina plana se puede soldar en grandes sistemas de contención para aplicaciones de minería y eliminación de desechos municipales.

El proceso de película soplada es un sistema de conversión relativamente diverso usado para el polietileno. La American Society for Testing and Materials (ASTM) define películas como de menos de 0,254 milímetros (10 mils) de espesor. Sin embargo, el proceso de película soplada puede producir materiales tan gruesos como 0,5 milímetro (20 mils) y más. Además, el moldeo por soplado junto con las tecnologías de coextrusión monocapa y/o multicapa sientan las bases para varias aplicaciones. Las propiedades ventajosas de los productos de moldeo por soplado pueden incluir claridad, resistencia, fragilidad, propiedades ópticas, y tenacidad. Las aplicaciones pueden incluir envases para alimentos y venta, envases industriales y aplicaciones sin envase, tales como películas agrícolas, y películas de higiene.

5 El proceso de película fundida puede diferir del proceso de película soplada por la capacidad de enfriamiento rápido y la capacidad de orientación unidireccional virtual. Estas características permiten que una línea de película fundida, por ejemplo, opere a tasas de producción más altas mientras produce ópticas beneficiosas. Las aplicaciones en envases de alimentos y ventas al por menor aprovechan estas fortalezas. Finalmente, los gránulos de poliolefina también se pueden suministrar para la industria de revestimiento por extrusión y laminación.

10 Por último, los productos y componentes formados a partir de gránulos de poliolefina (p. ej., polietileno) se pueden procesar y ensamblar para su distribución y venta al consumidor. Por ejemplo, una botella de leche de polietileno se puede llenar con leche para su distribución al consumidor, o el tanque de combustible se puede ensamblar en un automóvil para su distribución y venta al consumidor.

#### **IV. Ejemplos de polímeros preparados utilizando los catalizadores de las presentes técnicas**

15 Sin pretender ser limitante, los polímeros de etileno producidos usando composiciones catalíticas de las presentes técnicas se pueden caracterizar por una mayor incorporación de comonomeros que pueden ser observadas al usar catalizadores de *ansa*-metaloceno con puente estrecho sin un resto puente cíclico conectando ligandos del tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienil. Esto se puede demostrar mediante las operaciones de polimerización que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Operaciones de polimerización ilustrativas

Operación No.*	Metaloceno	Metaloceno (mmol x 10 <sup>-3</sup> )	Tiempo (min)	1-Hexeno (g)	PE sólido (g)	Actividad (g/mmol/hr)	1-hexeno (butilo) (% en moles)	1-hexeno (butilo) (% en peso)	Actividad (g P/g CTSO/hr)
1	I-1	0,94	30	10,0	130,0	4.255	0,69	2,03	2.600
2	I-2	0,95	45	10,0	128,0	2.807	0,66	1,97	1.707
3	C-1	0,94	240	10,0	116,0	532	0,37	1,11	290
4	C-2	0,94	37	10,0	132,0	3.450	0,64	1,89	2.141
5	C-3	0,95	47	10,0	121,0	2.688	0,56	1,66	1.545
6	I-1	0,94	21	20,0	125,0	6.079	2,05	5,90	3.571
7	I-2	0,95	25	20,0	116,0	5.053	1,92	5,54	2.784
8	C-1	0,94	250	20,0	98,0	511	0,91	2,68	235
9	C-2	0,94	32	20,0	137,0	3.989	1,43	4,17	2.569
10	C-3	0,95	47	20,0	139,0	2.688	1,26	3,69	1.774
11	I-1	0,94	19	30,0	128,0	6.719	3,28	9,23	4.042
12	I-2	0,95	22	30,0	124,0	5.742	3,02	8,53	3.382
13	C-1	0,94	130	30,0	118,0	982	2,33	6,69	545
14	C-2	0,94	19	30,0	124,0	6.719	2,42	6,94	3.916
15	C-3	0,95	30	30,0	121,0	4.211	1,96	5,67	2.420

\* Todas las polimerizaciones se realizaron usando: 80 °C; manteniendo una presión de etileno de 340 psi en el reactor; 100 mg de alúmina sulfatada; y 0,5 mmol de TnBA.

Las operaciones 1, 2, 6, 7, 11 y 12 en la Tabla 1 muestran los resultados que se pueden obtener para polímeros preparados utilizando catalizadores ilustrativos de acuerdo con las presentes técnicas. Las estructuras específicas de metaloceno utilizadas, I-1 y 1-2, se muestran en la FIG. 1, que corresponde a la identificación dada en la columna etiquetada "Metaloceno" en la Tabla 1. En comparación, las operaciones 3-5, 8-10, y 13-15 en la Tabla 1 muestran resultados comparativos que se puede obtener para los polímeros hechos a partir de catalizadores que no tienen un resto puente cíclico que conecta los ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo. La estructura de metaloceno utilizada para estas operaciones se muestra en la FIG. 2 como estructuras C-1, C-2 y C-3.

#### *Incorporación de comonomeros*

Las composiciones catalíticas de las presentes técnicas pueden tener mejor incorporación de comonomero que sistemas catalíticos de *ansa*-metaloceno sistemas que no tienen un resto puente cíclico que conecta los ligandos de tipo dos  $\eta^5$ -ciclopentadienilo. Esto se puede mostrar mediante la comparación de las operaciones 1 y 2, en la Tabla 1, con las operaciones 3, 4 y 5.

En las operaciones 1 a 5, se añadieron 10 gramos de 1-hexeno al reactor como un comonomero. Las cantidades de comonomero incorporado en el polímero final se muestran como % en moles y % en peso de 1-hexeno en la Tabla 1. En todos los casos, la cantidad de 1-hexeno incorporada en los polímeros hechos usando los catalizadores ilustrativos, mostrados en las operaciones 1 y 2, fue mayor que para los *ansa* - metalocenos comparativos, mostrados en las operaciones 3-5.

Otras comparaciones se muestran en las operaciones 6-10. En estas operaciones, se añadieron 20 gramos de comonomero 1-hexeno al reactor. Como se muestra en las operaciones 6 y 7, la incorporación de comonomero para los catalizadores ilustrativos de las presentes técnicas también se mejoró con respecto a los metalocenos comparativos mostrados en las operaciones 8-10.

Otra comparación se muestra en las operaciones 11-15. En estas operaciones, se añadieron 30 gramos de comonomero 1-hexeno al reactor. De nuevo, los polímeros ilustrativos de las presentes técnicas mostraron una mayor incorporación de comonomero que los metalocenos comparativos enumerados en las operaciones 13-15. Así, en todos los niveles de comonomero ensayado, las composiciones catalíticas ilustrativas de las presentes técnicas fueron más efectivas en la incorporación de comonomero.

## **V. Procedimientos**

### *A. Determinación del tamaño de poro*

Se usó un instrumento de distribución de tamaño de poro de nitrógeno Quantachrome Autosorb-6 para determinar el área de superficie específica ("área de superficie") y el volumen de poro específico ("volumen de poro"). Este instrumento fue adquirido de Quantachrome Corporation, Syosset, NY

### *B. Medida de la incorporación de comonomeros por RMN C-13*

La incorporación de hexeno se obtuvo a partir de la medida de contenido de ramificación de butilo en los copolímeros en un espectrómetro Varian Inova-500 usando técnicas clásicas de espectroscopia de RMN  $C^{13}$  como se ha descrito anteriormente [véase Randall, JC, Hsieh, ET, NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, JC Randall, Ed., American Chemical Society, Washington DC, 1984]. Las muestras se prepararon a 135 °C al 10% en peso en una mezcla 1:6 de 1,4-diclorobenceno- $d_4$  (DCB- $d_4$ ) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Los espectros se adquirieron a 125 °C usando un ancho de pulso de 90 °, un retardo de pulso de 10 segundos y un efecto Overhauser nuclear completo. El desacoplamiento se realizó utilizando una secuencia de pulsos de Waltz-16.

### *C. Preparación de un soporte activador de sílice-alúmina fluorada*

La sílice-alúmina usada para preparar el soporte activador ácido de sílice-alúmina fluorada en este Ejemplo fue normalmente sílice-alúmina Davison obtenida a partir de WR Grace como grado MS13-110, que contiene 13% de alúmina, con un volumen de poro de aproximadamente 1,2 cc/g y una superficie de unos 400 m<sup>2</sup>/g. Este material se fluoró mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar el 10% en peso del peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado se secó después en un horno de vacío durante 8 horas a 100°C. Las muestras así de sílice-alúmina fluorada se calcinaron entonces. La calcinación se realizó colocando aproximadamente 10 gramos de alúmina en un tubo de cuarzo de 4,44 cm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras que la sílice se apoyaba en el disco, el aire seco se hacía pasar a través del disco a una velocidad lineal de aproximadamente 0,045 a 0,051 metros cúbicos por hora (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se empleó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a una velocidad de aproximadamente 400 °C por hora hasta una temperatura final de aproximadamente 500 °C. A esta temperatura, la sílice-alúmina se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas en aire seco. Posteriormente, la sílice-alúmina se recogió y se almacenó bajo nitrógeno

seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

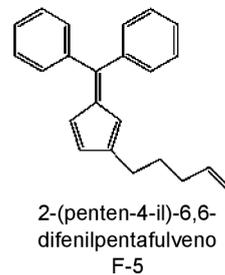
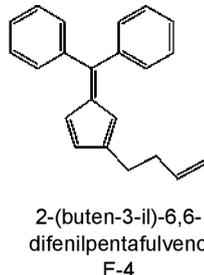
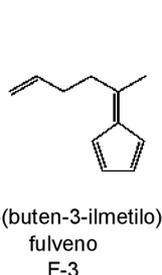
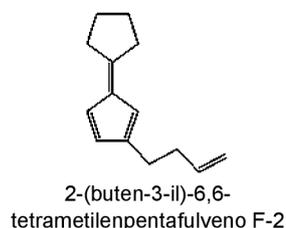
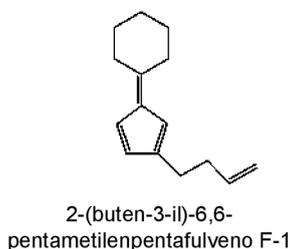
*D. Preparación de un soporte activador de alúmina sulfatada*

5 La alúmina sulfatada se formó mediante un proceso en donde la alúmina se trató químicamente con una fuente de sulfato o bisulfato. Dicha fuente de sulfato o bisulfato puede incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfato de amonio o bisulfato de amonio.

10 En un proceso ilustrativo, una alúmina comercial vendida como WR Grace Alúmina A se sulfató mediante impregnación con una disolución acuosa que contiene aproximadamente 15-20% de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esta alúmina sulfatada se calcinó a 550 °C en aire (velocidad de rampa de 240 °C/h), con un período de mantenimiento de 3 h a esta temperatura. Posteriormente, la alúmina se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

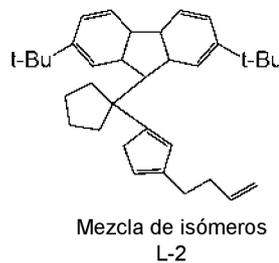
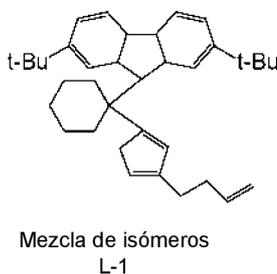
*E. Procedimientos de preparación de metallocenos y polímeros ilustrativos*

15 Los compuestos F-3, L-3 y C-1 (mostrados en la Fig. 2) se prepararon usando el procedimiento descrito en la patente de EE. UU. No. 7,064,225. Los procedimientos de preparación para los otros fulvenos cuyas estructuras químicas se muestran a continuación, se presentan en las siguientes subsecciones: 1 (F-1), 2 (F-2), 3 (F-4) y 4 (F-5).

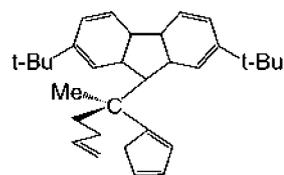
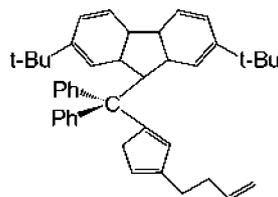
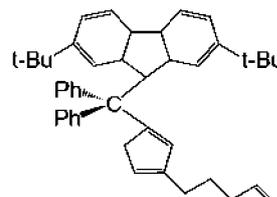


20

Después de la preparación, se utilizaron estos fulvenos para preparar los ligandos cuyas estructuras químicas se enumeran a continuación, tal como se presenta en las siguientes subsecciones: 5 (L-1), 6 (L-2), 7 (L-4) y 8 (L-5).



25

Mezcla de isómeros  
L-3Mezcla de isómeros  
L-4Mezcla de isómeros  
L-5

Los procedimientos que utilizan los ligandos L-1, L-2, L-4 y L-5 para preparar los metalocenos ilustrativos se presentan en las subsecciones 9 (I-1) y 10 (I-2), y se presentan los procedimientos para preparar metalocenos comparativos en las subsecciones 11 (C-2) y 12 (C-3). La subsección 13 presenta procedimientos ilustrativos para preparar polímeros usando las composiciones catalíticas de las presentes técnicas.

Al menos que se especifique lo contrario, los reactivos se obtuvieron de Aldrich Chemical Company y se usaron tal como se recibieron. El 2,7-di-tert-butilfluoreno se adquirió de Degussa. El reactivo de Grignard CpMgCl (1M en THF) se adquirió de Boulder Scientific Company. El cloruro de circonio (IV) se adquirió de Strem. El disolvente tetrahidrofurano THF se destiló del potasio, mientras que el dietil éter anhidro, el diclorometano, el n-pentano y el tolueno se compraron en Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes se desgasificaron y almacenaron bajo nitrógeno. Las preparaciones informadas no fueron optimizadas.

#### 15 1. Síntesis de 2-(buten-3-il)-6,6-pentametilenpentafulveno (F-1)

A 2-(buten-3-il)ciclopentadieno (0,127 mol) disuelto en metanol (50 ml) se le añadió ciclohexanona (12 g) seguido de pirrolidina (17 ml) a 0 °C. La mezcla se mantuvo a 0 °C durante 30 minutos adicionales, después se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y ácido acético. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un aceite marrón. El producto crudo se purificó a través de columna de sílice con heptano. El producto deseado (13 g, 54% de rendimiento) se obtuvo como un líquido amarillo.

#### 25 2. Síntesis de 2-(buten-3-il)-6,6-tetrametilenpentafulveno (F-2)

A 2-(buten-3-il)ciclopentadieno (75 mmol) disuelto en metanol (25 ml) se le añadió ciclopentanona (7,6 g) seguido de pirrolidina (12,8 ml) a 0 °C. La mezcla se mantuvo a 0 °C durante 5 minutos adicionales, después se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y ácido acético. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un aceite marrón. El producto crudo se purificó a través de columna de sílice con heptano. El producto deseado (7,9 g, 56,6% de rendimiento) se obtuvo como un líquido amarillo.

#### 30 3. Síntesis de 2-(buten-3-il)-6,6-difenilpentafulveno (F-4)

A 4-bromo-1-buteno (100 g de 97% en peso, 0,719 mol) se añadió cloruro de ciclopentadienil magnesio (800 ml de solución 1 M en THF, 0,8 mol) a 0 °C en 50 minutos. Después de agitar durante 15 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se detuvo con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío a temperatura ambiente dio un líquido marrón (94,2 g, buten-3-ilciclopentadieno crudo). Al buten-3-ilciclopentadieno crudo (94,2 g) disuelto en THF (500 mL) se le añadió n-BuLi (70 mL de 10 M en hexanos, 0,7 mol) a -78 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución aniónica se añadió a benzofenona (133,8 g, 0,735 mol) disuelta en THF (400 mL) a 0 °C en 35 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío a 40 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió mediante el lavado del gel de sílice con 5-10% de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en heptano. La eliminación del disolvente dio el producto deseado (152 g, 74,4% de rendimiento basado en 4-bromo-1-buteno) como un aceite viscoso de color rojo oscuro.

#### 50 4. Síntesis de 2-(penten-4-il)-6,6-difenilpentafulveno (F-5)

A 5-bromo-1-penteno (100 g de 95% en peso, 0,637 mol) se añadió cloruro de ciclopentadienil magnesio (700 ml de solución 1 M en THF, 0,7 mol) a 0 °C en una hora. Después de agitar durante 30 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se detuvo con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio

anhidro. La eliminación del disolvente a vacío a temperatura ambiente dio un líquido amarillo-marrón (98 g, penten-4-ilciclopentadieno crudo). Al penten-4-ilciclopentadieno crudo (89 g, ca. 0,579 moles, número teórico =  $(89/98) * 0,637$ ) disuelto en THF (500 ml) se añadió n-BuLi (60 ml de 10 M en hexanos, 0,6 moles) a -78 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución aniónica se añadió a benzofenona (110 g, 0,604 mol) disuelta en THF (500 ml) a 0 °C en 25 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío a 40 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió mediante el lavado del gel de sílice con 5-10% de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en heptano. La eliminación del disolvente dio el producto deseado (145 g, 84% de rendimiento basado en 5-bromo-1-penteno) como un aceite viscoso de color rojo oscuro.

#### 5. Síntesis de 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) ciclohexano (L-1)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (18 g, 65 mmol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (100 ml) se añadió n-BuLi (6,8 ml de 10 M en hexanos, 68 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución del anión se añadió a 2-(buten-3-il)-6,6-pentametilene-pentafulveno (F-1) (13 g, 65 mmol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (100 ml) a -78 °C en 5 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante cuatro días. La reacción se detuvo con una mezcla de disolución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl. La mezcla se extrajo con Et<sub>2</sub>O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un aceite de color marrón rojizo. El producto en bruto se purificó a través de columna de sílice con 5-10% de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en heptano. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (24,1 g, rendimiento del 77,6%) como un aceite viscoso.

#### 6. Síntesis de 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) ciclopentano (L-2)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (11,8 g, 42,4 mmol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (100 ml) se añadió n-BuLi (4,5 ml de 10 M en hexanos, 45 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución del anión se añadió a 2-(buten-3-il)-6,6-tetrametilene-pentafulveno (F-2) (7,9 g, 42,4 mmol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (20 ml) a -78 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de disolución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl. La mezcla se extrajo con Et<sub>2</sub>O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un aceite viscoso. El producto crudo se purificó a través de columna de sílice con heptano. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (5,4 g, rendimiento del 27,7%) como un aceite viscoso.

#### 7. Síntesis de 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) -1,1-difenilmetano (L-4)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (91,7 g, 0,33 mol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (500 ml) se añadió n-BuLi (35 ml de 10 M en hexanos, 0,35 mol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución del anión se añadió a 2-(buten-3-il)-6,6-difenil-pentafulveno (104 g, 0,366 mol) (F-4) disuelto en Et<sub>2</sub>O (200 ml) a 0 °C en 35 minutos. Después de agitar durante 30 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un sólido marrón pálido. El sólido se lavó con heptano y se secó a vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (142 g, 76,5% de rendimiento) como un sólido blanco.

#### 8. Síntesis de 1-(3-(penten-4-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) -1,1-difenilmetano (L-5)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (125,1 g, 0,45 mol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (700 ml) se añadió n-BuLi (47 ml de 10 M en hexanos, 0,47 mol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución del anión se añadió a 2-(penten-4-il)-6,6-difenil-pentafulveno (145 g, 0,487 mol) (F-5) disuelto en Et<sub>2</sub>O (300 ml) a -78 °C en 10 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con Et<sub>2</sub>O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un sólido marrón pálido. El sólido se lavó con heptano y se secó a vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (191,7 g, rendimiento del 74%) como un sólido blanco.

#### 9. Síntesis de ciclohexilideno( $\eta^5$ -(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-ilideno)( $\eta^5$ -2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno) zircodiclورو (I-1 en la Fig. 1)

Al 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)ciclohexano (L-1) (14,8 g, 31 mmol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (150 ml) se añadió lentamente n-BuLi (6,8 ml de 10 M en hexanos, 68 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche y luego se añadió mediante una cánula a ZrCl<sub>4</sub> (8,2 g, 35 mmol) suspendida en una mezcla de pentano (140 ml) y Et<sub>2</sub>O (20 ml) a 0 °C en 10 °C minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (150 ml) y se centrifugó. El sobrenadante fue descartado. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (50 ml), luego se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido rojo

anaranjado (7,8 g, rendimiento del 39,4%).

10. Síntesis de ciclopentilideno( $\eta^5$ -(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-ilideno)( $\eta^5$ -2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno) dicloruro de circonio (I-2 en la Fig. 1)

5 A 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)ciclopentano ( L-2 ) (5,4 g, 11,6 mmol) disuelto en Et<sub>2</sub>O (60 ml) se añadió lentamente n-BuLi (2,4 ml de 10 M en hexanos, 24 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche y luego se añadió mediante una cánula a ZrCl<sub>4</sub> (3 g, 12,9 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (60 ml) y Et<sub>2</sub>O (10 ml) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (50 ml) y se centrifugó. El sobrenadante fue descartado. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (50 ml), luego se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La disolución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido rojo anaranjado (4,3 g, 59,4% de rendimiento).

15 11. Síntesis de difenilmetilideno( $\eta^5$ -(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-ilideno)( $\eta^5$ -2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno) dicloruro de circonio (C -2 en la Fig. 2)

20 A 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (40,5 g, 72,1 mmol) suspendido en Et<sub>2</sub>O (400 ml) se añadió lentamente (L-4) n-BuLi (15,2 ml de 10 M en hexanos, 152 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se añadió mediante una cánula a ZrCl<sub>4</sub> (18,5 g, 79,4 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (400 ml) y Et<sub>2</sub>O (30 ml) a 0 °C en 15 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante un día y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (300 ml) y se centrifugó. El sobrenadante fue descartado. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (100 ml), luego se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido rojo anaranjado (38,1 g, rendimiento del 73,3%).

12. Síntesis del difenilmetilideno( $\eta^5$ -(3-(penten-4-il) ciclopentadien-1-ilideno)( $\eta^5$ -2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno) dicloruro de circonio (C -3 en la Fig. 2)

30 A 1-(3-(penten-4-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (34,7 g, 60,2 mmol) se añadió lentamente (L-5) disuelto en Et<sub>2</sub>O (300 ml) de n-BuLi (52 ml de 2,5 M en hexanos, 130 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche y luego se añadió mediante una cánula a ZrCl<sub>4</sub> (14,7 g, 63,1 mmol) suspendida en una mezcla de pentano (250 ml) y Et<sub>2</sub>O (20 ml) a 0 °C en 30 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante un día y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (200 ml) y se centrifugó. El sobrenadante fue descartado. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (50 ml), luego se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La disolución se llevó a sequedad a vacío para dar un sólido rojo anaranjado (33,5 g, 75,6%).

13. Procedimientos de polimerización para los Ejemplos 1-15

40 Los ejemplos 1-15 en la Tabla 1 ilustran las operaciones de polimerización de etileno realizadas en un reactor de autoclave de acero inoxidable de un galón (3,785 litros) a varias temperaturas, utilizando dos litros de diluyente de isobutano y un cocatalizador y eliminador de alquil aluminio. No se añadió hidrógeno. Las disoluciones de metaloceno (2 mg/ml) se prepararon normalmente disolviendo 30 mg del metaloceno en 15 ml de tolueno. Un procedimiento típico de polimerización es el siguiente. El compuesto de alquil aluminio, el óxido sólido tratado y la disolución de metaloceno se añadieron a través de un puerto de carga, normalmente en ese orden, mientras se ventila el vapor de isobutano. Se añadió la cantidad apropiada de comonomero, como se muestra en la Tabla 1. El puerto de carga se cerró y se agregaron dos litros de isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron a la temperatura de operación deseada. El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión especificada para la longitud especificada de la operación de polimerización. El reactor se mantuvo a la temperatura de operación deseada a lo largo de la operación por un sistema de calentamiento y enfriamiento automatizado.

55 Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polímero granular. En todos los casos, el reactor estuvo limpio, sin indicios de incrustaciones de pared, recubrimiento u otras formas de suciedad. Después, el polímero se retiró y pesó, dando los resultados enumerados en las Tablas 1, anteriores.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende el producto de contacto de un *ansa*-metaloceno y un activador, en donde:

5

el *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $(X^1)(X^2)(X^1)(X^4)M^1$ , en donde:

$M^1$  comprende titanio, circonio, o hafnio;

10

$X^1$  y  $X^2$  comprenden independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

un sustituyente en  $X^1$  y  $X^2$  comprende un grupo puente que tiene la fórmula E (Cyc), en donde E es un átomo de carbono, y E está unido a  $X^1$  y  $X^2$ , y en donde Cyc es  $(CH_2CH_2CH_2CH_2)$  o  $(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$  con cada extremo conectado a E para formar una estructura de anillo;

15

un sustituyente en  $X^1$  o  $X^2$  comprende un grupo alquenilo sustituido o no sustituido;

$X^3$  y  $X^4$  comprenden independientemente: F, Cl, Br o I; un grupo hidrocarbilo, H, o  $BH_4$ , un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo;  $OBR^A_2$  o  $SO_3R^A$ ; en donde  $R^A$  es un grupo alquilo o un grupo arilo; y

el activador comprende:

20

un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor electrones, un mineral en capas, un soporte activador intercambiable de iones o cualquier combinación de los mismos;

un compuesto de organoaluminoxano;

un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

25

cualquier combinación de los mismos.

2. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde (a) cualquier sustituyente adicional en el grupo ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido o fluorenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo de oxígeno, un grupo de azufre, un grupo de nitrógeno, un grupo de fósforo, un grupo arsénico, un grupo de carbono, un grupo de silicio, un grupo de boro, un haluro o hidrógeno, o (b) en donde si ni  $X^3$  ni  $X^4$  es un grupo hidrocarbilo, H, o  $BH_4$ , y el activador no comprende un compuesto de organoaluminoxano, después la composición catalítica comprende el producto de contacto del *ansa*-metaloceno, el activador y un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:

35

$Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ , en donde:

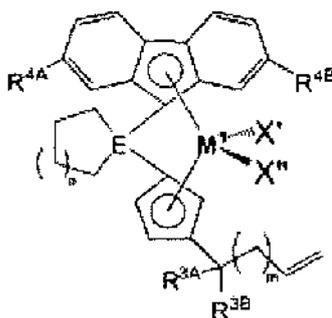
$X^5$  es un hidrocarbilo;

$X^6$  es un haluro, un hidruro, un alcóxido o un arilóxido; y

n es un número del 1 al 3, inclusive.

40

3. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



45 en donde:

$M^1$  es circonio o hafnio;

$X'$  y  $X''$  son independientemente Cl, Br o I;

E es C;

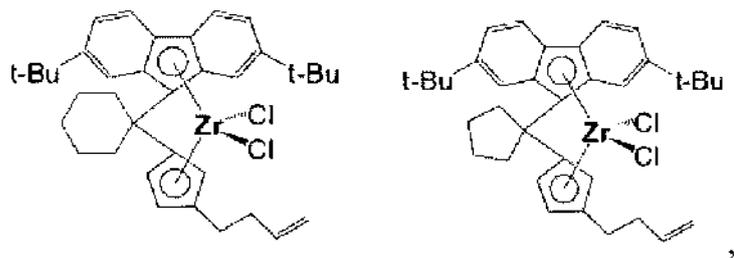
50

$R^{3A}$  y  $R^{3B}$  son independientemente H o metilo; n es 1 o 2;

m es 1 o 2; y

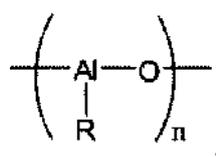
$R^{4A}$  y  $R^{4B}$  son independientemente H o t-butilo.

4. La composición catalítica de la reivindicación 1, en donde el *ansa*-metaloceno es

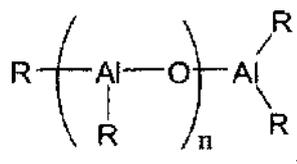


o cualquier combinación de los mismos, o en donde el compuesto de organoaluminoxano comprende:

5 un aluminoxano cíclico que tiene la fórmula:



10 en donde R es un alquilo lineal o ramificado y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10; un aluminoxano lineal que tiene la fórmula:



15 en donde R es un alquilo lineal o ramificado y n es un número entero de 1 a 50; o un aluminoxano en jaula que tiene la fórmula  $\text{R}^t{}_{5m+\alpha} \text{R}^b{}_{m-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_3 \text{m}$ , en donde:

m es 3 o 4;

$\alpha$  es igual a  $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ , en donde:

20  $n_{\text{Al}(3)}$  es el número de tres átomos de aluminio coordinados;

$n_{\text{O}(2)}$  es el número de dos átomos de oxígeno coordinados; y

$n_{\text{O}(4)}$  es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados;

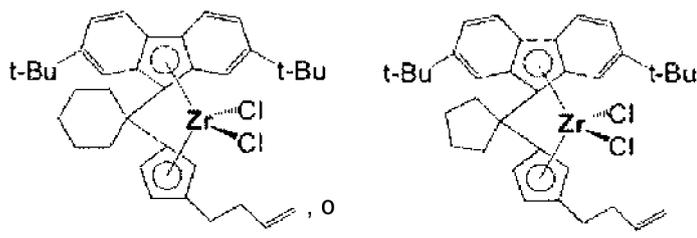
25  $\text{R}^t$  representa un grupo alquilo terminal lineal o ramificado; y

$\text{R}^b$  representa un grupo alquilo de enlace lineal o ramificado; o cualquier combinación de los mismos.

5. La composición catalítica de la reivindicación 2(b), en donde:

el *ansa*-metalloceno comprende

30

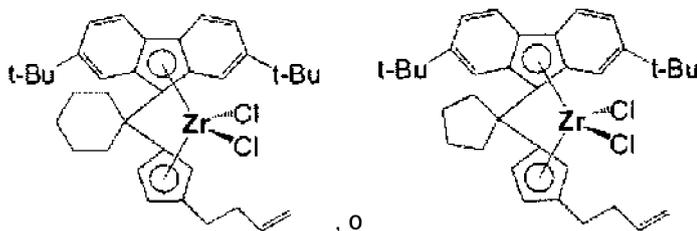


cualquier combinación de los mismos.

el activador comprende un óxido sólido sulfatado; y

35 el compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos, en donde:

el *ansa*-metalloceno comprende



5 cualquier combinación de los mismos.  
 el activador comprende alúmina sulfatada; y  
 el compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

10 6. Un método de polimerización de olefinas, que comprende:

poner en contacto una  $\alpha$ -olefina con una composición catalítica en condiciones de polimerización para formar un polímero; en donde la composición catalítica comprende el producto de contacto de un *ansa*-metalloceno y un activador, en donde:

15 el *ansa*- metalloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:  
 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ , en donde:

20  $M^1$  comprende titanio, circonio, o hafnio;

$X^1$  y  $X^2$  comprenden independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;  
 un sustituyente en  $X^1$  y  $X^2$  comprende un grupo puente que tiene la fórmula E (Cyc), en donde E es un átomo de carbono, y E está unido a  $X^1$  y  $X^2$ , y en donde Cyc es  $(CH_2CH_2CH_2CH_2)$  o  $(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$  con cada extremo conectado a E para formar una estructura de anillo;  
 un sustituyente en  $X^1$  y  $X^2$  comprende un grupo alqueno sustituido o no sustituido;  
 $X^3$  y  $X^4$  comprenden independientemente: F, Cl, Br o I; un grupo hidrocarbilo, H, o  $BH_4$ ; un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino o un grupo trihidrocarbilsililo;  $OR^A$  o  $SO_3R^A$ , en donde  $R^A$  es un grupo alquilo o un grupo arilo; y

30 el activador comprende:

un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor electrones, un mineral en capas, un soporte activador intercambiable de iones o cualquier combinación de los mismos;  
 un compuesto de organoaluminóxano;  
 un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o cualquier combinación de los mismos.

7. El método de la reivindicación 6, en el que si ni  $X^3$  ni  $X^4$  son un grupo hidrocarbilo, H o  $BH_4$ , y el activador no comprende un compuesto de organoaluminóxano, entonces la composición catalítica comprende el producto de contacto del *ansa*-metalloceno, el activador, y un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:  $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ , en donde:

45  $X^5$  es un hidrocarbilo;  
 $X^6$  es un haluro, un hidruro, un alcóxido o un arilóxido; y  
 n es un número del 1 al 3, inclusive.

8. El método de la reivindicación 6, en donde la  $\alpha$ -olefina se pone en contacto con la composición catalítica en un sistema de reactor que comprende un reactor discontinuo, un reactor de suspensión, un reactor de fase gas, un reactor de disolución, un reactor de alta presión, un reactor tubular, un reactor de autoclave, o cualquier combinación de los mismos.

9. El método de la reivindicación 8, en el que el reactor de suspensión comprende un reactor de suspensión en bucle, y en el que el polímero formado se elimina continuamente del reactor.

55 10. El método de la reivindicación 6, en donde la  $\alpha$ -olefina comprende un monómero, o un monómero y un comonómero, preferiblemente en donde el monómero comprende etileno, o en donde el comonómero comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1- hepteno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos.

11. Un proceso para fabricar un producto que comprende una poliolefina, comprendiendo el proceso:

5 fabricar un producto, al menos una parte de la cual comprende una poliolefina, por un método que comprende: poner en contacto una  $\alpha$ -olefina con una composición de catalizador en condiciones de polimerización para formar un polímero; en donde la composición catalítica comprende el producto de contacto de un *ansa*-metaloceno y un activador, en donde:

10 el *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ , en donde:

10  $M^1$  comprende titanio, circonio, o hafnio;

$X^1$  y  $X^2$  comprenden independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

15 un sustituyente en  $X^1$  y  $X^2$  comprende un grupo puente que tiene la fórmula E(Cyc), en donde E es un átomo de carbono y E está unido a  $X^1$  y  $X^2$ , y en donde Cyc es  $(CH_2CH_2CH_2CH_2)$  o  $(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$  con cada extremo conectado a E para formar una estructura de anillo;

un sustituyente en  $X^1$  o  $X^2$  comprende un grupo alquenoil sustituido o no sustituido;

20  $X^3$  y  $X^4$  comprenden independientemente: F, Cl, Br o I; un grupo hidrocarbilo, H, o  $BH_4$ ; un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbamilamino o un grupo trihidrocarbilsililo;  $OBR^A_2$  o  $SO_3R^A$ , en donde  $R^A$  es un grupo alquilo o un grupo arilo; y

el activador comprende:

25 un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor electrones, un mineral en capas, un soporte activador intercambiable de iones o cualquier combinación de los mismos;

un compuesto de organoaluminoxano;

un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o cualquier combinación de los mismos; y

30 formar la poliolefina en un producto final.

12. El proceso de la reivindicación 11, en donde ni  $X^3$  ni  $X^4$  son un grupo hidrocarbilo, H o  $BH_4$ , y el activador no comprende un compuesto de organoaluminoxano, entonces la composición catalítica comprende el producto de contacto del *ansa*-metaloceno, el activador, y un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula:  $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ , en donde:

35  $X^5$  es un hidrocarbilo;

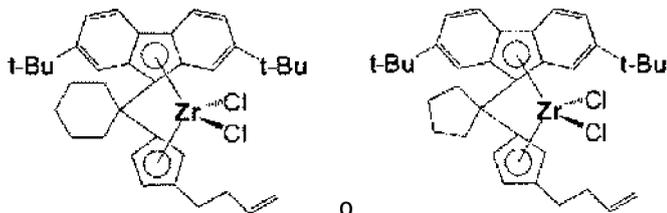
$X^6$  es un haluro, un hidruro, un alcóxido o un arilóxido; y

n es un número del 1 al 3, inclusive

40 13. El proceso de la reivindicación 11, en donde la formación (a) comprende al menos uno de extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, extrusión de lámina, moldeo rotacional, termoformado, soplado de película, fundido de película o extrusión de perfil, o (b) en donde la olefina comprende un monómero, o un monómero y un comonómero, en donde el monómero comprende etileno.

45 14. El método de la reivindicación 13(b), en el que el comonómero comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos.

15. Un *ansa*-metaloceno que tiene una fórmula general de



50

