

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 500**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2015 PCT/US2015/026294**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15161150**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2015 E 15719386 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3131933**

54 Título: **Sistemas catalíticos de metaloceno con puentes de boro y polímeros producidos a partir de estos**

30 Prioridad:

17.04.2014 US 201414255076

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

17.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRECO, JEFFREY F;
YANG, QING y
CRAIN, TONY R**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 767 500 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

Sistemas catalíticos de metalloceno con puentes de boro y polímeros producidos a partir de estos

5 Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE. UU. Número de serie 61/905,894, presentada el 19 de noviembre de 2013.

10 Antecedentes de la invención

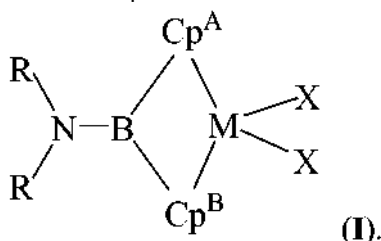
Las poliolefinas, tales como el homopolímero de HDPE (polietileno de alta densidad, por sus siglas en inglés) y el copolímero de LLDPE (polietileno de baja densidad lineal, por sus siglas en inglés), se pueden producir usando varias combinaciones de sistemas catalíticos y procedimientos de polimerización. En algunas aplicaciones de uso final, puede ser beneficioso para el sistema catalítico empleado facilitar la incorporación eficiente de un comonómero durante la polimerización para producir copolímeros de menor densidad. En otras aplicaciones de uso final, puede ser beneficioso producir homopolímeros de alta fluidez que tengan densidades más bajas. Por consiguiente, a estos fines se dirige la presente invención. El documento WO 2015 077026 representa la técnica anterior según el artículo 54(3) EPC. El contenido relevante con respecto al procedimiento y las reivindicaciones del catalizador de la presente invención se excluye del alcance de dichas reivindicaciones mediante un descargo de responsabilidad. El foco de D2 está en los ligandos que contienen fluorenilo y, por lo tanto, difiere de las enseñanzas de la presente invención.

Resumen de la invención

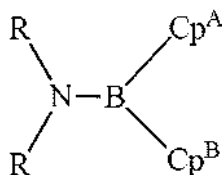
Se proporciona este resumen para introducir de manera simplificada una selección de conceptos que se describirá más a fondo a continuación en la descripción detallada. Este resumen no pretende identificar las características necesarias o esenciales del objeto reivindicado. Tampoco se pretende que este resumen limite el alcance del objeto reivindicado.

La presente invención se refiere generalmente a nuevas composiciones catalíticas y a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas poliméricas producidas usando dichas composiciones catalíticas, y a los artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a compuestos de metalloceno con puentes de boro que contienen un sustituyente alquenilo, y a composiciones catalíticas que emplean tales compuestos de metalloceno. Las composiciones catalíticas de la presente invención que contienen estos compuestos de metalloceno con puentes de boro se pueden usar para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros basados en etileno.

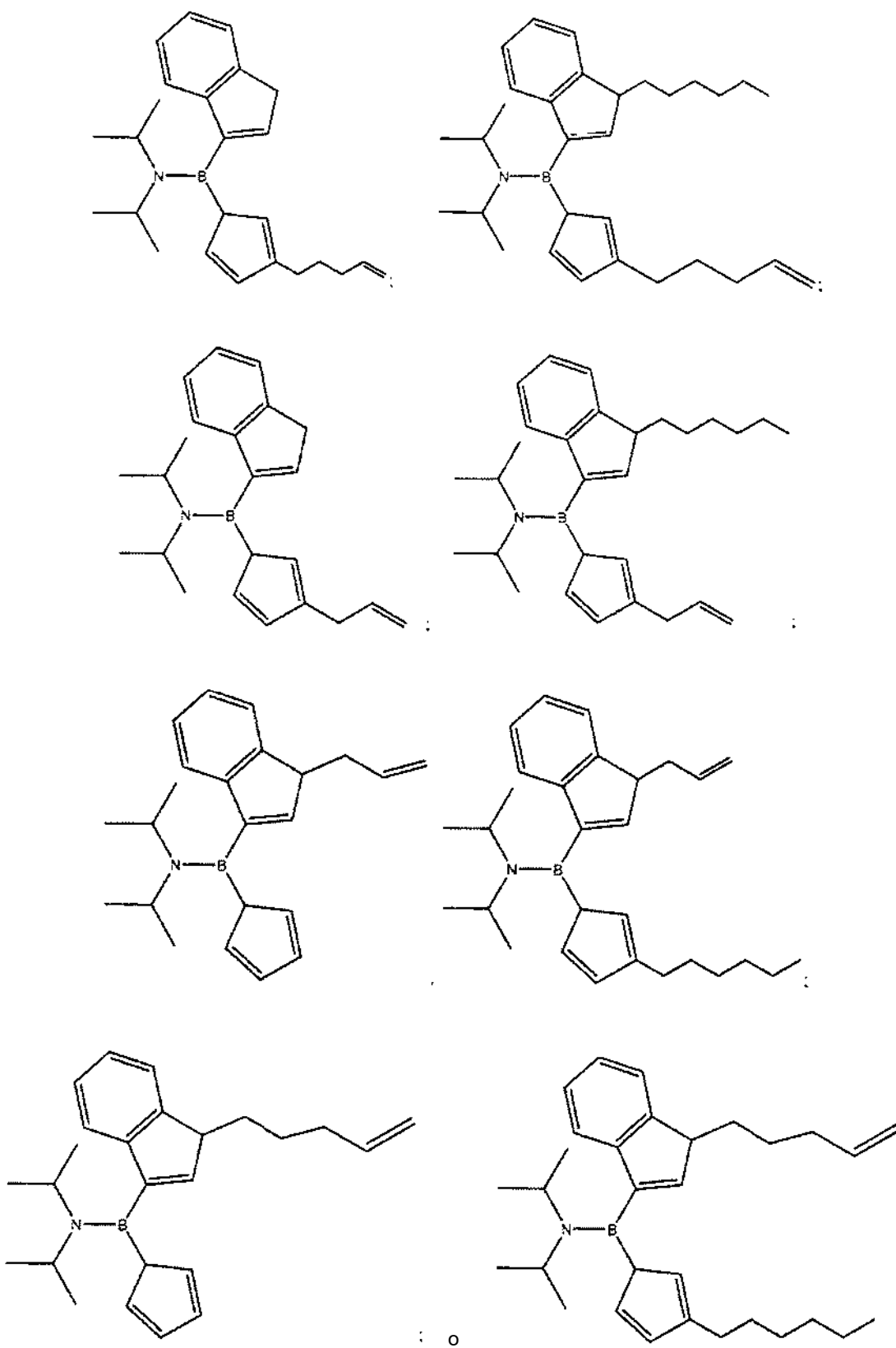
De acuerdo con un aspecto de la presente invención, en la presente memoria se describen y divulgan compuestos de metalloceno con puentes de boro que tienen la fórmula:



En la fórmula (I), M puede ser Ti, Zr o Hf; cada X independientemente puede ser un ligando monoaniónico; y cada R independientemente puede ser H, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B puede ser un grupo indenilo; o Cp^A puede ser un grupo indenilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B puede ser un grupo ciclopentadienilo, con la condición de que



en la fórmula (I) no sea uno de los siguientes:



La presente invención también proporciona composiciones catalíticas que contienen compuestos de metalloceno con puentes de boro de fórmula (I). En un aspecto, se describe una composición catalítica que comprende un compuesto de metalloceno con puentes de boro de fórmula (I) y un activador. Opcionalmente,

esta composición catalítica puede comprender además un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el activador puede comprender un soporte activador, mientras que, en otros aspectos, el activador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o combinaciones de los mismos.

La presente invención también contempla y abarca procedimientos de polimerización de olefinas. Dichos procedimientos pueden comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. En general, la composición catalítica empleada puede comprender cualquiera de los compuestos de metaloceno con puentes de boro descritos en la presente memoria y cualquiera de los activadores descritos en la presente memoria. Además, los compuestos de organoaluminio u otros cocatalizadores también se pueden utilizar en las composiciones catalíticas y/o procedimientos de polimerización.

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, lo que da como resultado homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden usar para producir varios artículos de fabricación. Un ejemplo representativo y no limitativo de un polímero de olefina, en este caso, un homopolímero de etileno compatible con aspectos de esta invención puede caracterizarse por tener las siguientes propiedades: un índice de fusión mayor que o igual a aproximadamente 50 g/10 min, y una densidad menor que o igual a aproximadamente 0,970 g/cm³. Otro homopolímero de etileno representativo y no limitante descrito en la presente memoria puede tener un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000 g/10 min (o desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 750 g/10 min) y una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,968 g/cm³ (o desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,965 g/cm³). Estos homopolímeros, en aspectos adicionales, se pueden caracterizar por niveles bajos de LCB (ramificaciones de cadena larga, por sus siglas en inglés) y/o por una distribución de peso molecular unimodal.

Tanto el resumen anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son solo explicativos. Por consiguiente, el resumen anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además, se pueden proporcionar características o variaciones adicionales a lo establecido en la presente memoria. Por ejemplo, determinados aspectos y realizaciones pueden dirigirse a diversas combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

Breve descripción de la figura

La figura presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 4 a 7.

Definiciones

Para definir de manera más clara los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si un término se utiliza en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición de la *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2.^a edición (1997), siempre que tal definición no contradiga cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente memoria o haga indefinida o no permitida cualquier reivindicación en la que se aplicó dicha definición. En la medida en la que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento que se incorpore en la presente memoria como referencia contradiga la definición o el uso proporcionado en la presente descripción, regirán la definición o el uso proporcionado en la presente descripción.

Aunque en la presente memoria se describen composiciones y métodos en términos de “que comprenden” varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden “consistir esencialmente en” o “consistir en” los diversos componentes o etapas, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, una composición catalítica consistente con los aspectos de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; (i) un compuesto de metaloceno con puentes de boro, (ii) un activador y (iii) opcionalmente, un cocatalizador.

Los términos “un”, “una”, “el”, “la”, etc., están destinados a incluir las alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de “un soporte activador” o “un compuesto de metaloceno” pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

En general, los grupos de elementos se indican mediante el uso del esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de elementos publicada en *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, se puede indicar un grupo de elementos con un nombre común asignado al grupo; por ejemplo,

metales alcalinos para los elementos del grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del grupo 2, metales de transición para los elementos de los grupos 3 a 12 y halógenos o haluros para los elementos del grupo 17.

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

El término "sustituido", cuando se usa para describir un grupo —por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular—, pretende describir cualquier resto distinto de hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo y no se pretende que sea limitante. También se puede hacer referencia en la presente memoria a un grupo o a grupos como "no sustituido(s)" o con términos equivalentes, tales como "sin sustituir", los cuales hacen referencia al grupo original en el que el resto distinto de hidrógeno no reemplaza un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, se pretende que "sustituido" no sea limitativo e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos, como lo comprende un experto en la técnica.

El término "hidrocarburo", siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto que contiene solamente carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar una cantidad equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término "polímero" se usa en la presente memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina, y así sucesivamente. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. De acuerdo con esto, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc. derivados de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-butenio, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, se podría categorizar el polímero resultante como un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

El término "cocatalizador" se usa en general en la presente memoria para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalítica, cuando se use, por ejemplo, además de un soporte activador. El término "cocatalizador" se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que pueda operar el compuesto.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares, se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede presentar comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y que ha sido tratado con un componente electroaceptor, típicamente un anión, y que se calcina. El componente electroaceptor es típicamente un compuesto fuente de aniones electroaceptores. Así, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones

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

El término "metalloceno", tal como se usa en la presente memoria, describe compuestos que comprenden al menos un resto tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo análogos o derivados parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos contextos, se puede hacer referencia al metalloceno simplemente como el "catalizador", en la misma manera que se puede usar el término "cocatalizador" en la presente memoria para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares, no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico descrito o reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador, el(los) compuesto(s) de metaloceno, o el activador (por ejemplo, soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto(s) que pueda(n) resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales y esto incluye composiciones o sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos. Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares se pueden usar de manera indistinta en esta descripción.

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

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

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria mediante esta referencia con el fin de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y las metodologías descritas en las publicaciones que se podrían utilizar en relación con la presente invención descrita. Las publicaciones discutidas en el texto se proporcionan solamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria tiene que interpretarse como admisión de que los inventores no estén autorizados a anteceder dicha descripción en virtud de la invención previa.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda comprender de manera razonable, lo que

incluye los extremos del intervalo, así como cualesquiera subintervalos y combinaciones de subintervalos comprendidos en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un resto químico con una cantidad determinada de átomos de carbono, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo podría comprender, de manera coherente con la descripción en la presente memoria. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o, en otros términos, un grupo hidrocarbilo con 1 a 18 átomos de carbono, tal como se utiliza en la presente memoria, hace referencia a un resto que puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8) y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y C_{12} a C_{16}).

De manera similar, sigue otro ejemplo representativo para el índice de fusión (en g/10 min) de un homopolímero producido en un aspecto de esta invención. Al revelar que el MI puede estar en un intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000, la intención de los solicitantes es mencionar que el MI puede ser cualquier índice de fusión en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 100, aproximadamente 200, aproximadamente 300, aproximadamente 400, aproximadamente 500, aproximadamente 600, aproximadamente 700, aproximadamente 800, aproximadamente 900 o aproximadamente 1000 g/10 min. Además, el MI puede estar dentro de cualquier intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000 (por ejemplo, desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 750), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1000 (por ejemplo, el MI puede estar en un intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 250, o desde aproximadamente 400 hasta aproximadamente 700). Asimismo, todos los otros intervalos descritos en la presente memoria se deberían interpretar de manera similar a estos ejemplos.

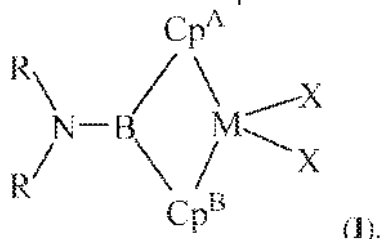
Los solicitantes se reservan el derecho de plantear como excepciones o excluir cualesquiera miembros individuales de cualquier grupo tal, incluyendo cualesquiera subintervalos o combinaciones de subintervalos en el grupo, que es posible reivindicar según un intervalo o en cualquier manera similar, si por cualquier razón los solicitantes decidieran no reivindicar la descripción en su totalidad, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes podrían haber desconocido al momento de presentar la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de plantear como excepciones o excluir cualesquiera sustituyentes, análogos, compuestos, ligandos, estructuras individuales, o grupos de los mismos, o cualesquiera miembros de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los solicitantes decidieran no reivindicar la descripción en su totalidad, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes podrían haber desconocido al momento de presentar la solicitud.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige generalmente a nuevas composiciones catalíticas, a métodos para preparar composiciones catalíticas, a métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, a las resinas poliméricas producidas usando tales composiciones catalíticas y a los artículos producidos usando estas resinas poliméricas. En particular, la presente invención se refiere a complejos de metalloceno con puentes de boro que contienen un sustituyente alqueno, a composiciones catalíticas que emplean estos complejos de metalloceno con puentes de boro, a procedimientos de polimerización que utilizan tales composiciones catalíticas, y a los polímeros de olefina resultantes producidos a partir de los procesos de polimerización.

Metallocenos con puentes de boro

En la presente memoria se describen nuevos compuestos de metalloceno de ciclopentadienil-indenilo con puentes de boro que contienen un sustituyente alqueno, y métodos para preparar estos compuestos. En un aspecto de esta invención, los compuestos de metalloceno pueden tener la fórmula:



Dentro de la fórmula (I), M, Cp^A , Cp^B , cada X y cada R son elementos independientes del compuesto de metalloceno. Por consiguiente, el compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (I) puede describirse usando cualquier combinación de M, Cp^A , Cp^B , X y R descrita en la presente memoria.

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

De acuerdo con aspectos de esta invención, el metal en la fórmula (I), M, puede ser Ti, Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M puede ser Zr o Hf, mientras que en otro aspecto M puede ser Ti; de manera alternativa, M puede ser Zr; o de manera alternativa, M puede ser Hf.

Cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero sin limitarse a, H (hidruro), BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₃₆, -OBR¹₂, u -OSO₂R¹ en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆. Se contempla que cada X pueda ser o bien el mismo o un ligando monoaniónico diferente.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈. Alternativamente, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. En otro aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₂, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₀, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₈, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈. Todavía en otro aspecto, cada X puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. Por ejemplo, ambos X pueden ser Cl.

El grupo hidrocarbilo que puede ser un X (uno o ambos) en la fórmula (I) puede ser un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, que incluye, pero no se limita a, un grupo alquilo C₁ a C₃₆, un grupo alqueno C₂ a C₃₆, un grupo cicloalquilo C₄ a C₃₆, un grupo arilo C₆ a C₃₆ o un grupo aralquilo C₇ a C₃₆. Por ejemplo, cada X puede ser independientemente: un grupo alquilo C₁ a C₁₈, un grupo alqueno C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₈, un grupo arilo C₆ a C₁₈ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₈; alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₂, un grupo alqueno C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₂; alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo alqueno C₂ a C₁₀, un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₀, un grupo arilo C₆ a C₁₀ o un grupo aralquilo C₇ a C₁₀; o alternativamente, cada X puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alqueno C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo C₄ a C₅, un grupo arilo C₆ a C₅ o un grupo aralquilo C₇ a C₅.

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

Los grupos alqueno adecuados que pueden ser un X en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo o un grupo octadecenilo. Dichos grupos alqueno pueden ser lineales o ramificados y el doble enlace se puede localizar en cualquier parte de la cadena. En un aspecto, cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo

heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo o un grupo decenilo, mientras en otro aspecto, cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo. Por ejemplo, un X puede ser un grupo etenilo; alternatively, un grupo propenilo; alternatively, un grupo butenilo; alternatively, un grupo pentenilo; o alternatively, un grupo hexenilo. En incluso otro aspecto, un X puede ser un grupo alquenilo terminal, tal como un grupo alquenilo terminal C₃ a C₁₈, un grupo alquenilo terminal C₃ a C₁₂ o un grupo alquenilo terminal C₃ a C₈. Grupos alquenilo terminales ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo bute-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo, un grupo octe-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un grupo dece-9-en-1-ilo, y así sucesivamente.

Cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo cicloalquilo, que incluye, pero no se limita a, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. Por ejemplo, un X en la fórmula (I) puede ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. Además, cada X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternatively, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternatively, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternatively, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; alternatively, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; alternatively, un grupo ciclopentilo; alternatively, un grupo ciclopentilo sustituido; alternatively, un grupo ciclohexilo; o alternatively, un grupo ciclohexilo sustituido. En la presente memoria se describen independientemente sustituyentes que se pueden usar para el grupo cicloalquilo sustituido y se pueden usar sin limitación para describir adicionalmente al grupo cicloalquilo sustituido que puede ser un X en la fórmula (I).

En algunos aspectos, el grupo arilo que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. En un aspecto, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternatively, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternatively, un grupo fenilo o un grupo naftilo; alternatively, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternatively, un grupo fenilo; o alternatively, un grupo naftilo. En la presente memoria se describen independientemente sustituyentes que se pueden usar para los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos y se pueden usar sin limitación para describir adicionalmente los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos que pueden ser un X en la fórmula (I).

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

En algunos aspectos, el grupo aralquilo que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En un aspecto, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternatively, un grupo bencilo sustituido. En la presente memoria se describen independientemente sustituyentes que se pueden usar para el grupo aralquilo sustituido y se pueden usar, sin limitación, para describir adicionalmente al grupo aralquilo sustituido que puede ser un X en la fórmula (I).

En un aspecto, cada sustituyente(s) diferente(s) de hidrógeno del grupo cicloalquilo sustituido, grupo arilo sustituido o grupo aralquilo sustituido que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈ o, alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₅. En la presente memoria se describen independientemente grupos hidrocarbilo específicos y se pueden usar, sin limitación, para describir adicionalmente los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, grupos arilo sustituidos o grupos aralquilo sustituidos que pueden ser un X en la fórmula (I). Por ejemplo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo o un grupo neo-pentilo, y similares. Asimismo, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo xililo, y similares.

En la presente memoria se usa un grupo hidrocarboxi de manera genérica, por ejemplo, grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, -(alquil, aril o aralquil)-O-(alquilo, arilo o aralquilo) y grupos -O(CO)-(hidrógeno o hidrocarbilo), y estos grupos pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarboxi C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} o C_1 a C_8). Ejemplos ilustrativos no limitativos de grupos hidrocarboxi que pueden ser un X en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentoxi, un grupo 2-pentoxi, un grupo 3-pentoxi, un grupo 2-metil-1-butoxi, un grupo terc-pentoxi, un grupo 3-metil-1-butoxi, un grupo 3-metil-2-butoxi, un grupo neo-pentoxi, un grupo fenoxi, un grupo toloxi, un grupo xiloxi, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi, un grupo benzoxi, un grupo acetilacetato (acac), un grupo formiato, un grupo acetato, un grupo estearato, un grupo oleato, un grupo benzoato y similares. En un aspecto, el grupo hidrocarboxi que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser un grupo metoxi; alternatively, un grupo etoxi; alternatively, un grupo n-propoxi; alternatively, un grupo isopropoxi; alternatively, un grupo n-butoxi; alternatively, un grupo sec-butoxi; alternatively, un grupo isobutoxi; alternatively, un grupo terc-butoxi; alternatively, un grupo n-pentoxi; alternatively, un grupo 2-pentoxi; alternatively, un grupo 3-pentoxi; alternatively, un grupo 2-metil-1-butoxi; alternatively, un grupo terc-pentoxi; alternatively, un grupo 3-metil-1-butoxi; alternatively, un grupo 3-metil-2-butoxi; alternatively, un grupo neo-pentoxi; alternatively, un grupo fenoxi; alternatively, un grupo toloxi; alternatively, un grupo xiloxi; alternatively, un grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternatively, un grupo benzoxi; alternatively, un grupo acetilacetato; alternatively, un grupo formiato; alternatively, un grupo acetato; alternatively, un grupo estearato; alternatively, un grupo oleato; o alternatively, un grupo benzoato.

El término grupo hidrocarbilaminilo se usa genéricamente en la presente memoria para hacer referencia colectiva a, por ejemplo, grupos alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo y -(alquil, aril o aralquil)-N-(alquilo, arilo o aralquilo), y, a menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilo que pueden ser un X en la fórmula (I) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} o C_1 a C_8). De acuerdo con esto, se pretende que el hidrocarbilaminilo cubra grupos tanto (mono)hidrocarbilaminilo como dihidrocarbilaminilo. En algunos aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser un X en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo ($-NHCH_3$), un grupo etilaminilo ($-NHCH_2CH_3$), un grupo n-propilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_3$), un grupo isopropilaminilo ($-NHCH(CH_3)_2$), un grupo n-butilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo t-butilaminilo ($-NHC(CH_3)_3$), un grupo n-pentilaminilo ($-NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), un grupo neo-pentilaminilo ($-NHCH_2C(CH_3)_3$), un grupo fenilaminilo ($-NHC_6H_5$), un grupo tolilaminilo ($-NHC_6H_4CH_3$) o un grupo xililaminilo ($-NHC_6H_3(CH_3)_2$); alternatively, un grupo metilaminilo; alternatively, un grupo etilaminilo; alternatively, un grupo propilaminilo; o alternatively, un grupo fenilaminilo. En otros aspectos, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser una X en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo ($-N(CH_3)_2$), un grupo dietilaminilo ($-N(CH_2CH_3)_2$), un grupo di-n-propilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-isopropilaminilo ($-N(CH(CH_3)_2)_2$), un grupo di-n-butilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-t-butilaminilo ($-N(C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-n-pentilaminilo ($-N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), un grupo di-neo-pentilaminilo ($-N(CH_2C(CH_3)_3)_2$), un grupo di-fenilaminilo ($-N(C_6H_5)_2$), un grupo di-tolilaminilo ($-N(C_6H_4CH_3)_2$) o un grupo di-xililaminilo ($-N(C_6H_3(CH_3)_2)_2$); alternatively, un grupo dimetilaminilo; alternatively, un grupo di-etilaminilo; alternatively, un grupo di-n-propilaminilo; o alternatively, un grupo di-fenilaminilo.

Según algunos aspectos descritos en la presente memoria, cada X puede ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} ; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{24} ; un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8 . En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alquenilo C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , un grupo aralquilo C_7 a C_8 , etc.). Tal como se usa en la presente memoria, se pretende que hidrocarbilsililo cubra grupos (mono)hidrocarbilsililo ($-SiH_2R$), dihidrocarbilsililo ($-SiHR_2$) y trihidrocarbilsililo ($-SiR_3$), en los que R es un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo C_3 a C_{36} o C_3 a C_{18} , tal como, por ejemplo, un grupo trialquilsililo o un grupo trifenisililo. Ejemplos ilustrativos no limitativos de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser grupos X en la fórmula (I) pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenisililo, alildimetilsililo y similares.

En la presente memoria se usa un grupo hidrocarbilaminilsililo para hacer referencia a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser un X incluyen, pero no se limitan a, $-N(SiMe_3)_2$, $-N(SiEt_3)_2$, y similares. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilsililo que pueden ser X pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} o C_1 a C_8). En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del

grupo hidrocarbaminilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alquenilo C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 , un grupo aralquilo C_7 a C_8 , etc.). Además, se pretende que hidrocarbaminilsililo cubra grupos $NH(SiH_2R)$, $-NH(SiHR_2)$, $-NH(SiR_3)$, $-N(SiH_2R)_2$, $-N(SiHR_2)_2$, y $-N(SiR_3)_2$ entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente: $-OBR_1^1$ u $-OSO_2R_1^1$, en donde R_1^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , o alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . El grupo hidrocarbilo en OBR_1^1 y/u $OSO_2R_1^1$ puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo C_1 a C_{18} , un grupo alquenilo C_2 a C_{18} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{18} , un grupo arilo C_6 a C_{18} o un grupo aralquilo C_7 a C_{18} ; alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_{12} , un grupo alquenilo C_2 a C_{12} , un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , un grupo arilo C_6 a C_{12} o un grupo aralquilo C_7 a C_{12} ; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8 , un grupo alquenilo C_2 a C_8 , un grupo cicloalquilo C_5 a C_8 , un grupo arilo C_6 a C_8 o un grupo aralquilo C_7 a C_8 .

En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi, un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbaminilsililo, mientras en otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbaminilsililo. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} . Todavía en otro aspecto, ambos X pueden ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente BH_4 ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} .

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

Además, cada X puede ser independientemente, en determinados aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo C_1 a C_8 ; alternativamente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliolo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo o alildimetilsililo.

En un aspecto, Cp^A en la fórmula (I) puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B puede ser un grupo indenilo, mientras que, en otro aspecto, Cp^A puede ser un grupo indenilo con un sustituyente alquenilo y Cp^B puede ser un grupo ciclopentadienilo. El sustituyente alquenilo puede estar en cualquier posición adecuada en Cp^A que se ajuste a las reglas de valencia química. En algunos aspectos, Cp^A tiene solo un sustituyente, y ese sustituyente es un sustituyente alquenilo.

En un aspecto, el sustituyente alquenilo puede ser un grupo alquenilo C_2 a C_{18} , es decir, cualquier grupo alquenilo C_2 a C_{18} descrito en la presente memoria. En un aspecto, el sustituyente alquenilo puede ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo o un grupo decenilo. Aún en otro aspecto, el sustituyente alquenilo puede ser un grupo alquenilo C_2 a C_{12} lineal o ramificado; alternativamente, un grupo alquenilo C_2 a C_8 lineal o ramificado; alternativamente, un grupo alquenilo C_3 a C_{12} lineal; alternativamente, un grupo alquenilo C_2 a C_8 lineal; alternativamente, un grupo alquenilo C_2 a C_8 terminal; o alternativamente, un grupo alquenilo C_3 a C_6 terminal.

De acuerdo con aspectos no limitativos de esta invención, Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con solo un sustituyente alquenilo, y Cp^B puede ser un grupo indenilo que no contiene un sustituyente alquenilo, pero

puede contener uno o más sustituyentes; o Cp^A puede ser un grupo indenilo con solo un sustituyente alquenoilo, y Cp^B puede ser un grupo ciclopentadienilo que no contiene un sustituyente alquenoilo, pero puede contener uno o más sustituyentes; o Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenoilo y uno o más sustituyentes, y Cp^B puede ser un grupo indenilo que no contiene un sustituyente alquenoilo, pero puede contener uno o más sustituyentes.

En consecuencia, Cp^A puede contener un sustituyente (uno o más) además del sustituyente alquenoilo, por ejemplo, H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxílico C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . De manera similar, Cp^B puede contener un sustituyente (uno o más), por ejemplo, H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . Por lo tanto, cada sustituyente independientemente puede ser H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} ; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenoilo C_3 a C_8 . El haluro, el grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , y el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (I) pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , descrito en la presente memoria (por ejemplo, perteneciendo a X en la fórmula (I)). Un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B puede ser, en determinados aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado puede ser, con frecuencia, un grupo alquilo halogenado, un grupo alquenoilo halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenado representativos y no limitativos incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF_3) y similares.

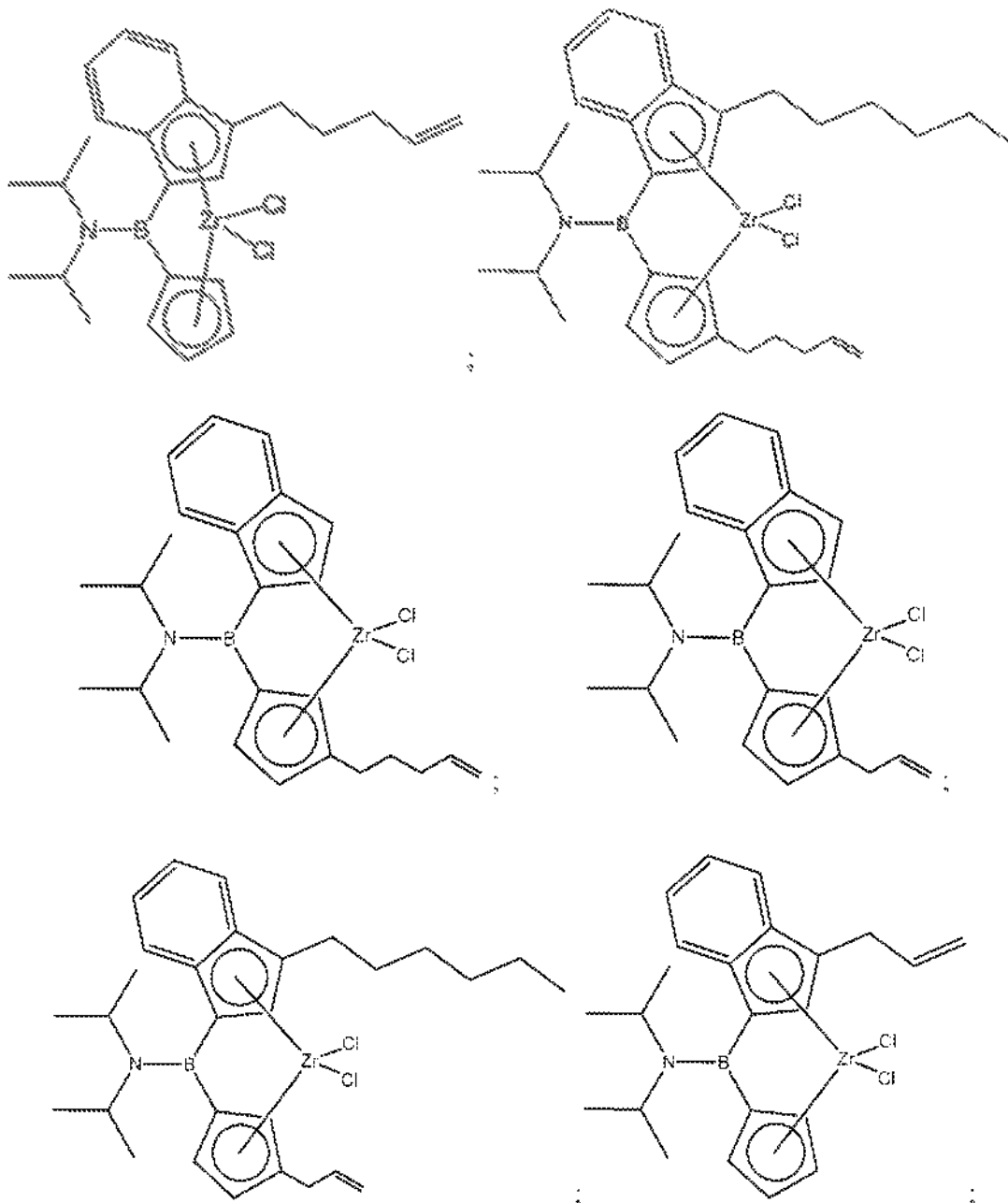
Como un ejemplo no limitante, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo o un grupo 1-metilciclohexilo; alternativamente, H; alternativamente, Cl; alternativamente, CF_3 ; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; alternativamente, un grupo pentilo; alternativamente, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo heptilo; alternativamente, un grupo octilo; alternativamente, un grupo nonilo; alternativamente, un grupo decilo; alternativamente, un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; alternativamente, un grupo hexenilo; alternativamente, un grupo heptenilo; alternativamente, un grupo octenilo; alternativamente, un grupo nonenilo; alternativamente, un grupo decenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo tolilo; alternativamente, un grupo bencilo; alternativamente, un grupo naftilo; alternativamente, un grupo trimetilsililo; alternativamente, un grupo triisopropilsililo; alternativamente, un grupo trifenilsililo; o alternativamente, un grupo alildimetilsililo; o alternativamente, un grupo 1-metilciclohexilo.

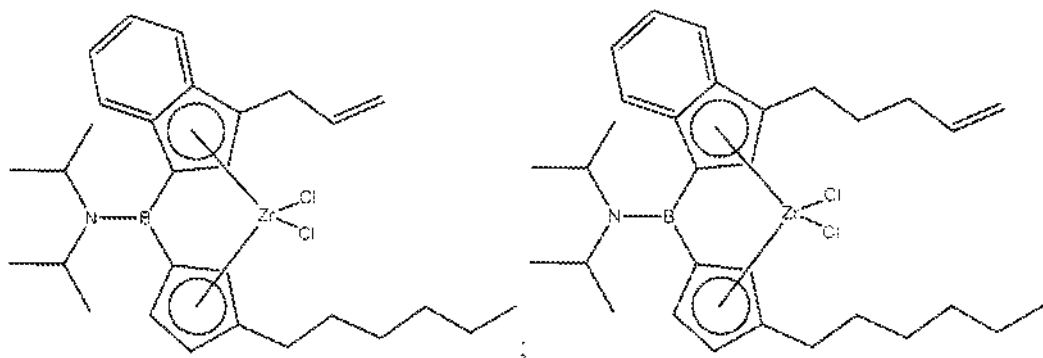
En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} ; alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal o ramificado (por ejemplo, un grupo terc-butilo); alternativamente, H, Cl, CF_3 , un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo alildimetilsililo o un grupo 1-metilciclohexilo, y similares; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo bencilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo o un grupo hexilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; o alternativamente, un grupo terc-butilo.

En la fórmula (I), cada R puede ser independientemente H, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . El grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} y el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , que pueden ser un

R en la fórmula (I) pueden ser cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria (por ejemplo, perteneciendo a X en la fórmula (I)). Se contempla que cada R pueda ser o bien el mismo o un grupo sustituyente diferente. Por ejemplo, cada R puede ser independientemente H, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} . En algunos aspectos, cada R puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_6 lineal o ramificado (por ejemplo, un grupo isopropilo). En otros aspectos, cada R puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo o un grupo 1-metilciclohexilo y similares.

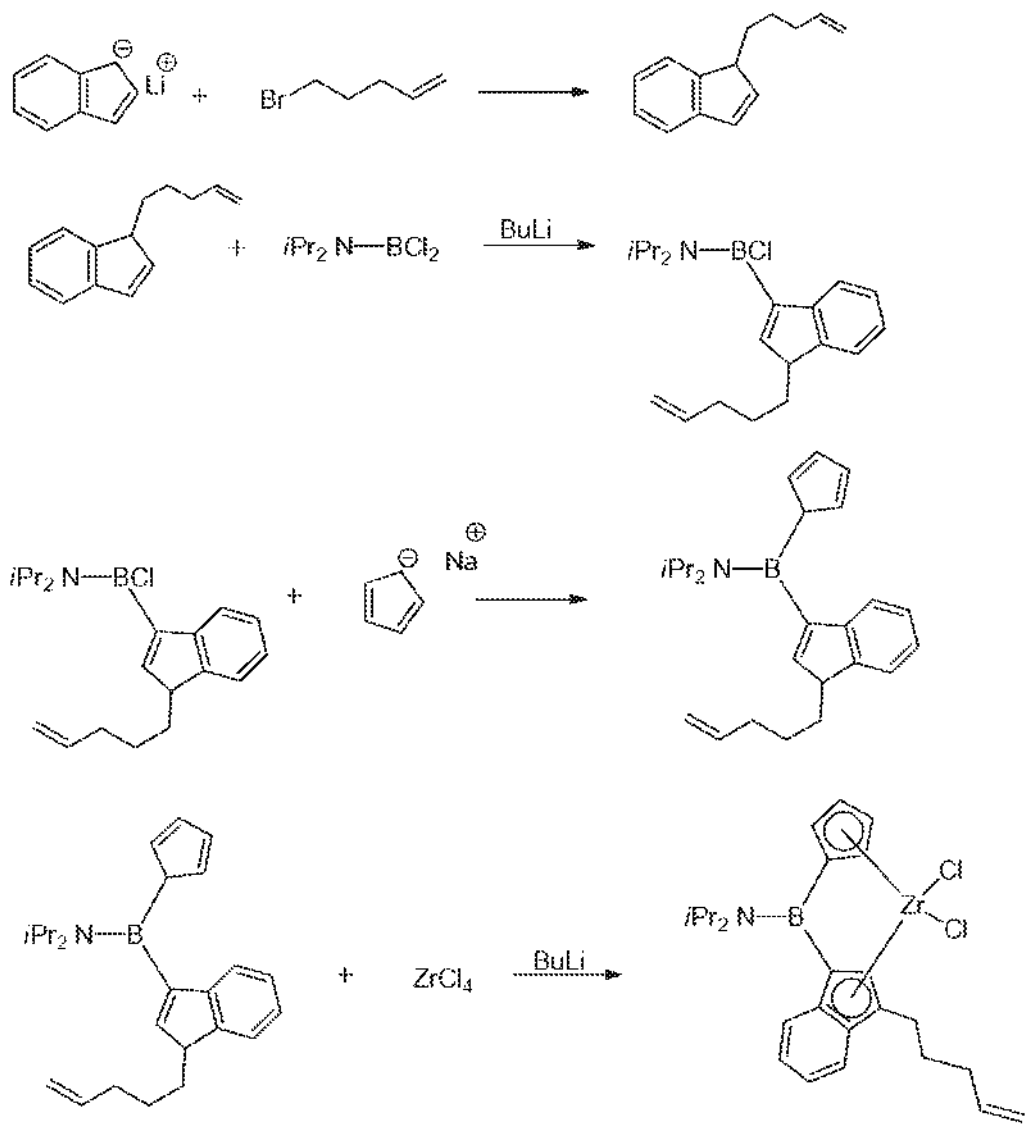
Ejemplos ilustrativos y no limitativos de compuestos de metaloceno de ciclopentadienil-indenilo con puentes de boro con un sustituyente alquenilo pueden incluir los siguientes compuestos:



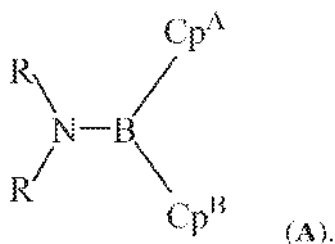


y similares.

Los métodos para hacer complejos de metalloceno con puentes de boro de la presente invención también se incluyen en la presente memoria. Estos complejos de metalloceno se pueden sintetizar mediante varios procedimientos adecuados, como los descritos en el documento WO 00/20462, cuya divulgación se incorpora en la presente como referencia en su totalidad, y los procedimientos proporcionados en la presente memoria. A continuación, se proporciona un esquema de síntesis representativo, en donde el compuesto de metalloceno con puentes de boro se sintetiza en un procedimiento de varias etapas:



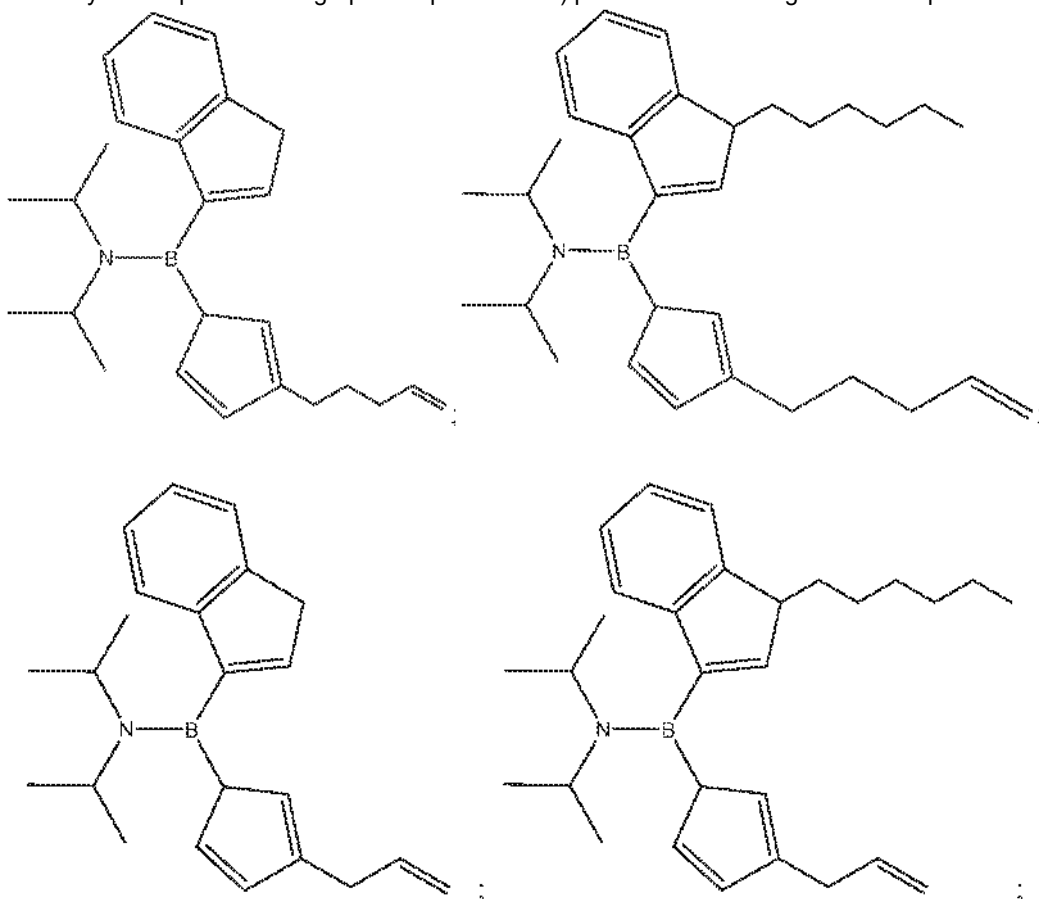
En la presente memoria también se incluyen compuestos de ligando que pueden usarse para formar compuestos de metalloceno que tienen la fórmula (I). Dichos compuestos de ligando pueden tener la fórmula:



- 5 Las selecciones para Cp^A , Cp^B y cada R en la fórmula (A) son las mismas que las descritas en la presente memoria para la fórmula (I). Por lo tanto, en la fórmula (A), Cp^A puede ser un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquénilo, y Cp^B puede ser un grupo indenilo; o Cp^A puede ser un grupo indenilo con un sustituyente alquénilo, y Cp^B puede ser un grupo ciclopentadienilo. Cada R puede ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} o grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descrito en la presente memoria.

10

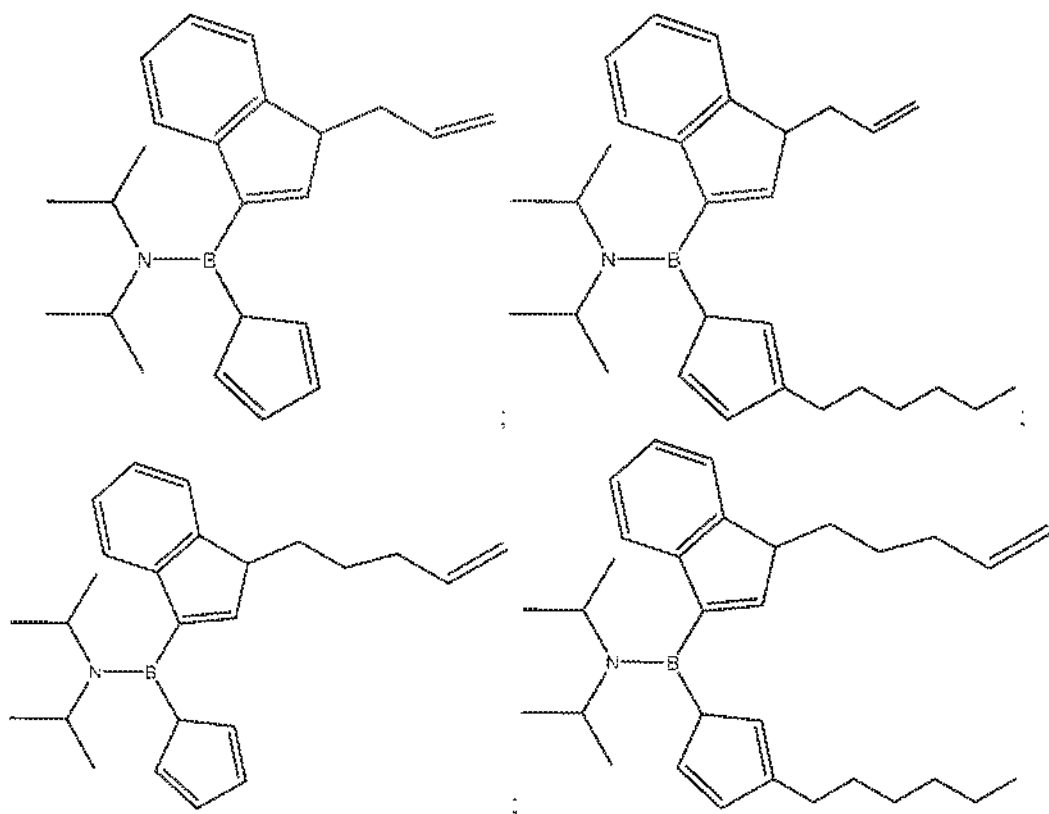
Ejemplos ilustrativos y no limitativos de compuestos de ligando con puentes de boro ciclopentadienil-indenilo (con el sustituyente alquénilo en el grupo ciclopentadienilo) pueden incluir los siguientes compuestos:



y similares.

15

Ejemplos ilustrativos y no limitativos de compuestos de ligando con puentes de boro de ciclopentadienil-indenilo (con el sustituyente alquénilo en el grupo indenilo) pueden incluir los siguientes compuestos:



y similares.

- 5 Usando esquemas de síntesis análogos a los proporcionados en la presente memoria, pueden derivarse complejos de ligando y metalloceno con sustituyentes en el nitrógeno distintos de isopropilo, y pueden derivarse complejos con grupos ciclopentadienilo e indenilo con varios sustituyentes alquénilo (y opcionalmente, otros sustituyentes). Además, usando esquemas de síntesis análogos a los proporcionados en la presente memoria, pueden derivarse complejos de metalloceno con ligandos monoaniónicos distintos de Cl (por ejemplo, hidrocarbilo, hidrocarbilaminilo, hidrocarbilsililo, etc.), y pueden derivarse complejos con diversos metales de transición.

Soportes activadores

- 15 La presente invención abarca varias composiciones catalíticas que contienen un activador. En un aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor. De manera alternativa, en otro aspecto, el soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor, conteniendo el óxido sólido un ion metálico ácido de Lewis. Se describen ejemplos no limitativos de soportes activadores adecuados, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 7,294,599, 7,601,665, 20 7,884,163, 8,309,485, 8,623,973, y 8,703,886, las que se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

- El óxido sólido puede abarcar materiales de óxido tales como alúmina, "óxidos mixtos" de los mismos tales como sílice-alúmina, revestimientos de un óxido sobre otro, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los 25 óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden tener fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar el óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden utilizar para formar un soporte activador, ya sea por sí solos o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-titania, alúmina-zirconia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-zirconia y similares. El óxido sólido utilizado en la presente memoria también 30 puede comprender materiales óxidos tales como alúmina revestida de sílice, tal como se describe en la patente de EE. UU. n.º 7,884,163.

- Por consiguiente, en un aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina 35 revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, sílice-titania, zirconia, sílice-zirconia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, sílice-titania, zirconia, sílice-zirconia,

magnesia, boria, u óxido de zinc, así como cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-boria, o cualquier combinación de los mismos. Todavía en otro aspecto, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, o cualquier mezcla de los mismos; alternativamente, alúmina; alternativamente, sílice-alúmina; o alternativamente, alúmina recubierta de sílice.

Los materiales de óxido sólido de sílice-alúmina o alúmina recubierta con sílice que se pueden usar pueden tener un contenido de sílice desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 95 % en peso. En un aspecto, el contenido de óxido de sílice de dichos óxidos sólidos puede ser desde aproximadamente el 10 % hasta aproximadamente el 80 % o desde aproximadamente el 20 % hasta aproximadamente el 70 % de sílice en peso. En otro aspecto, dichos materiales pueden tener un contenido de sílice que varía desde aproximadamente el 15 % hasta aproximadamente el 60 %, o desde aproximadamente el 25 % hasta aproximadamente el 50 % de sílice en peso. Los óxidos sólidos contemplados en la presente memoria pueden tener cualquier área superficial, volumen de poro y tamaño de partícula adecuados, tal como lo reconocerán los expertos en la técnica.

El componente electroceptor usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incremente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido después del tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión electroceptor). Según un aspecto, el componente electroceptor puede ser un anión electroceptor derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para este anión. Ejemplos de aniones electroceptores pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato, tungstato, molibdato y similares, incluido mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que actúen como fuentes para estos aniones electroceptores. Se contempla que el anión electroceptor puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos provistos en la presente memoria. En otros aspectos, el anión electroceptor puede comprender: sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o combinaciones de los mismos. En incluso otros aspectos, el anión electroceptor puede comprender fluoruro y/o sulfato.

El soporte activador generalmente puede contener desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 25 % p del anión electroceptor, basado en el peso del soporte activador. En aspectos particulares proporcionados en la presente memoria, el soporte activador puede contener desde aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 20 % en peso, desde aproximadamente el 2 % hasta aproximadamente el 20 % en peso, desde aproximadamente el 3 % hasta aproximadamente el 20 % en peso, desde aproximadamente el 2 % hasta aproximadamente el 15 % en peso, desde aproximadamente el 3 % hasta aproximadamente el 15 % en peso, desde aproximadamente el 3 % hasta aproximadamente el 12 % en peso, o desde aproximadamente el 4 % hasta aproximadamente el 10 % en peso, del anión electroceptor, basado en el peso total del soporte activador.

En un aspecto, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada, y similares, así como cualquier mezcla o combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte activador empleado en los sistemas catalíticos descritos en la presente memoria puede ser, o puede comprender, un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado, ejemplos no limitativos de los cuales pueden incluir alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, y similares, así como o combinaciones de las mismas. En otro aspecto más, el soporte activador puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-zirconia fluorada; alternativamente, sílice-zirconia clorada; alternativamente, alúmina recubierta con sílice sulfatada; o alternativamente, alúmina recubierta con sílice fluorada.

Es posible emplear diversos procedimientos para formar soportes activadores útiles en la presente invención. Se describen métodos para poner en contacto el óxido sólido con el componente electroceptor, componentes electroceptores adecuados y cantidades de adición, impregnación con metales o iones metálicos (por ejemplo, zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio y similares, o combinaciones de los mismos) y diversos procedimientos y condiciones de calcinación en, por ejemplo, las

patentes de EE. UU. n.º 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, 6,750,302, 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, y 8,309,485, que se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad. Los expertos en la técnica conocen otros procesos y procedimientos adecuados para preparar soportes activadores (por ejemplo, óxidos sólidos fluorados, óxidos sólidos sulfatados, etc.).

Cocatalizadores

En determinados aspectos dirigidos a composiciones catalíticas que contienen un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, ejemplos del cual incluyen compuestos de hidrocarbilo metálicos distintos de haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilos metálicos, compuestos alquílicos metálicos distintos de haluro, compuestos de haluro de alquilo metálico, y así sucesivamente. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13 o 14; alternativamente un metal del grupo 13 o 14; o alternativamente, un metal del grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo metálico distinto de haluro o haluro de hidrocarbilo metálico) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, zinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio o alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o el alquilo metálico, con o sin haluro, pueden comprender un hidrocarbilo o alquilo litio, un hidrocarbilo o alquilo magnesio, un hidrocarbilo o alquilo boro, un hidrocarbilo o alquilo zinc, o un hidrocarbilo o alquilo aluminio.

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

Ejemplos no limitativos específicos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), trisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos representativos y no limitativos de aluminóxanos se incluyen metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano y similares, o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos representativos y no limitativos de compuestos de organoboro/organoborato incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro y similares, o mezclas de los mismos.

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil) amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(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]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil) borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, sodio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis (3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Compuestos de organozinc ilustrativos que pueden usarse como cocatalizadores pueden incluir, pero no se limitan a, dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsilil)zinc, di(trietilsilil)zinc, di(triisopropilsilil)zinc, di(trifenilsilil)zinc, di(alildimetilsilil)zinc, di(trimetilsililmetil)zinc, y similares, o combinaciones de los mismos.

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

Asimismo, compuestos de organolitio ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, metilitio, etilitio, propilitio, butilitio (por ejemplo, t-butilitio), neopentilitio, trimetilsililmagnesium, fenilitio, tolilitio, xililitio, benzilitio, (dimetilfenil)metilitio, alilitio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Los cocatalizadores que se pueden usar en las composiciones catalíticas de esta invención no están limitados a los cocatalizadores descritos anteriormente. Otros cocatalizadores adecuados son bien conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes de EE. UU. n.º 3,242,099, 4,794,096, 4,808,561, 5,576,259, 5,807,938, 5,919,983, 7,294,599 7,601,665, 7,884,163, 8,114,946, y 8,309,485, los que se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Monómeros de olefina

Los reactivos insaturados que se pueden emplear con composiciones catalíticas y los procedimientos de polimerización de esta invención pueden incluir, típicamente, compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un enlace doble olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización usando una única olefina, tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., usando un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc., de etileno resultantes generalmente pueden contener una cantidad mayoritaria de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno suelen tener de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

En esta invención se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con las composiciones catalíticas de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-

penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas que incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno y similares, también se pueden polimerizar tal como se describe en la presente memoria. En la presente invención, también se puede emplear estireno como monómero. En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una alfa-olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una olefina C_2-C_{10} ; alternatively, una alfa-olefina C_2-C_{10} ; alternatively, el monómero de olefina puede comprender etileno; o alternatively, el monómero de olefina puede comprender propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternatively, un terpolímero), el monómero de olefina y el comonómero de olefina pueden comprender, independientemente, por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20} . En algunos aspectos, el monómero de olefina puede comprender etileno o propileno, el que se copolimeriza con al menos un comonómero (por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20} , una alfa-olefina C_3-C_{26} , etc.). Según un aspecto de la presente invención, el monómero de olefina usado en el procedimiento de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, ejemplos de comonómeros de olefina adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y similares, o combinaciones de los mismos. Según otro aspecto de la presente invención, el monómero de olefina puede comprender etileno y el comonómero puede comprender una alfa-olefina C_3-C_{10} ; alternatively, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o cualquier combinación de los mismos; alternatively, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; alternatively, el comonómero puede comprender 1-buteno; alternatively, el comonómero puede comprender 1-hexeno o alternatively, el comonómero puede comprender 1-octeno.

En general, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización para producir un copolímero puede ser desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización puede ser desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 40 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. En todavía otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización puede ser desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 35 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero. Incluso en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en un sistema reactor de polimerización puede ser desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso del comonómero con base en el peso total del monómero y comonómero.

Si bien no se pretende la limitación por esta teoría, se cree que cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. Así, no se esperaría que las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina eliminadas en cierta medida del doble enlace carbono-carbono impidieran la reacción en la manera en que lo harían los mismos sustituyentes de la olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono.

Según un aspecto de la presente invención, al menos un monómero/reactivo puede ser etileno (o propileno), de manera que la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que solo involucra etileno (o propileno) o una copolimerización con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos diolefínicos que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Composiciones catalíticas

En algunos aspectos, la presente invención emplea composiciones catalíticas que contienen un compuesto de metaloceno de ciclopentadienil-indenilo con puentes de boro y un activador (uno o más de uno). Estas composiciones catalíticas pueden utilizarse para producir poliolefinas —homopolímeros, copolímeros, y similares— para una variedad de aplicaciones de uso final. Los compuestos de metaloceno con puentes de boro se analizaron anteriormente. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición catalítica pueda contener más de un compuesto de metaloceno con puentes de boro. Además, pueden emplearse compuestos catalíticos adicionales distintos de los especificados —como un compuesto de metaloceno con puentes de boro— en las composiciones catalíticas y/o en los procedimientos de polimerización, siempre que el compuesto catalítico adiciona no limite las ventajas descritas en la presente memoria. Adicionalmente, también se puede utilizar más de un activador.

Generalmente, las composiciones catalíticas de la presente invención comprenden un compuesto de metaloceno con puentes de boro que tiene la fórmula (I) y un activador. En aspectos de la invención, el activador puede comprender un soporte activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor). Los soportes activadores útiles en la presente invención se discutieron en la presente memoria. Opcionalmente, dichas composiciones catalíticas pueden comprender además uno o más de un compuesto cocatalizador o compuestos (cocatalizadores adecuados, tales como compuestos de organoaluminio, que también se discutieron en la presente memoria). Por lo tanto, una composición catalítica de esta invención puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternativamente un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos. Por consiguiente, una composición catalítica consistente con aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno con puentes de boro; alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se discutirá a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio, en donde no existen otros materiales presentes en la composición catalítica que aumentarían/reducirían la actividad de la composición catalítica por más de aproximadamente un 10 % de la actividad catalítica de la composición catalítica en la ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, pueden emplearse estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende un compuesto de metaloceno con puentes de boro y un soporte activador puede comprender además un cocatalizador opcional. Cocatalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio o cualquier combinación de los mismos. Puede haber más de un cocatalizador en la composición catalítica.

En un aspecto diferente, se proporciona una composición catalítica que no requiere un soporte activador. Dicha composición catalítica puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes de boro y un activador, en donde el activador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos; alternativamente, un compuesto de aluminóxano; alternativamente, un compuesto de organoboro u organoborato; o alternativamente, un compuesto iónico ionizante.

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición catalítica es una composición catalítica que comprende un activador (uno o más de uno) y solo un compuesto de metaloceno con puentes de boro que tiene la fórmula (I). En estos y otros aspectos, la composición catalítica puede comprender un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor), solo un compuesto de metaloceno con puentes de boro y un cocatalizador (uno o más de uno), tal como un compuesto de organoaluminio.

Esta invención abarca además métodos para preparar estas composiciones catalíticas, tales como, por ejemplo, poner en contacto los componentes catalíticos respectivos en cualquier orden o secuencia. En un aspecto, la composición catalítica puede producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto el compuesto de metaloceno y el activador, mientras que, en otro aspecto, la composición catalítica puede

producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el compuesto de metalloceno, el activador, y el cocatalizador.

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

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso del compuesto de metalloceno al soporte activador puede estar en un intervalo desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:1 000 000. Si se emplea más de un compuesto de metalloceno y/o más de un soporte activador, esta relación se basa en los pesos totales de los componentes respectivos. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en un intervalo desde aproximadamente 1:5 hasta aproximadamente 1:100 000, o desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 1:10 000. En otro aspecto más, la relación en peso del compuesto de metalloceno al soporte activador puede estar en un intervalo desde aproximadamente 1:20 hasta aproximadamente 1:1000.

Las composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente una actividad catalítica mayor que aproximadamente 100 000 gramos de polímero de etileno (homopolímero o copolímero, según lo requiera el contexto) por gramo de compuesto de metalloceno con puesto de boro por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 200 000, mayor que aproximadamente 250 000 o mayor que aproximadamente 300 000 g/g/h. Todavía en otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden caracterizar por presentar una actividad catalítica mayor que aproximadamente 350 000, mayor que aproximadamente 400 000 o mayor que aproximadamente 500 000 g/g/h y a menudo puede variar hasta 1 000 000-2 000 000 g/g/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización de suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, mediante el uso de isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 90 °C y una presión de reactor de aproximadamente 2,34 Mpa (400 psig). Adicionalmente, en algunos aspectos, el activador puede comprender un soporte activador tal como alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada, aunque no se limita a los mismos.

Procedimientos de polimerización

Las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Uno de dichos procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina (uno o más) en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender un compuesto de metalloceno con puentes de boro, un activador y un cocatalizador opcional. Los compuestos de metalloceno con puentes de boro, activadores y cocatalizadores adecuados se discuten en la presente memoria.

Según un aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende un compuesto de metalloceno con puentes de boro que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el activador comprende un soporte activador. La composición catalítica, opcionalmente, puede comprender además uno o más de un compuesto o compuestos de organoaluminio (u otro cocatalizador adecuado). Así, un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica puede emplear una composición catalítica que comprende un compuesto de metalloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos, el soporte activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternativamente un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, o combinaciones de los mismos.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende un compuesto de metalloceno con puentes de boro, un soporte activador y un cocatalizador opcional, en donde el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, o un compuesto de organolitio, o cualquier

combinación de los mismos. Por lo tanto, los aspectos de esta invención se dirigen a un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica, el procedimiento comprende poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina (uno o más) en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, y la composición catalítica puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de aluminóxano; alternatively, un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de organoboro u organoborato; alternatively, un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto iónico ionizante; alternatively, un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio; alternatively, un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de organozinc; alternatively, un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de organomagnesio; o alternatively, un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador y un compuesto de organolitio. Asimismo, puede emplearse más de un cocatalizador, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoaluminio y un compuesto iónico ionizante, etc.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende solo un compuesto de metaloceno con puentes de boro, un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio.

Según otro aspecto más de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende un compuesto de metaloceno con puentes de boro, y un activador, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos; alternatively, un compuesto de aluminóxano; alternatively, un compuesto organoboro u organoborato; o alternatively, un compuesto iónico ionizante.

Las composiciones catalíticas de la presente invención se prevén para cualquier método de polimerización de olefinas que utilice varios tipos de reactores o sistemas de reactor de polimerización. El sistema reactor de polimerización puede incluir cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefinas (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos a los que se puede hacer referencia como un reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de disolución, reactor a presión elevada, reactor tubular, reactor autoclave y similares o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización adecuadas se usan para los diversos tipos de reactor. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores a presión elevada pueden comprender reactores tubulares o autoclaves. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos en discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos pueden usar descarga de productos continua o intermitente. Los procedimientos también pueden incluir reciclaje directo total o parcial de monómeros, comonómeros y/o diluyentes sin reaccionar.

Los sistemas reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o de tipo diferente (por ejemplo, un reactor único, un reactor dual, más de dos reactores). La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia, lo que hace posible transferir los polímeros producidos en el primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden diferir de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternatively, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Múltiples sistemas reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiple, reactores de fase gaseosa múltiple, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores a presión elevada o una combinación de reactores a presión elevada con bucle y/o fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden operar en serie, en paralelo o en ambos. Por consiguiente, la presente invención comprende sistemas reactores de polimerización que comprenden un reactor único, que comprenden dos reactores y que comprenden más de dos reactores. El sistema reactor de polimerización, en determinados aspectos de la presente invención, puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de disolución, así como combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

Según un aspecto de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Cuando se produce la polimerización, se pueden alimentar de manera continua monómeros, diluyentes, catalizadores y comonómeros a un reactor en bucle. Por lo general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua

de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser sometido a vaporización instantánea para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Es posible emplear tecnologías diversas en esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de

5

Un procedimiento de polimerización de suspensión típico (también conocido como el procedimiento de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191, y 6,833,415 cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

10

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización de suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de polimerización. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones masivas donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE. UU. n.º 5,455,314, la que se incorpora como referencia en la presente memoria en su totalidad.

15

20

Según otro aspecto más de la presente invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros que se hace circular de manera continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede retirar una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarlo de vuelta al reactor. Simultáneamente, se puede retirar el producto polimérico del reactor y se puede añadir un nuevo monómero o monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gas pueden comprender un proceso de polimerización en fase gas de varias etapas de olefinas en el que se polimerizan las olefinas en la fase gas en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gas 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 las patentes de EE. UU. n.º 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304, que se incorpora como referencia en la presente memoria en su totalidad.

25

30

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

35

40

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

45

50

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

55

60

Las condiciones de polimerización que se controlan para determinar la eficacia y proporcionar al polímero las propiedades deseadas pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad catalítica, al peso molecular del polímero y a la distribución de peso molecular. Según a la ecuación de la energía libre de Gibbs, cualquier temperatura por

debajo de la temperatura de despolimerización puede ser una temperatura de polimerización adecuada. Normalmente, esto incluye desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 120 °C, según el tipo(s) de reactor(es) de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización generalmente puede encontrarse dentro de un intervalo desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 100 °C, o desde aproximadamente 75 °C hasta aproximadamente 95 °C. Se pueden mantener diversas condiciones de polimerización sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular de polímero de olefina.

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

Los aspectos de esta invención se refieren a procedimientos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina (por ejemplo, homopolímero de etileno, copolímero de etileno, etc.) producido por el procedimiento puede tener cualquiera de las propiedades del polímero descritas en la presente memoria, por ejemplo, una densidad desde aproximadamente 0,89 hasta aproximadamente 0,97 g/cm³, y/o menos de aproximadamente 0,005 LCB por 1000 átomos de carbono totales, y/o una relación de Mw/Mn desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 8, y/o una relación de Mz/Mw desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 5, y/o una distribución de comonómero convencional o sustancialmente plana y/o una distribución de peso molecular unimodal. Los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización descritos son capaces de producir homopolímeros de etileno únicos, que pueden tener un índice de fusión mayor o igual que aproximadamente 50 g/10 min, y una densidad menor o igual que aproximadamente 0,970 g/cm³, tal como, por ejemplo, un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000 g/10 min (o desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 750 g/10 min), y una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,968 g/cm³ (o desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,965 g/cm³).

Inesperadamente, los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización de esta invención, que emplean un compuesto de metalloceno con puentes de boro que tiene la fórmula (I), pueden tener una incorporación de comonómero muy buena, como lo ilustra una caída relativamente grande de la densidad basada en el aumento de la relación molar comonómero:monómero. Por ejemplo, un copolímero de etileno (por ejemplo, un copolímero de etileno/1-hexeno) puede tener una disminución en la densidad, en función de un aumento en la relación molar de comonómero:monómero (por ejemplo, relación molar de 1-hexeno:etileno) de 0,034 a 0,068; de al menos aproximadamente 0,002 g/cm³ (y con frecuencia hasta aproximadamente 0,009-0,010 g/cm³); alternatively, una disminución de al menos aproximadamente 0,003 g/cm³; alternatively, una disminución de al menos aproximadamente 0,004 g/cm³; o alternatively, una disminución de al menos aproximadamente 0,005 g/cm³.

Los aspectos esta invención también se dirigen a procedimientos de polimerización de olefinas que se llevan a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Un procedimiento de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender un metalloceno con puentes de boro, un activador, y un cocatalizador opcional, y en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido (no se añade hidrógeno al sistema reactor de polimerización). Tal como lo reconocería un experto en la técnica, el hidrógeno se puede generar in situ mediante las composiciones catalíticas de metalloceno en varios procedimientos de polimerización de olefinas y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición catalítica específica y el compuesto de metalloceno empleado, el tipo de procedimiento de polimerización usado, las condiciones de reacción de polimerización utilizadas, y así sucesivamente.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el procedimiento de polimerización en presencia de una determinada cantidad de hidrógeno añadido. De acuerdo con esto, un procedimiento de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica comprende un

metaloceno con puentes de boro, un activador y un cocatalizador opcional, y en donde el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido (se añade hidrógeno al sistema reactor de polimerización). Por ejemplo, se puede controlar la relación de hidrógeno a monómero de olefina en el procedimiento de polimerización, con frecuencia mediante la relación de alimentación de hidrógeno respecto al monómero de olefina que entra en el reactor. La relación de hidrógeno añadido a monómero de olefina en el procedimiento se puede controlar en una relación en peso comprendida en un intervalo desde aproximadamente 25 ppm hasta aproximadamente 1500 ppm, desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm o desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 750 ppm.

En un aspecto particular e inesperadamente, la relación Mw/Mn del polímero de olefina producido por el proceso puede aumentar a medida que aumenta la cantidad de hidrógeno añadido al sistema del reactor de polimerización. Por ejemplo, la relación Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento en ausencia de hidrógeno añadido (hidrógeno añadido cero, relación molar de H₂:monómero de olefina igual a cero) puede ser menor que la Mw/Mn de un polímero producido por el proceso en presencia de hidrógeno a una relación molar de H₂:monómero de olefina de 0,1:1, en las mismas condiciones de polimerización. En otro aspecto, la relación Mw/Mn del polímero producido por el procedimiento en presencia de hidrógeno a una relación molar de H₂:monómero de olefina igual a 0,1:1 puede ser menor que la Mw/Mn de un polímero producido por el procedimiento en presencia de hidrógeno a una relación molar de H₂:monómero de olefina de 0,25:1, en las mismas condiciones de polimerización. Las mismas condiciones de polimerización significa que todos los componentes usados para preparar los sistemas catalíticos se mantienen constantes (por ejemplo, la misma cantidad/tipo de compuesto de metaloceno, la misma cantidad/tipo de cocatalizador, la misma cantidad/tipo de activador, tal como alúmina recubierta de sílice fluorada, etc.) y todas las condiciones de polimerización se mantienen constantes (por ejemplo, la misma temperatura de polimerización, la misma presión, etc.). Por lo tanto, la única diferencia es la cantidad de hidrógeno presente durante la polimerización.

En algunos aspectos de esta invención, la relación de alimentación o reactivo de hidrógeno al monómero de olefina se puede mantener sustancialmente constante durante la realización de la polimerización para una calidad particular de polímero. Es decir, la relación hidrógeno:monómero de olefina se puede seleccionar en una relación particular en un intervalo desde aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm o similar, y se puede mantener en una relación de aproximadamente $\pm 25\%$ mientras se realiza la polimerización. Por ejemplo, si la relación objetivo es de 100 ppm, entonces mantener la relación hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante implicaría mantener la relación de alimentación entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser sustancialmente constante, y generalmente lo es, mientras se realiza la polimerización para una calidad particular de polímero.

Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que un monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno se pueden pulsar periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la que se emplea en la patente de EE. UU. n.º 5,739,220 y la publicación de patente de EE. UU. n.º 2004/0059070, cuyas divulgaciones se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Es posible controlar la concentración de los reactivos que ingresan al sistema reactor de polimerización para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que estará formado por la resina polimérica y el método de formación de ese producto puede determinar en última instancia las propiedades y los atributos del polímero deseados. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fractura, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Esta invención también está dirigida a, y abarca, los polímeros (por ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina, homopolímeros de etileno, etc.) producidos por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos de fabricación se pueden conformar a partir de los polímeros producidos según esta invención y/o pueden comprenderlos.

Polímeros y artículos

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

buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno, mientras que, en otro aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

En aspectos particulares e inesperadamente, los homopolímeros de etileno descritos en la presente memoria a menudo pueden ser una combinación única de un alto índice de fusión y una densidad relativamente baja. Un ejemplo ilustrativo y no limitativo de un homopolímero de etileno (por ejemplo, un HDPE) consistente con aspectos de esta invención puede tener un índice de fusión (MI) mayor o igual que aproximadamente 50 g/10 min, y una densidad menor o igual que aproximadamente 0,970 g/cm³. Los intervalos no limitativos adecuados para el MI del homopolímero de etileno pueden incluir un MI mayor o igual que aproximadamente 100, un MI mayor o igual que aproximadamente 150, un MI en un intervalo desde aproximadamente 75 hasta aproximadamente 2000, un MI en un intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000, un MI en un intervalo desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 750, o un MI en un intervalo desde aproximadamente 250 hasta aproximadamente 750 g/10 min, y similares. Los intervalos no limitativos adecuados para la densidad del homopolímero de etileno pueden incluir una densidad menor o igual que aproximadamente 0,968, una densidad menor o igual que aproximadamente 0,965, una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0,958 hasta aproximadamente 0,968, una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,970, una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,968, o una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,965 g/cm³, y similares. Por consiguiente, otro ejemplo ilustrativo y no limitativo de un homopolímero de etileno de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000 g/10 min (o desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 750 g/10 min, o desde aproximadamente 250 hasta aproximadamente 750 g/10 min), y una densidad en un intervalo desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,970 g/cm³ (o desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,968 g/cm³, o desde aproximadamente 0,960 hasta aproximadamente 0,965 g/cm³). Estos ejemplos ilustrativos y no limitativos de homopolímeros de etileno consistentes con la presente invención también pueden tener cualquiera de las propiedades de homopolímero mencionadas a continuación y en cualquier combinación.

El homopolímero de etileno, en algunos aspectos, puede tener una distribución de peso molecular unimodal. Adicional o alternativamente, el homopolímero de etileno puede tener niveles muy bajos de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 LCB (ramificaciones de cadena larga) por 1000 átomos de carbono totales, tal como, por ejemplo, menos de aproximadamente 0,008 LCB, menos de aproximadamente 0,006 LCB, o menos de aproximadamente 0,005 LCB, por 1000 átomos de carbono totales.

El homopolímero de etileno, en algunos aspectos, puede tener una distribución estrecha de peso molecular. Por ejemplo, el homopolímero de etileno puede tener una relación de Mw/Mn inferior o igual que aproximadamente 4, tal como en un intervalo desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 3,8, desde aproximadamente 2,1 hasta aproximadamente 3,7, o desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 3,5. El Mw/Mn puede estar en un intervalo desde aproximadamente 2,1 hasta aproximadamente 2,9, desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 3, o desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 2,8, en otros aspectos de esta invención. Adicional o alternativamente, el homopolímero de etileno puede tener una relación de Mz/Mw en un intervalo desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 3, desde aproximadamente 1,7 hasta aproximadamente 2,8, desde aproximadamente 1,7 hasta aproximadamente 2,6 o desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,4.

El homopolímero de etileno, en algunos aspectos, puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo desde aproximadamente 18 000 hasta aproximadamente 50 000, desde aproximadamente 20 000 hasta aproximadamente 45 000, o desde aproximadamente 20 000 hasta aproximadamente 40 000 g/mol. El Mw del homopolímero de etileno puede estar en un intervalo desde aproximadamente 22 000 hasta aproximadamente 35 000, desde aproximadamente 20 000 hasta aproximadamente 30 000, o desde aproximadamente 24 000 hasta aproximadamente 34 000 g/mol, en otros aspectos de esta invención. Adicional o alternativamente, el homopolímero de etileno puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo desde aproximadamente 5000 hasta aproximadamente 20 000, desde aproximadamente 5000 hasta aproximadamente 17 000, o desde aproximadamente 5000 hasta aproximadamente 15 000 g/mol. El Mn del homopolímero de etileno puede estar en un intervalo desde aproximadamente 7000 a aproximadamente 17 000, desde aproximadamente 7000 hasta aproximadamente 13 000, o desde aproximadamente 8000 hasta aproximadamente 12 000 g/mol, en otros aspectos de esta invención. Adicional o alternativamente, el homopolímero de etileno puede tener un peso molecular promedio z (Mz) en un intervalo desde aproximadamente 30 000 hasta aproximadamente 90 000, desde aproximadamente 38 000 hasta

aproximadamente 82 000, o desde aproximadamente 42 000 hasta aproximadamente 75 000 g/mol. El Mz del homopolímero de etileno puede estar en un intervalo desde aproximadamente 40 000 hasta aproximadamente 72 000, desde aproximadamente 44 000 hasta aproximadamente 70 000, o desde aproximadamente 46 000 hasta aproximadamente 66 000 g/mol, en otros aspectos de esta invención.

Además de los homopolímeros de etileno descritos anteriormente, se pueden producir otros polímeros de olefina (por ejemplo, copolímeros de etileno) mediante el uso de los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Las densidades de los polímeros a base de etileno producidos usando los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización y descritos en la presente memoria con frecuencia son mayores que aproximadamente 0,89 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero de etileno puede estar en un intervalo desde aproximadamente 0,89 hasta aproximadamente 0,97 g/cm³. Aun, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo desde aproximadamente 0,90 hasta aproximadamente 0,96 g/cm³, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 0,91 hasta aproximadamente 0,96 g/cm³, desde aproximadamente 0,92 hasta aproximadamente 0,95 g/cm³, o desde aproximadamente 0,91 hasta aproximadamente 0,94 g/cm³.

Los polímeros de olefina (por ejemplo, copolímeros de etileno) producidos usando los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria generalmente pueden tener una relación de Mw/Mn en un intervalo desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 12. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 8, desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 6, o desde aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 5,5. En otros aspectos, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 5, desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4, desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 6, desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 5, o desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 3,8. Adicional o alternativamente, la relación de Mz/Mw del polímero puede estar en un intervalo desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 5, desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 4, desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 3, desde aproximadamente 1,7 hasta aproximadamente 4,5, desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 4, o desde aproximadamente 1,8 hasta aproximadamente 2,8.

En general, los polímeros de olefina producidos usando los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria pueden tener bajos niveles de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 LCB (ramificaciones de cadena larga) por 1000 átomos de carbono totales, y más a menudo, menos de aproximadamente 0,008 LCB por 1000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono totales puede ser menor que aproximadamente 0,005, menor que aproximadamente 0,003 LCB por 1000 átomos de carbono totales, o menor que aproximadamente 0,002 LCB por 1000 átomos de carbono totales.

Los copolímeros de etileno, por ejemplo, producidos usando los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria, en algunos aspectos, pueden tener una distribución de comonomero convencional, generalmente, los componentes de menor peso molecular del polímero tienen una mayor incorporación de comonomero que los componentes de mayor peso molecular. Típicamente, hay una incorporación de comonomero decreciente con el incremento del peso molecular. En un aspecto, el número de SCB (ramificaciones de cadena corta) por 1000 átomos de carbono totales puede ser mayor en Mn que en Mw. En otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mn que en Mz.

Sin embargo, en otros aspectos, los copolímeros de etileno producidos usando los sistemas catalíticos y los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria pueden tener una distribución de comonomero sustancialmente plana. Por ejemplo, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en Mn puede estar dentro de +/-10-15 % del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en Mw. Adicional o alternativamente, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en Mw puede estar dentro del +/-10-15 % del número de SCB por 1000 átomos de carbono totales en Mz.

Los polímeros de etileno, ya sean copolímeros, copolímeros, etc., se pueden conformar en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención, pero no se limitan a, incluyen una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente de envasado de alimentos, un artículo de servicio de alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un material o servicio médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete y similares. Se pueden emplear varios procedimientos para conformar estos artículos. Ejemplos no limitativos de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoconformación y similares. De manera adicional, los aditivos y modificadores se añaden con frecuencia a estos polímeros para proporcionar procesamiento de polímeros beneficioso o atributos de productos de uso final. Dichos

procedimientos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, edición de mediados de noviembre de 1995, vol. 72, n.º 12; y en *Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992; cuyas divulgaciones se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido mediante cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema reactor de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender un metaloceno con puentes de boro (por ejemplo que tiene la fórmula (I)), un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor) y un cocatalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de formación puede comprender la mezcla, procesamiento por fundición, extrusión, moldeo (por ejemplo, moldeo por soplado), o termoconformación y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

EJEMPLOS

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

El MI (índice de fusión, por sus siglas en inglés, en g/10 min) se determinó según la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160 gramos. La densidad del polímero se determinó en g/cm³ (gramos por centímetro cúbico) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente según ASTM D1505 y ASTM D4703.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron utilizando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) que operan a 145 °C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se fijó a 1 mL/min y las concentraciones de disolución de polímero estuvieron en el intervalo de 1,0 mg/mL a 1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de muestras fue llevada a cabo a 150 °C en principio durante 4 horas con agitación leve y ocasional antes de que las disoluciones se transfirieran a viales de muestra para su inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 200 µL. Se empleó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular mediante el uso de una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como estándar amplio. Se predeterminó la tabla integral del estándar amplio en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular promedio en número, Mp es el peso molecular promedio en peso y Mz es el peso molecular promedio en z.

Las LCB (ramificaciones de cadena larga) por 1000 átomos de carbono totales se pueden calcular utilizando el método de Janzen y Colby (*J. Mol. Struct.*, 485/486, 569-584; 1999), a partir de valores de viscosidad de cizallamiento cero, η_0 (determinados a partir del modelo Carreau-Yasuda), y los valores medidos de Mw obtenidos utilizando un detector de dispersión de luz multiángulo Dawn EOS (Wyatt). Véase también la patente de EE. UU. n.º 8,114,946; *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 649; y Y. Yu, D. C. Rohlfing, G. R Hawley, y P. J. DesLauriers, *Polymer Preprint*, 44, 50, (2003). Estas referencias se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

El contenido de ramificaciones de cadena corta (SCB) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) en la distribución de peso molecular pueden determinarse a través de un sistema GPC con detección IR5 (IR5-GPC), en donde el sistema GPC es un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas HMW-6E Styragel (Waters, MA) para la separación de polímeros. Un detector IR5 MCT de refrigeración termoeléctrica (IR5) (Polymer Char, España) se conectó a las columnas GPC a través de una línea de termotransferencia. Se obtuvieron datos cromatográficos a partir de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica se traslada de un puerto de salida analógica a un digitalizador antes de conectarse al ordenador A para las determinaciones de peso molecular a través del software Cirrus (Polymer Labs, actualmente una empresa de Agilent) y el método de calibración integral usando una resina MWD HDPE Marlex™ BHB5003 amplia (Chevron Phillips Chemical) como el estándar de peso molecular amplio. Por otro lado, las señales digitales se trasladan a través de un cable USB directamente al ordenador B en donde se recopilan mediante un software de recopilación de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se fijaron de la siguiente manera: temperatura de horno de columna de 145 °C; caudal de 1 mL/min; volumen de inyección de 0,4 mL; y concentración de polímeros de aproximadamente 2 mg/mL, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas para la célula de muestra tanto de la línea de termotransferencia como del detector IR5 se fijaron en 150 °C, mientras que la

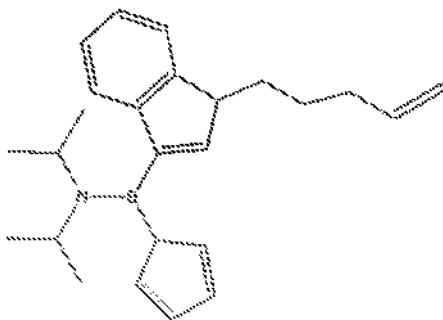
temperatura de los elementos electrónicos del detector IR5 se fijó en 60 °C. Se determinó el contenido de ramificaciones de cadena corta a través de un método interno con el uso de la relación de intensidad de CH₃ (I_{CH3}) a CH₂ (I_{CH2}) acoplado con una curva de calibración. La curva de calibración es un gráfico del contenido de la SCB (X_{SCB}) en función de la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2}. Para obtener una curva de calibración, se usó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) de nivel de SCB en el intervalo de cero a alrededor de 32 SCB/1000 carbonos totales (estándares de SCB). Todos estos estándares de SCB tienen niveles de SCB conocidos y perfiles de SCBD planas predeterminados por separado por NMR y el fraccionamiento con gradiente de disolvente acoplado con métodos de NMR (SGF-NMR). Mediante el uso de curvas de calibración de SCB así establecidas, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta por la distribución de peso molecular para resinas fraccionadas mediante el sistema IR5-GPC en exactamente las mismas condiciones cromatográficas que para estos estándares de SCB. Una correspondencia entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en la distribución de SCB como una función de la MWD usando una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} frente al contenido de SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, peso molecular frente al tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} y el tiempo de elución en contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

Se prepararon soportes activadores de alúmina recubierta con sílice sulfatada de la siguiente manera. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la denominación "Alúmina A" con un área de superficie de aproximadamente 300 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 1,3 mL/g y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrones. La alúmina se calcinó en primer lugar en aire seco a aproximadamente 600 °C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y después se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol para igualar el 25 % p SiO₂. Después del secado, la alúmina recubierta con sílice se calcinó a 600 °C durante 3 horas. La alúmina recubierta con sílice fluorada (7 % p de F) se preparó al impregnar la alúmina recubierta con sílice calcinada con una solución de bifluoruro de amonio en metanol, secado y después calcinado durante 3 horas a 600 °C en aire seco. Después, se recolectó la alúmina recubierta con sílice fluorada y se almacenó en nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

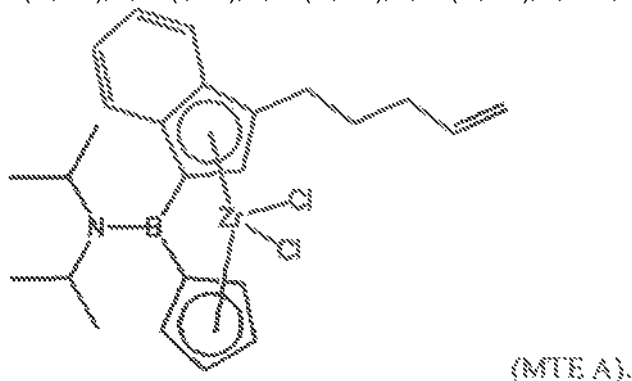
Se prepararon soportes activadores de alúmina sulfatada de la siguiente manera. Como anteriormente, la bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la designación "Alúmina A". Este material se impregnó a una humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente el 15 % de sulfato. Después, esta mezcla se colocó en una bandeja plana y se dejó secar a vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla en polvo resultante, el material se fluidizó en una corriente de aire seco a aproximadamente 550 °C durante aproximadamente 6 horas. Después, se recolectó la alúmina sulfatada y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Ejemplo 1

El metalloceno MTE A, que se muestra a continuación, se sintetizó haciendo reaccionar primero el indeno litado con 5-bromo-1-penteno. El 3-(1-pentenil)indeno puro se obtuvo por destilación a vacío como un aceite amarillo pálido. Se añadió un mol de 3-(1-pentenil) indeno al éter dietílico y se enfrió a -74 °C, y se añadió un mol de n-butilitio. La mezcla de reacción se agitó a 21 °C durante 3 horas, después se enfrió nuevamente a -74 °C, seguido de la adición de una solución de éter dietílico de dicloro(diisopropilamino) boro, y después se agitó durante 12 horas mientras se calentaba a 21 °C. La suspensión amarilla resultante se centrifugó y la solución amarilla brillante se vertió y el disolvente se eliminó a presión reducida. Se obtuvo monocloro(diisopropilamino)-3-(1-pentenil)indenilboro como un aceite amarillo. Se añadió un mol de monocloro(diisopropilamino)-3-(1-pentenil) indenilboro a tetrahidrofurano y se enfrió a 0 °C, seguido de la adición de un mol de ciclopentadienida sódica, produciendo una suspensión amarilla, que se agitó a 21 °C durante 12 h. La solución de reacción se centrifugó y después se decantó. La concentración bajo atmósfera reducida produjo el ligando que se muestra a continuación como un aceite amarillo:

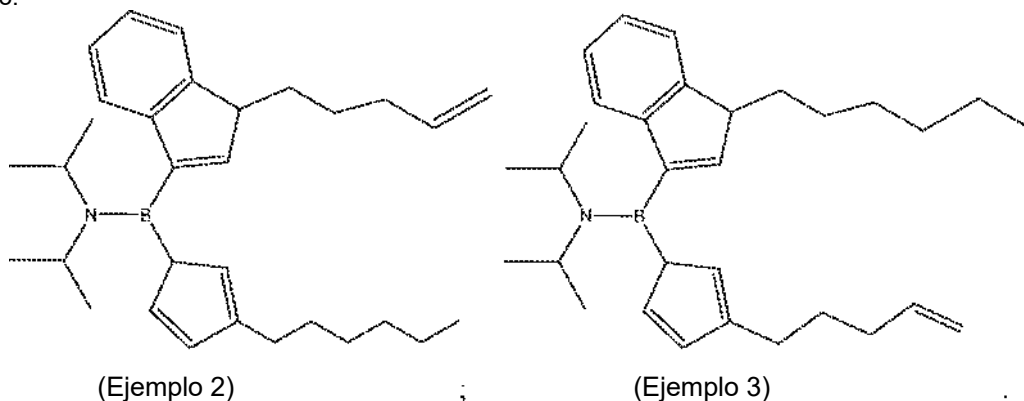


Una porción del producto de ligando se mezcló con éter dietílico y se enfrió a -34°C , y después se mezcló con una solución de éter dietílico de diisopropilamina de litio, dando como resultado una suspensión amarilla/naranja seguido de calentamiento a 20°C mientras se agita. Una suspensión de ZrCl_4 en éter dietílico se enfrió a -34°C , seguido de la adición de la mezcla del ligando; la disolución se convirtió en una suspensión roja. Después de agitar durante 12 horas a 20°C , la solución se centrifugó, se retiró, y se concentró hasta una espuma roja. El sólido se extrajo con pentano, se filtró y se concentró para dar un producto sólido de color rojo de MTE A $\{^1\text{H NMR (300 MHz C}_6\text{D}_6\text{): } \delta$ 7,51 (d, 1H); 7,25 (t, 1H); 7,00 (d, 1H); 6,90 (t, 1H); 6,69 (d, 1H); 6,54 (d, 1H); 5,73 (m, 2H); 5,29 (m, 1H); 5,24 (t, 1H); 5,02 (m, 2H); 3,05 (m, 2H); 1,82-0,72 (m, 18H) ppm}:



Ejemplos 2 a 3

Usando un procedimiento de síntesis análogo al del ejemplo 1, se produjeron los siguientes compuestos de ligando:

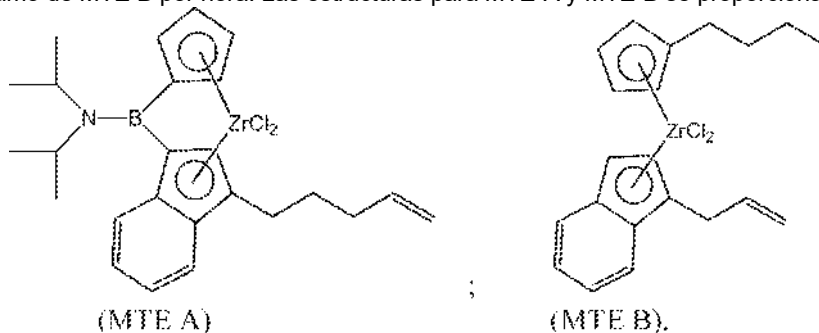


Ejemplos 4 a 7

Los ejemplos 4 a 5 se produjeron usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todas las ejecuciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de un galón. Se usó isobutano (1,8 L) en todas las ejecuciones. Se prepararon soluciones de metaloceno de MTE A aproximadamente a 1 mg/mL en tolueno. Aproximadamente 100 mg de alúmina recubierta con sílice fluorada (ejemplo 5) o alúmina sulfatada (ejemplo 4), 0,4 mmol de alquil aluminio (triisobutilaluminio) y la solución de metaloceno (que contiene 2 mg de MTE A) se añadieron en ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadió isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a la temperatura de ensayo deseada de 95°C y después se introdujo etileno en el reactor. No se añadió hidrógeno ni 1-hexeno. El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión objetivo de 2,8958 MPa (420 psig) de presión (aproximadamente el 14 % en moles de etileno, basado en isobutano) durante 30 minutos. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante toda la ejecución mediante un sistema automatizado de calentamiento y enfriamiento. Las actividades del catalizador para el ejemplo 4 y el ejemplo 5 fueron 160 000 gramos y 200 000 gramos, respectivamente, de polímero por gramo de MTE A por hora.

Los ejemplos 6 a 7 se produjeron usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todas las ejecuciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de un galón. Se usó isobutano (1,8 L) en todas las ejecuciones. Se prepararon soluciones de metaloceno de MTE B a aproximadamente 1 mg/mL en tolueno. Aproximadamente 200 mg de alúmina recubierta con sílice fluorada (ejemplo 6) o alúmina sulfatada (ejemplo 7), 0,6 mmol (ejemplo 7) o 0,8 mmol (ejemplo 6) de alquilaluminio (triisobutilaluminio) y la solución de metaloceno (que contiene 2 mg de MTE B) se añadieron en ese orden a través de un puerto de carga mientras

se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadió isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a la temperatura de funcionamiento deseada de aproximadamente 90 °C, y luego se introdujeron etileno e hidrógeno en el reactor en una relación de 300 ppm de hidrógeno a etileno (en peso). No se añadió 1-hexeno. El etileno y el hidrógeno se alimentaron a demanda a la relación en peso deseada para mantener la presión objetivo de 2,6889 MPa (390 psig) de presión (aproximadamente el 14 % en moles de etileno en isobutano) durante 30 minutos. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el proceso mediante un sistema automatizado de calentamiento y enfriamiento. Las actividades del catalizador para el ejemplo 6 y el ejemplo 7 fueron 263 000 gramos y 126 000 gramos, respectivamente, de polímero por gramo de MTE B por hora. Las estructuras para MTE-A y MTE-B se proporcionan a continuación.



La **tabla I** resume ciertas propiedades de los homopolímeros de etileno de los ejemplos 4-7, y la figura ilustra las distribuciones de peso molecular (cantidad de polímero frente al logaritmo de peso molecular) para los homopolímeros de los ejemplos 4 a 7. Sorprendentemente, a pesar de los índices de fusión de más de 150 g/10 min (por ejemplo, 400-500 g/10 min), los homopolímeros de los ejemplos 4 a 5 tenían densidades inferiores a 0,970. Esta es una diferencia inesperada frente a los homopolímeros típicos de los ejemplos 6 a 7, donde la densidad permanece por encima de 0,970 para altos grados de índice de fusión. Los homopolímeros de los ejemplos 4 a 5 también tenían distribuciones de peso molecular más estrechas que los homopolímeros de los ejemplos 6 a 7; ver los datos de Mw/Mn y Mz/Mw en la **tabla I**, y las curvas de distribución de peso molecular en la figura.

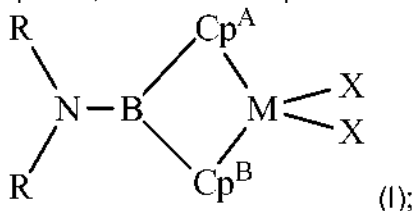
Tabla I. Ejemplos 4 a 7 (MI en g/10 min, densidad en g/cm³, peso molecular en g/mol).

Ejemplo	Metalloceno	MI	Densidad	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
4	MTE A	449	0,9623	10,9	26,9	51,9	2,5	1,9
5	MTE A	432	0,9623	10,6	27,4	61,1	2,6	2,2
6	MTE B	33	0,9719	9,1	39,7	127,8	4,4	3,2
7	MTE B	159	0,9715	6,9	32,2	97,1	4,7	3,0

La invención se describió anteriormente con referencia a numerosos aspectos y realizaciones, y ejemplos específicos. Muchas variaciones se sugerirán a los expertos en la técnica a la luz de la descripción detallada anterior. Todas dichas variaciones evidentes se encuentran comprendidas por el alcance pretendido total de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un homopolímero de etileno que tiene:
un índice de fusión determinado de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160 gramos mayor que o igual a 50 g/10 min;
una densidad menor que o igual a 0,970 g/cm³;
un Mn en un intervalo de 5000 a 20 000 g/mol; y
una relación de Mw/Mn menor que o igual a 4.
2. El homopolímero de la reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno tiene:
un Mn en un intervalo de 5000 a 17 000 g/mol; y
una relación de Mw/Mn en un intervalo de 2 a 3,5; y en donde el homopolímero de etileno opcionalmente tiene:
un MI en un intervalo de 150 a 750 g/10 min; y
una densidad en un intervalo de 0,960 a 0,965 g/cm³.
3. El homopolímero de la reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno tiene:
un MI en un intervalo de 100 a 1000 g/10 min; y
una densidad en un intervalo de 0,960 a 0,968 g/cm³; y
en donde el homopolímero de etileno opcionalmente tiene:
(i) un Mw en un intervalo de 18 000 a 50 000 g/mol; y una relación de Mz/Mw en un intervalo de 1,5 a 3; o
(ii) una distribución de peso molecular unimodal; y menos de 0,008 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono totales.
4. Un artículo que comprende el homopolímero de etileno de la reivindicación 1.
5. Un procedimiento de polimerización de olefinas, el procedimiento comprende:
poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica comprende un compuesto de metaloceno, un activador y un cocatalizador opcional, en donde el compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en donde:

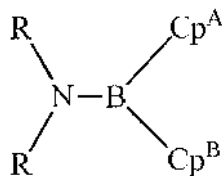
M es Ti, Zr o Hf;

cada X es independientemente un ligando monoaniónico;

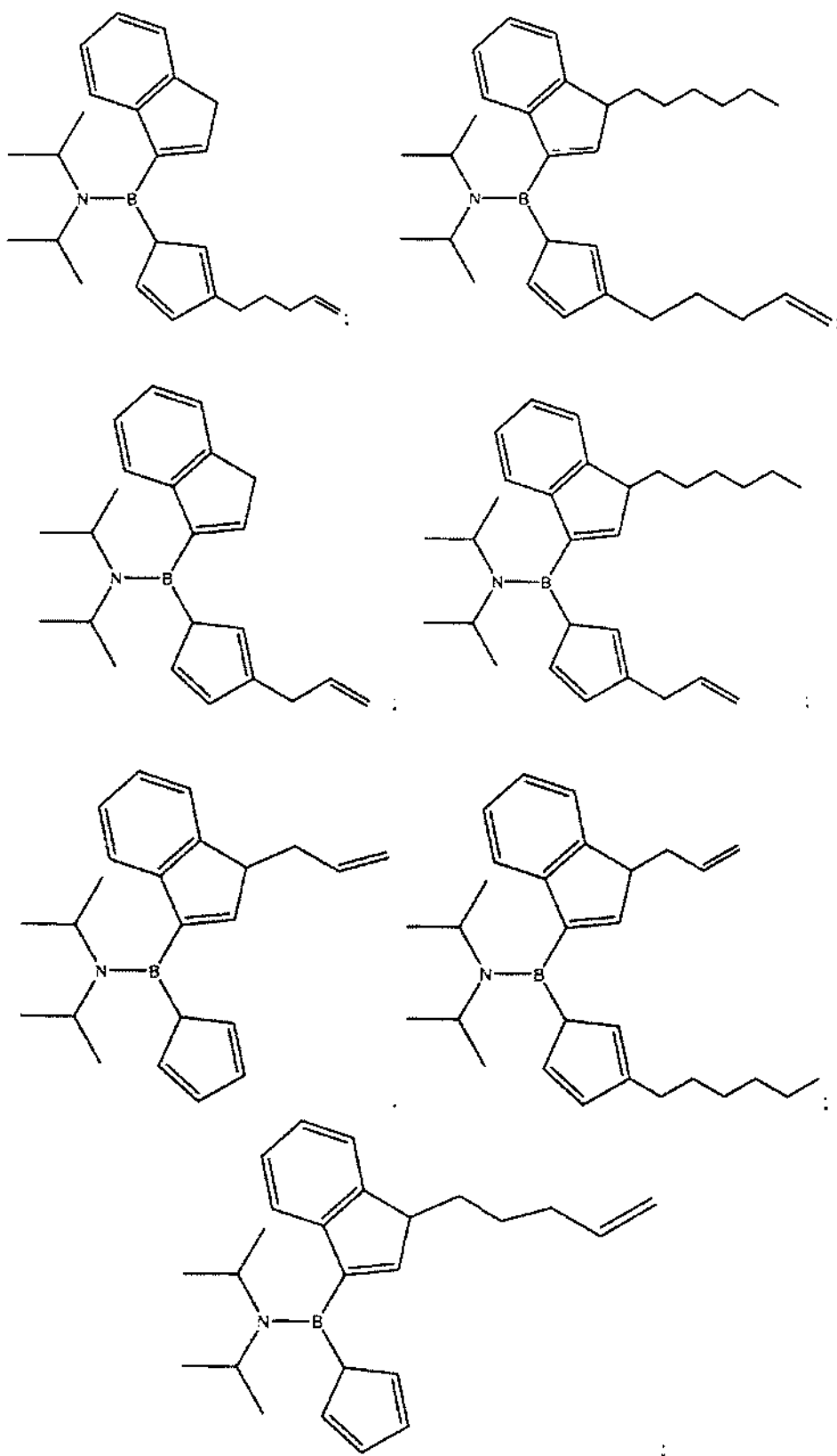
Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquénilo, y Cp^B es un grupo indenilo; o

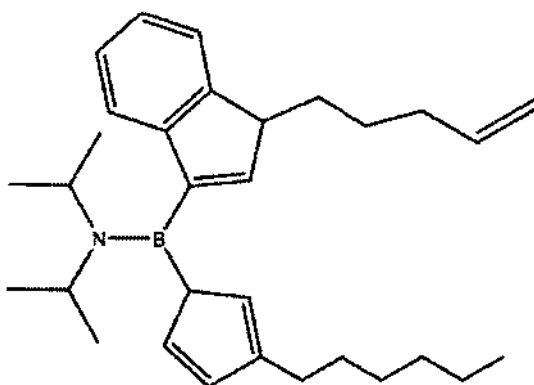
Cp^A es un grupo indenilo con un sustituyente alquénilo, y Cp^B es un grupo ciclopentadienilo; y

cada R es independientemente H, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, con la condición de que

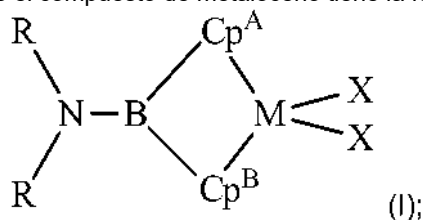


en la fórmula (I) no sea uno de los siguientes:





6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que:
- 5 (i) la composición catalítica comprende un cocatalizador de organoaluminio; y el activador comprende un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado; o
- (ii) el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos; o
- 10 (iii) el sistema reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, o una combinación de los mismos; y el monómero de olefina comprende etileno, y el comonómero de olefina comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o una mezcla de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el polímero de olefina es un copolímero de etileno/ α -olefina **caracterizado por** una distribución de comonómero convencional o una distribución de comonómero sustancialmente plana.
- 15 8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la relación de Mw/Mn del polímero de olefina aumenta a medida que aumenta la cantidad de hidrógeno añadido al sistema reactor de polimerización.
- 20 9. Una composición catalítica que comprende un compuesto de metaloceno, un activador y un cocatalizador opcional, en el que el compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en donde:

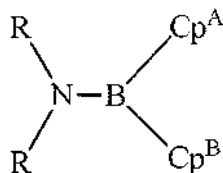
M es Ti, Zr o Hf;

cada X es independientemente un ligando monoaniónico;

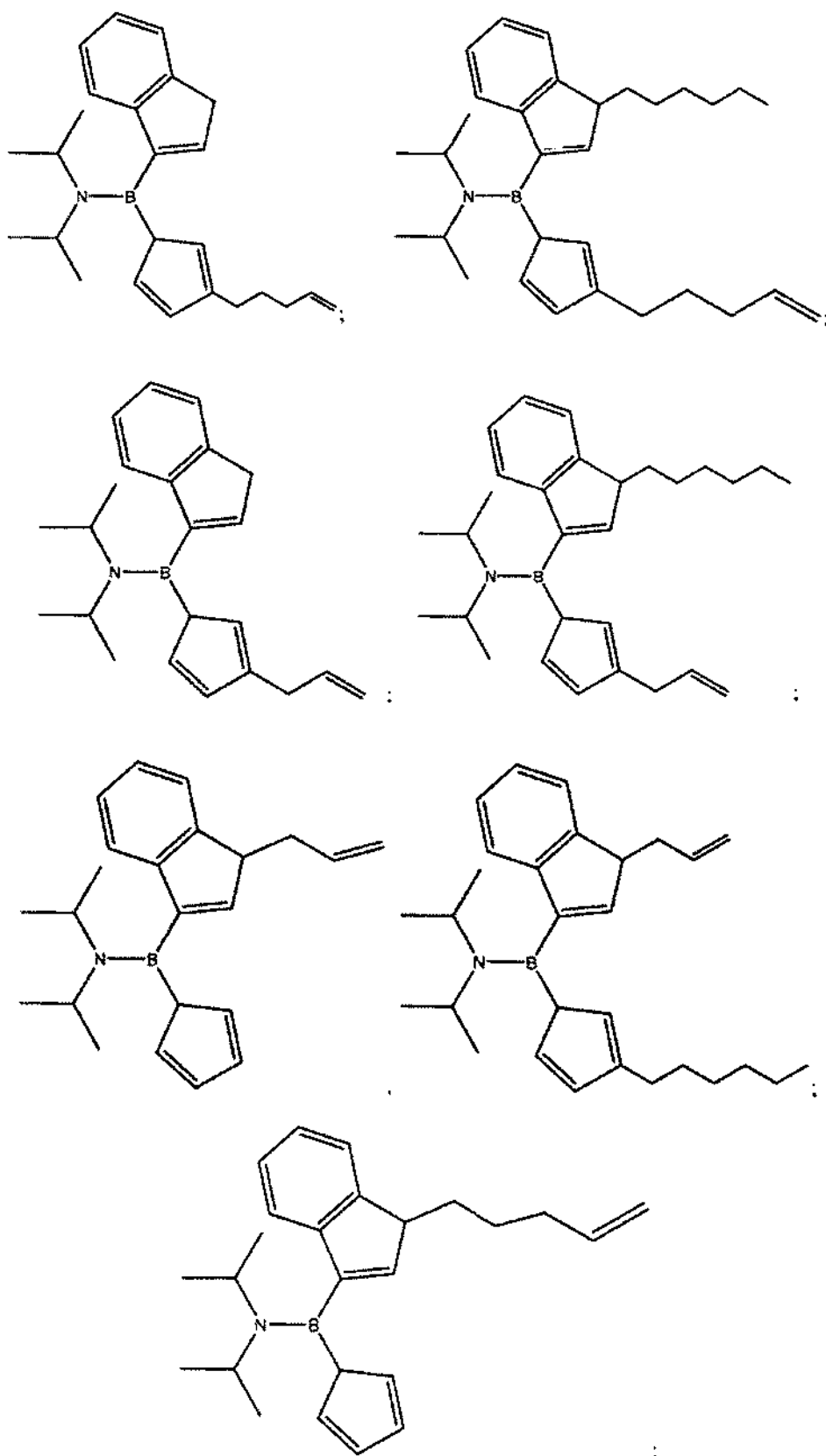
Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquénico, y Cp^B es un grupo indenilo; o

Cp^A es un grupo indenilo con un sustituyente alquénico, y Cp^B es un grupo ciclopentadienilo; y

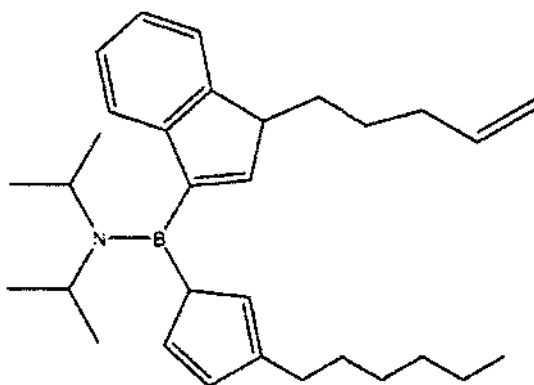
cada R es independientemente H, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, con la condición de que



en la fórmula (I) no sea uno de los siguientes:



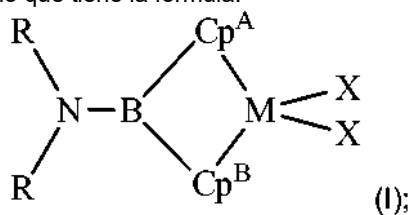
o



10. La composición de la reivindicación 9, en la que el activador comprende un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos.

11. La composición de la reivindicación 9 en la que la composición catalítica comprende un cocatalizador, y en la que el activador comprende un soporte activador, el soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor.

12. Un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula:



en donde:

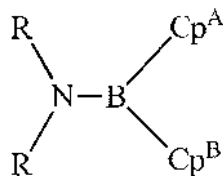
M es Ti, Zr o Hf;

cada X es independientemente un ligando monoaniónico;

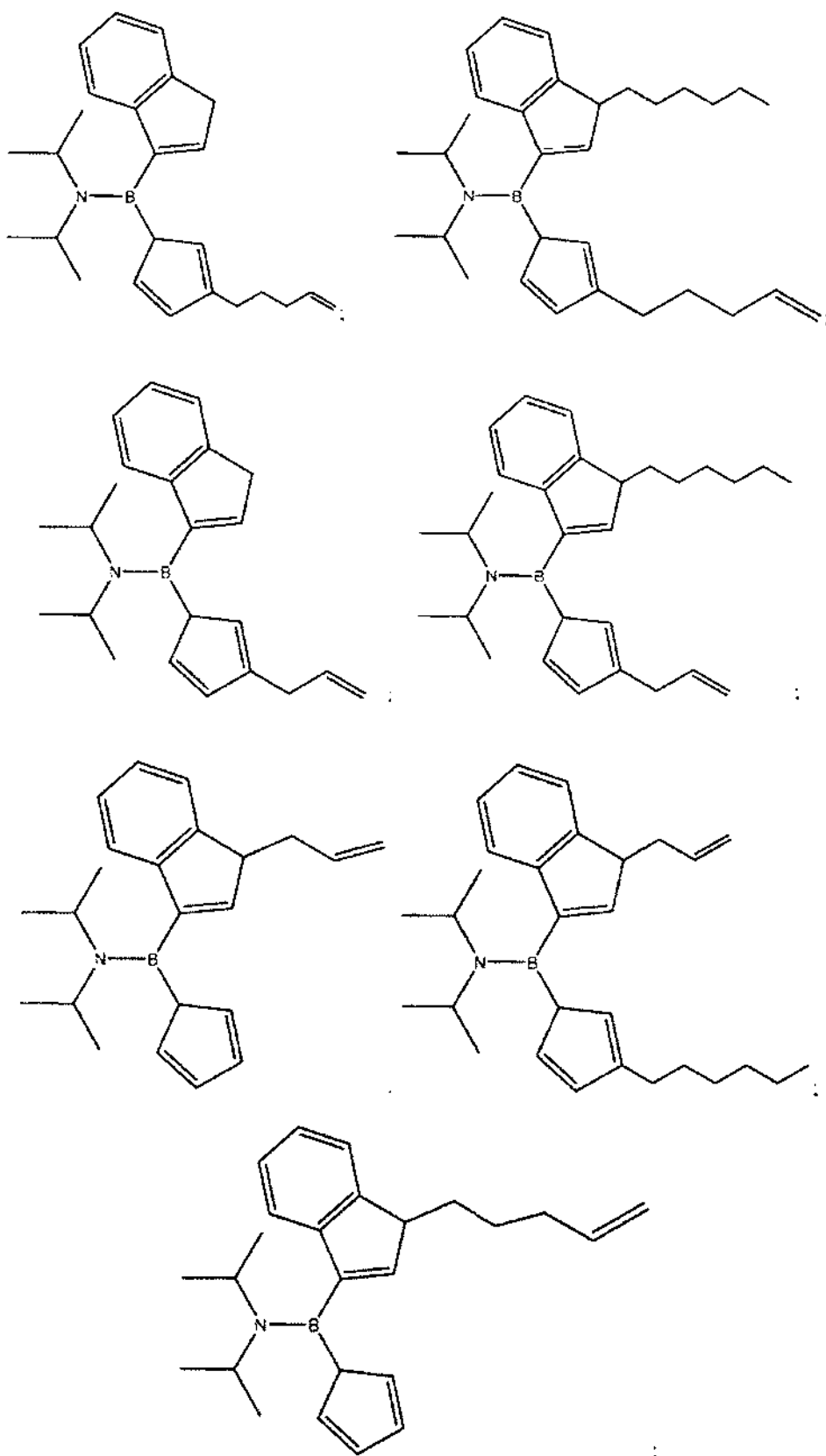
Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B es un grupo indenilo; o

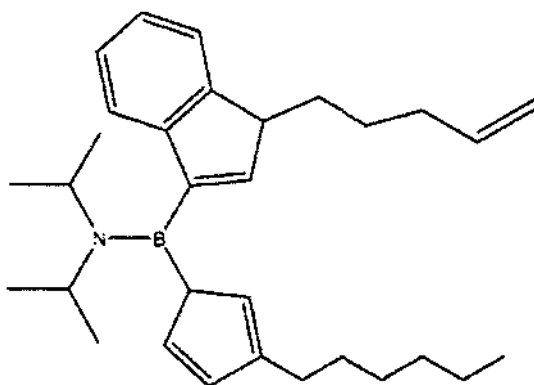
Cp^A es un grupo indenilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B es un grupo ciclopentadienilo; y

cada R es independientemente H, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆ con la condición de que



en la fórmula (I) no sea uno de los siguientes:





13. El compuesto de la reivindicación 12, en el que:
M es Zr o Hf;
cada X es independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; y
cada R es independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈.
14. El compuesto de la reivindicación 12, en el que Cp^A es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B es un grupo indenilo.
15. El compuesto de la reivindicación 12, en el que Cp^A es un grupo indenilo con un sustituyente alquenilo, y Cp^B es un grupo ciclopentadienilo.

