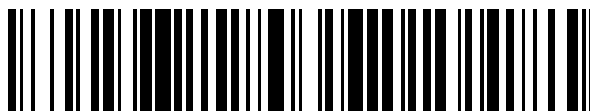


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 679**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2007 E 17170893 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 3239190**

54 Título: **Catalizadores de polimerización para producir polímeros con bajos niveles de ramificación de cadena larga**

30 Prioridad:

02.02.2006 US 345966

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

07.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
JENSEN, MICHAEL D;
MARTIN, JOEL L;
THORN, MATTHEW G;
MCDANIEL, MAX P;
YU, YOU LU y
ROHLFING, DAVID C**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 785 679 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de polimerización para producir polímeros con bajos niveles de ramificación de cadena larga

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere al campo de las composiciones organometálicas, composiciones catalíticas de polimerización de olefinas, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas mediante el uso de una composición catalítica, y poliolefinas.

10

Antecedentes de la invención

Se conoce que las mono-1-olefinas (α -olefinas), lo que incluye el etileno, pueden polimerizarse con composiciones catalíticas que emplean titanio, circonio, vanadio, cromo u otros metales, a menudo combinados con un óxido sólido y en presencia de cocatalizadores. Estas composiciones catalíticas pueden ser útiles tanto para la homopolimerización de etileno, así como también para la copolimerización de etileno con comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno u otras α -olefinas superiores. Por lo tanto, existe una búsqueda constante de desarrollar nuevos catalizadores de polimerización de olefinas, procesos de activación de catalizadores y métodos de fabricación y uso de catalizadores que proporcionen actividades catalíticas mejoradas y materiales poliméricos adaptados a usos finales específicos.

15

20

El polietileno (PE) producido por una serie de métodos generalmente contiene cantidades pequeñas a moderadas de moléculas ramificadas de cadena larga. En algunos casos, se desea la ramificación de cadena larga (LCB) para mejorar la estabilidad de la burbuja durante el soplado de la película o para mejorar la procesabilidad de las resinas preparadas con catalizadores de metaloceno. Sin embargo, para muchos usos, la presencia de LCB se considera inconveniente debido a la mayor elasticidad que típicamente imparte a las resinas. Por lo tanto, la capacidad de controlar el nivel de LCB en el polietileno mediante el uso de catalizadores basados en metaloceno es un objetivo conveniente.

25

Un ejemplo de esta necesidad se ve en el uso de catalizadores puenteados o de *ansa*-metaloceno, que son catalizadores convenientes para algunos propósitos, pero que pueden tender a producir polímeros con niveles de LCB que son perjudiciales para el desempeño de la película. Por lo tanto, es un objetivo conveniente nuevas composiciones de catalizadores y los métodos que permitan un mejor control de los niveles de LCB dentro de un intervalo de especificación deseado.

30

35

El documento US-A-5,886,202 describe metalocenos de fluorenilo/indenilo puenteados que tienen sustituyentes en la posición 3 del idenilo y el uso de estos en la polimerización de olefinas.

El documento US-B1-6,340,651 describe un metaloceno de metalociclo multicíclico definido producido mediante un proceso especificado.

40

Resumen de la invención

Esta invención abarca composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas y métodos para polimerizar olefinas. En el curso del examen de catalizadores de polimerización de olefinas basados en metaloceno, se descubrió que el contenido de ramificación de cadena larga (LCB) de las resinas de PE hechas con dichos catalizadores se relacionaba, entre otras cosas, con el tipo de catalizador de metaloceno empleado, y se relacionaba, además, con el activador en particular, lo que incluye el activador de óxido sólido en particular o "soporte activador" que constituye un componente de la composición catalítica.

45

50

En un aspecto de la presente invención, por ejemplo, se descubrió que ciertos sistemas catalíticos basados en metaloceno pueden producir polietileno de alto peso molecular con bajos niveles de LCB, incluso en condiciones de temperatura relativamente alta. Los metalocenos útiles para preparar las composiciones catalíticas de esta invención son *ansa*-metalocenos fuertemente puenteados que comprenden un grupo alquenilo colgante (que contiene olefina) unido a al menos uno de los restos de tipo ciclopentadienilo del ligando fuertemente puenteado, y comprenden, además, dos grupos arilo, particularmente uno o dos grupos fenilo, unidos al átomo puente del ligando fuertemente puenteado.

55

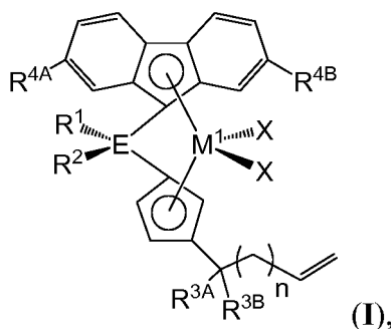
El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

60

Esta invención proporciona una composición catalítica que comprende el producto de contacto al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio y al menos un soporte activador, en donde:

a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:

65



en donde

- 5 M¹ es circonio o hafnio;
 X es, independientemente, F, Cl, Br o I;
 E es C;
 R¹ y R² son independientemente un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;
 10 R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales
 tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;
 n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y
 R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

- 15 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio,
 tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, triocetilaluminio, etóxido de dietilaluminio,
 hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y
 c) el al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en
 donde

- 20 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc,
 heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier
 combinación de los mismos; y el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato,
 bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato,
 fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido,
 25 alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

- Además, el soporte activador puede comprender también un metal o ion metálico tal como zinc, níquel, vanadio,
 tungsteno, molibdeno, plata, estaño o cualquier combinación de los mismos. Además, en este aspecto, el anión aceptor
 de electrones puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato,
 30 trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorosulfonato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato
 sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, alquilsulfato sustituido o no sustituido, lo que incluye
 cualquier combinación de los mismos.

- En un aspecto de esta invención, la actividad de las composiciones catalíticas de esta invención puede potenciarse al
 ponerse en contacto previamente con algunos de los componentes de la reacción de polimerización para formar una
 primera mezcla, durante un primer período de tiempo, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con los
 componentes de la reacción de polimerización restantes, lo que forma una segunda mezcla, por un segundo período
 de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de *ansa*-metaloceno puede ponerse en contacto previamente con algunos otros
 componentes de la reacción de polimerización, lo que incluye, por ejemplo, un monómero de α -olefina y un
 40 cocatalizador de organoaluminio, durante un período de tiempo antes de que esta mezcla se ponga en contacto con
 los componentes de la reacción de polimerización restantes, lo que incluye el soporte activador de óxido sólido. La
 primera mezcla se denomina típicamente la mezcla "precontactada" y comprende los componentes que se ponen en
 contacto previamente, y la segunda mezcla se denomina típicamente la mezcla "postcontactada" y comprende los
 componentes que se ponen en contacto posteriormente. Por ejemplo, la mezcla de al menos un metaloceno, al menos
 45 un monómero de olefina y al menos un compuesto cocatalizador de organoaluminio, antes de que esta mezcla se
 ponga en contacto con el soporte activador, es un tipo de mezcla "precontactada". La mezcla de metaloceno,
 monómero, cocatalizador de organoaluminio y soporte activador ácido, formada por el contacto de la mezcla
 precontactada con el soporte activador ácido, se denomina por lo tanto la mezcla "postcontactada". Esta terminología
 se usa independientemente del tipo de reacción, si la hay, que se produce entre los componentes de las mezclas. Por
 50 ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez
 que se mezcla con el metaloceno o metalocenos y el monómero de olefina, tenga una formulación y estructura química
 diferentes del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra las estructuras de metallocenos específicos usados en los Ejemplos de la invención.

La Figura 2 ilustra las estructuras de metallocenos específicos usados en los Ejemplos comparativos.

5 La Figura 3 ilustra los datos obtenidos del análisis SEC-MALS del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos de la invención 1-4 (gráfico de R_g frente a M_w).

La Figura 4 ilustra los datos obtenidos del análisis SEC-MALS del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos de la invención 5-7 (gráfico de R_g frente a M_w).

La Figura 5 ilustra los datos obtenidos del análisis SEC-MALS del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos de la invención 10 y 11 (gráfico de R_g frente a M_w).

10 La Figura 6 proporciona un gráfico de viscosidad de cizallamiento cero frente a peso molecular, específicamente, $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para polímeros preparados de acuerdo con los Ejemplos de la invención 1-11.

La Figura 7 proporciona un gráfico de viscosidad de cizallamiento cero frente a peso molecular, específicamente, $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para polímeros preparados de acuerdo con los Ejemplos comparativos 14-16.

15 La Figura 8 proporciona cromatogramas de permeación de gel de comparación (GPC) para homopolímero de etileno de los Ejemplos de la invención 1-11 (E1-E11) y los Ejemplos comparativos 14-16 (E14-E16).

Descripción detallada de la invención

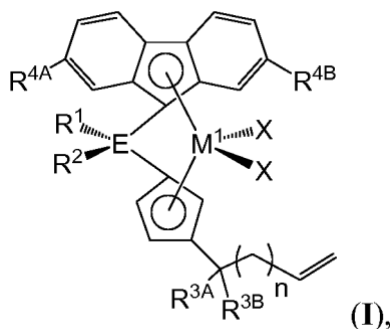
20 La presente invención proporciona nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, y métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas

Composición y componentes catalíticos

Los compuestos de metalloceno

25

El al menos un *ansa*-metalloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:



30 en donde:

M^1 es circonio o hafnio;

X es, independientemente, F, Cl, Br o I;

E es C;

35 R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

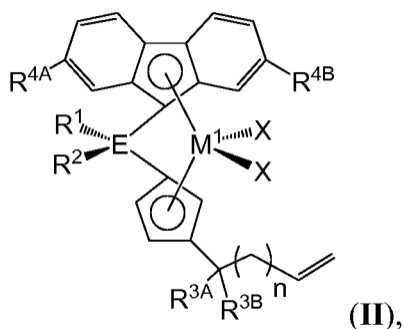
R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y

R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

40

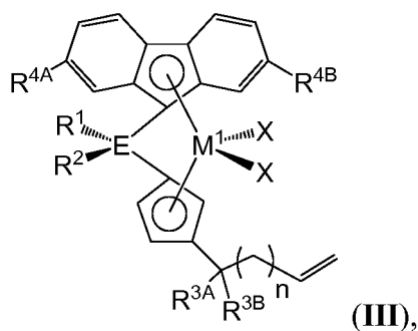
En aún otro aspecto, el al menos un *ansa*-metalloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde

- 5 M¹ es circonio o hafnio;
 X es F, Cl, Br o I;
 E es C;
 R¹ y R² son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;
 R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, alilo, bencilo, butilo, pentilo, hexilo o trimetilsililo;
 10 n es un número entero de 1 a 6, inclusive; y
 R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, o hidrógeno.

En aún otro aspecto, el al menos un *ansa*-metaloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:

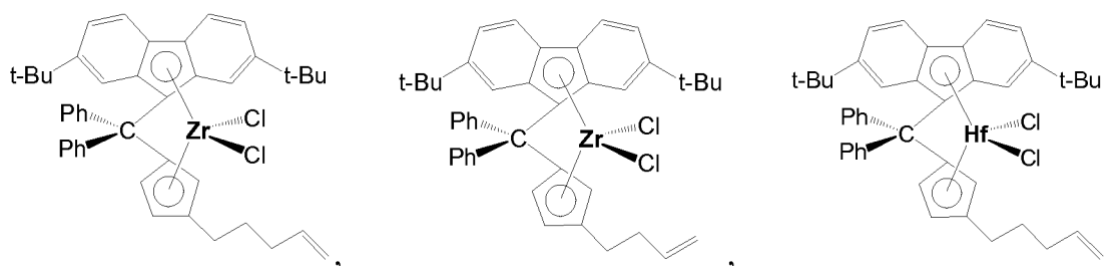


15

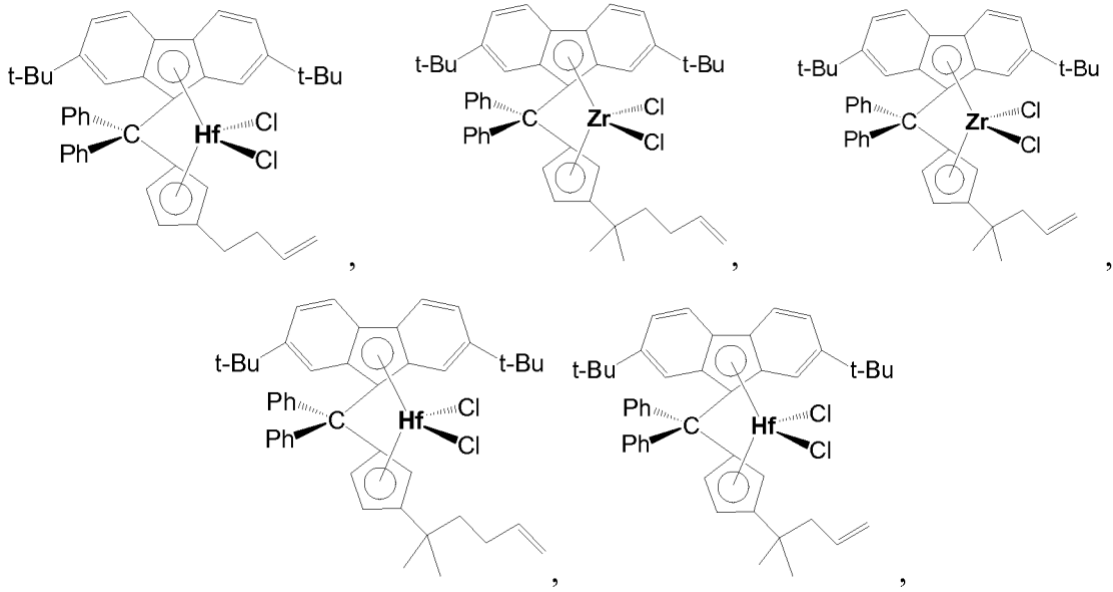
en donde

- 20 M¹ es circonio o hafnio;
 X es Cl, Br o I;
 E es C;
 R¹ y R² son fenilo;
 R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o metilo;
 n es 1 o 2; y
 25 R^{4A} y R^{4B} son independientemente H o t-butilo.

En un aspecto adicional, el al menos un *ansa*-metaloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:

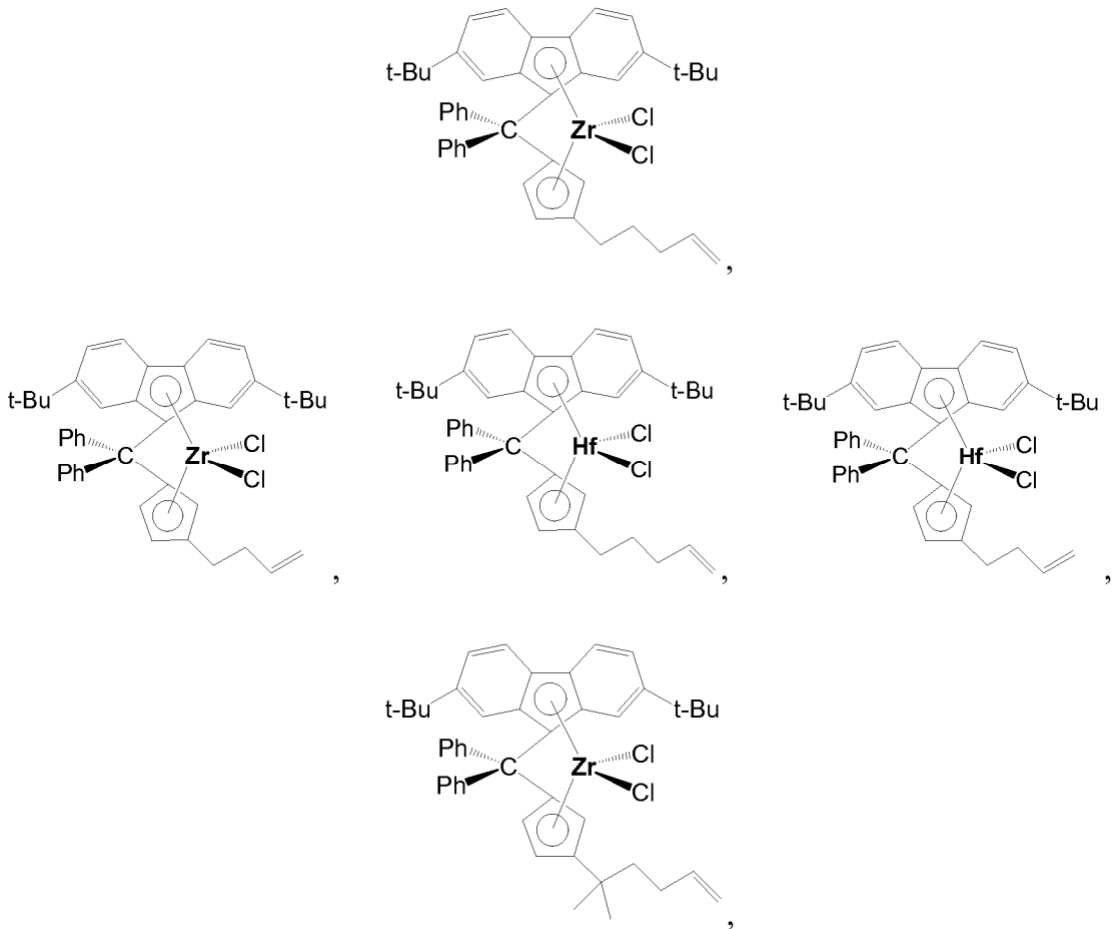


30



o cualquier combinación de los mismos.

- 5 En aún otro aspecto, el al menos un *ansa*-metaloceno de esta invención puede comprender, o puede seleccionarse de,



- 10 o cualquier combinación de los mismos.

Se han informado numerosos procesos para preparar compuestos de metaloceno que pueden emplearse en esta

invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes de Estados Unidos núms. 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,578, 5,705,579, 6,187,880, y 6,509,427. Se han informado otros procesos para preparar compuestos de metalloceno que pueden emplearse en esta invención en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; Jung, M., Tesis doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1997; Piefer, B., Tesis doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1995; y Zenk, R., Tesis Doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1994. Los siguientes tratados también describen dichos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; Nueva York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; Nueva York, 1986.

El compuesto de organoaluminio

Los compuestos de organoaluminio que se usan en esta invención son trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquiera combinación de los mismos.

En un aspecto, la presente invención comprende poner en contacto previamente el *ansa*-metalloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con el soporte activador de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando se prepara la composición catalítica de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada se pone en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de organoaluminio completo puede usarse para preparar el catalizador ya sea en la etapa de contacto previo o de contacto posterior. Alternativamente, todos los componentes catalíticos pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio, ya sea en la etapa de contacto previo o de contacto posterior, o en cualquier procedimiento en el que se ponen en contacto los componentes del catalizador. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente descripción incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada en las mezclas, tanto puesta en contacto previamente como puesta en contacto posteriormente, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen sin tener en cuenta si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio típicos usados en esta invención incluyen trietilaluminio (TEA), tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

El activador

El al menos un activador es un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

Soportes activadores de óxido sólido tratados químicamente

El soporte activador comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones; en donde el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos o cualquier mezcla o combinación de los mismos; y en donde el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

El soporte activador incluye el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos una fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede calcinarse opcionalmente antes de ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto puede también calcinarse ya sea durante o después de la puesta en contacto del óxido sólido con la fuente del anión aceptor de electrones. En este aspecto, el óxido sólido puede calcinarse o no calcinarse. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente del anión aceptor de electrones.

El soporte activador muestra una actividad mejorada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El soporte activador funciona, además, como un activador del catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Si bien no se pretende limitarse por la teoría, se cree que el soporte activador puede funcionar como un compuesto de soporte de óxido sólido con una función adicional de ionización, polarización o debilitamiento de enlaces, denominada colectivamente una función "activante", mediante el debilitamiento del enlace

ligando-metal entre un ligando aniónico y el metal en el metaloceno. Por lo tanto, se considera que el soporte activador muestra una función "activante", independientemente de si ioniza el metaloceno, sustrae un ligando aniónico para formar un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente se coordina a un ligando aniónico cuando se pone en contacto con el soporte activador, o cualquier otro mecanismo por el cual pudiera producirse la ionización, polarización o debilitamiento de enlaces. Al preparar la composición catalítica a base de metaloceno de esta invención, el soporte activador se usa junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando de alquilo o hidruro al metaloceno, que es al menos un compuesto de organoaluminio como se define en la presente descripción, cuando el compuesto de metaloceno no comprende ya dicho ligando.

En aún otro aspecto, el soporte activador de esta invención comprende un material de óxido sólido inorgánico, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con al menos otro ion metálico. De esta forma, el óxido sólido de la invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" tales como sílice-alúmina o sílice-zirconia o sílice-titanía, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos metálicos mixtos tales como sílice-alúmina, con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, pueden fabricarse por cogelificación, impregnación o deposición química, y se abarcan por esta invención.

En aún otro aspecto de esta invención, el soporte activador comprende, además, un metal o ion metálico tal como zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de soportes activadores que incluyen, además, un metal o un ion metálico, incluyen alúmina clorada impregnada con zinc, alúmina fluorada impregnada con zinc, sílice-alúmina clorada impregnada con zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con zinc, alúmina sulfatada impregnada con zinc, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, el soporte activador de esta invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que muestra un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted. El óxido sólido se trata químicamente con un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador. Aunque no se pretende estar limitado por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente aceptor de electrones incrementa o aumenta la acidez del óxido. De esta forma, el soporte activador muestra una acidez de Lewis o de Bronsted que es típicamente mayor que la acidez de Lewis o de Bronsted del óxido sólido no tratado. Un método para cuantificar la acidez de los materiales óxidos sólidos tratados químicamente y no tratados es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

Además, el material de óxido sólido se trata químicamente, opcionalmente, con al menos otro ion metálico, que puede ser igual o diferente a cualquier elemento metálico que constituya el material de óxido sólido, y después se calina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente del anión aceptor de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, incluye, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro y similares. Típicamente, después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla puesta en contacto de compuesto óxido, anión aceptor de electrones y opcionalmente el ion metálico, se calina.

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido sulfatado, y en otro aspecto, el óxido tratado químicamente comprende alúmina sulfatada.

Los términos alcanosulfonato y alquilsulfato se refieren a aniones que tienen la fórmula general $[R^B SO_2 O]^-$ y $[(R^B O)SO_2 O]^-$, respectivamente, en donde R^B es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono, que se sustituyen opcionalmente con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF₃, Ph, xililo, mesitilo u OPh. De esta forma, el alcanosulfonato y el alquilsulfato pueden denominarse como sustituidos o no sustituidos. En un aspecto, el grupo alquilo del alcanosulfonato o alquilsulfato puede tener hasta 12 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo alquilo del alcanosulfonato o alquilsulfato puede tener hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono. En aún otro aspecto, los ejemplos de alcanosulfonatos incluyen metanosulfonato, etanosulfonato, 1-propanosulfonato, 2-propanosulfonato, 3-metilbutanosulfonato, trifluorometanosulfonato, triclorometanosulfonato, clorometanosulfonato, 1-hidroxietanosulfonato, 2-hidroxi-2-propanosulfonato y 1-metoxi-2-propanosulfonato. En aún otro aspecto, los ejemplos de alquilsulfatos incluyen metilsulfato, etilsulfato, 1-propilsulfato, 2-propilsulfato, 3-metilbutilsulfato, trifluorometanosulfato, triclorometilsulfato, clorometilsulfato, 1-hidroxietilsulfato, 2-hidroxi-2-propilsulfato y 1-metoxi-2-propilsulfato.

El término arenosulfonato se refiere a aniones que tienen la fórmula general $[Ar^A SO_2 O]^-$, en donde Ar^A es un grupo arilo que tiene hasta 14 átomos de carbono, y que se sustituye opcionalmente con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBU, OCF₃, Ph, OPh o R^C, en donde R^C puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono. De esta forma, el arenosulfonato puede denominarse como un arenosulfonato sustituido o no sustituido. Debido a que el grupo arilo Ar^A puede sustituirse con una cadena lateral de alquilo, R^C, que incluye una cadena lateral de alquilo larga, el término arenosulfonato pretende

incluir los detergentes. En un aspecto, el grupo arilo del arenosulfonato puede tener hasta 10 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo arilo del arenosulfonato puede tener 6 átomos de carbono. En aún otro aspecto, los ejemplos de arenosulfonatos incluyen bencenosulfonato, naftalenosulfonato, *p*-toluenosulfonato, *m*-toluenosulfonato, 3,5-xilenosulfonato, trifluorometoxibencenosulfonato, tricloro-metoxibencenosulfonato, trifluorometilbencenosulfonato, trichlorometilbencenosulfonato, fluorobencenosulfonato, clorobencenosulfonato, 1-hidroxietano-bencenosulfonato y 3-fluoro-4-metoxibencenosulfonato.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluye la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y semejantes, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados de la sal del anión aceptor de electrones incluyen amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H⁺, y [H(OEt₂)₂]⁺.

Además, pueden usarse combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variadas, para adaptar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que ofrezca la acidez deseada del soporte activador. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es el empleo de dos o más compuestos fuente del anión aceptor de electrones en dos o más etapas de poner en contacto separadas. De esta forma, un ejemplo de dicho proceso mediante el cual se prepara un soporte activador es el siguiente. Un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos óxidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla, después esta primera mezcla se calcina, la primera mezcla calcinada se pone en contacto a continuación con un segundo compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de calcar dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y el segundo compuesto fuente del anión aceptor de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

El soporte activador de óxido sólido puede producirse mediante un proceso que comprende:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

El soporte activador de óxido sólido se produce alternativamente mediante un proceso que comprende:

- 1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente del anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

De esta forma, el soporte activador de óxido sólido a veces se denomina simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

Otro aspecto de esta invención produce o forma el soporte activador de óxido sólido al poner en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente del anión aceptor de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante, o después de ponerse en contacto con la fuente del anión aceptor de electrones, y en donde existe una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

En un aspecto de esta invención, una vez que el óxido sólido se ha tratado y secado, puede calcinarse posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado se lleva a cabo generalmente en una atmósfera ambiente o inerte, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de 200 °C a 900 °C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. En otro aspecto, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 300 °C a 800 °C, y en otro aspecto la calcinación se realiza a una temperatura de 400 °C a 700 °C. En aún otro aspecto, la calcinación se lleva a cabo de 1 hora a 50 horas, y en otro aspecto se lleva a cabo la calcinación de 3 horas a 20 horas. En aún otro aspecto, la calcinación puede llevarse a cabo de 1 a 10 horas a una temperatura de 350 °C a 550 °C.

Además, puede usarse cualquier tipo de ambiente adecuado durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

El componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor que 0,1 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un volumen de poro mayor que 0,5

cc/g, y en aún otro aspecto, mayor que 1,0 cc/g. En aún otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área superficial de 100 a 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área superficial de 200 a 800 m²/g, y en aún otro aspecto, de 250 a 600 m²/g.

5 El material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro o ion sulfato o una combinación de aniones, y tratarse opcionalmente con al menos un ion metálico, y después se calcina para proporcionar el soporte activador en forma de un sólido particulado. En una modalidad, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato, denominada un agente sulfatante, una fuente de ion cloruro, denominada un agente clorante, una fuente de ion fluoruro, denominada un agente fluorante o una combinación de los mismos, y se calcinan para proporcionar el activador de óxido sólido. En otro aspecto, los soportes activadores ácidos útiles incluyen: alúmina bromada; alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada; sílice-circonia fluorada; sílice-circonia sulfatada; zinc-alúmina clorada, sílice-alúmina tratada con triflato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos.

15 Además, cualquiera de los soportes activadores puede tratarse opcionalmente con al menos otro ion metálico, típicamente a partir de una sal o compuesto metálico, en donde el ion metálico puede ser igual o diferente a cualquier metal que forme el material de óxido sólido.

20 En un aspecto de esta invención, el soporte activador de óxido tratado comprende un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado, por lo que se añade una fuente de ion fluoruro al óxido por tratamiento con un agente fluorante. En aún otro aspecto, el ion fluoruro puede añadirse al óxido al formar una suspensión de sólidos del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, lo que incluye los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes que pueden usarse en esta invención incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), ácido tetrafluorobórico (HBF₄), hexafluorotitanato de amonio (NH₄)₂TiF₆, hexafluorozirconato de amonio (NH₄)₂ZrF₆, análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio NH₄HF₂ como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

30 En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. El fluoruro de hidrógeno gaseoso o el flúor en sí también pueden usarse con el óxido sólido que es fluorado durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante es vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

40 De manera similar, en otro aspecto de la invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado, por lo que se añade una fuente de ion cloruro al óxido por tratamiento con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido al formar una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y ponerse en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. También puede usarse cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

50 Cuando el soporte activador comprende un óxido sólido tratado químicamente que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, el anión aceptor de electrones puede añadirse típicamente al óxido sólido en una cantidad mayor que 1 % en peso del óxido sólido. En otro aspecto, el anión aceptor de electrones puede añadirse al óxido sólido en una cantidad mayor que 2 % en peso del óxido sólido, mayor que 3 % en peso del óxido sólido, mayor que 5 % en peso del óxido sólido o mayor que 7 % en peso del óxido sólido.

60 En un aspecto, la cantidad de ion aceptor de electrones, por ejemplo, ion fluoruro o cloruro, presente antes de la calcinación del óxido sólido, es generalmente de 2 a 50 % en peso, donde los por cientos en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ion aceptor de electrones, por ejemplo, iones fluoruro o cloruro, presentes antes de calcinar el óxido sólido es del 3 al 25 % en peso; y en otro aspecto, del 4 al 20 % en peso. Cuando el ion haluro se usa como el anión aceptor de electrones, se usa en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, de 0,1 % a 50 % en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido. En otro aspecto, el haluro se usa en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, de 0,5 % a 40 % en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido, o de 1 % a 30 % en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido. Si el ion fluoruro o cloruro se añade durante la calcinación, tal

como cuando se calcina en presencia de CCl_4 , no existe típicamente, o solo niveles traza, de ion fluoruro o cloruro en el óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con el haluro, el óxido halogenado puede secarse por cualquier método conocido en la técnica, lo que incluye, filtración con succión seguido de evaporación, secado al vacío y secado por pulverización, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el

5

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener un volumen de poro mayor que 0,5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que 0,8 cc/g, y en otro aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener un área superficial mayor que 100 m^2/g . En un aspecto, el

10

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata además con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En un aspecto de esta invención, la alúmina sulfatada se forma mediante un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, lo que incluye, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio, sulfato de zinc, sulfato de aluminio, sulfato de níquel o sulfato de cobre. En un aspecto, este proceso puede realizarse mediante la formación de una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

15

20

25

En este aspecto, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es generalmente de 1 % a 50 % en peso, de 2 % a 30 % en peso, o de 5 % a 25 % en peso, donde los por cientos en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método conocido en la técnica, lo que incluye filtración con succión seguido de evaporación, secado al vacío y secado por pulverización, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

30

Además de tratarse con un componente aceptor de electrones tal como ion haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido de esta invención puede tratarse, opcionalmente, con una fuente de metal, lo que incluye sales metálicas o compuestos que contienen metales. En un aspecto de la invención, estos compuestos pueden añadirse a o impregnarse en el óxido sólido en forma de disolución y, posteriormente, se convierten en metal soportado después de la calcinación. En consecuencia, el óxido inorgánico sólido puede comprender, además, un metal seleccionado de zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el zinc puede usarse para impregnar el óxido sólido porque proporciona una buena actividad catalítica y un bajo costo. El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo en el que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones.

35

40

Además, puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, incluye gelificación, cogelificación e impregnación de un compuesto en otro. Después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones y el ion metálico se calcina típicamente. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

45

En otro aspecto, el compuesto de *ansa*-metaloceno puede ponerse en contacto con un monómero de olefina y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador ácido. Una vez que la mezcla precontactada de metaloceno, monómero y un componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, que es un cocatalizador de organoaluminio, se pone en contacto con el soporte activador ácido, la composición que comprende, además, el soporte activador ácido se denomina la mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada puede dejarse que permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

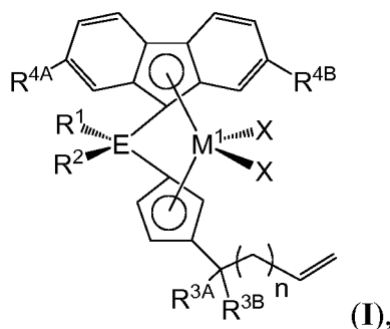
55

Se han indicado varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos núms. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987 y 6,548,441 describen dichos métodos.

60 *La composición del catalizador*

En un aspecto, la composición catalítica comprende el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio y al menos un soporte activador, en donde:

65 a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde

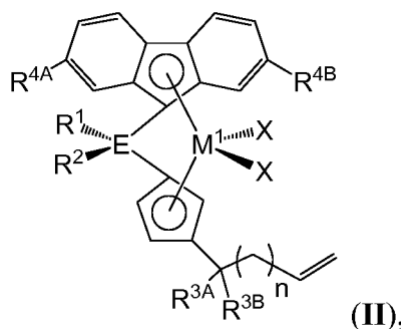
- 5 M¹ es circonio o hafnio;
 X es, independientemente, F, Cl, Br o I;
 E es C;
 R¹ y R² son independientemente un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;
 10 R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales
 tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;
 n es un número entero de 0 a 10; y
 R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno

- 15 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio,
 tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, triocetilaluminio, etóxido de dietilaluminio,
 hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y

c) el al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde

- 20 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc,
 heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier
 combinación de los mismos; y el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato,
 bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato,
 fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido,
 25 alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

También en este aspecto, el al menos un *ansa*-metalloceno puede comprender, además, o puede seleccionarse de, un compuesto que tiene la fórmula:



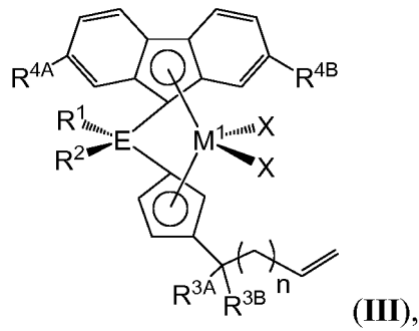
30

en donde

- 35 M¹ es circonio o hafnio;
 X es F, Cl, Br o I;
 E es C;
 R¹ y R² son independientemente un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;
 R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, alilo, bencilo, butilo, pentilo, hexilo o trimetilsililo;
 n es un número entero de 1 a 6, inclusive; y
 40 R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, o hidrógeno.

También en este aspecto, el al menos un *ansa*-metalloceno puede comprender, además, o puede seleccionarse de,

un compuesto que tiene la fórmula:



5 en donde

M¹ es circonio o hafnio;

X es Cl, Br o I;

E es C;

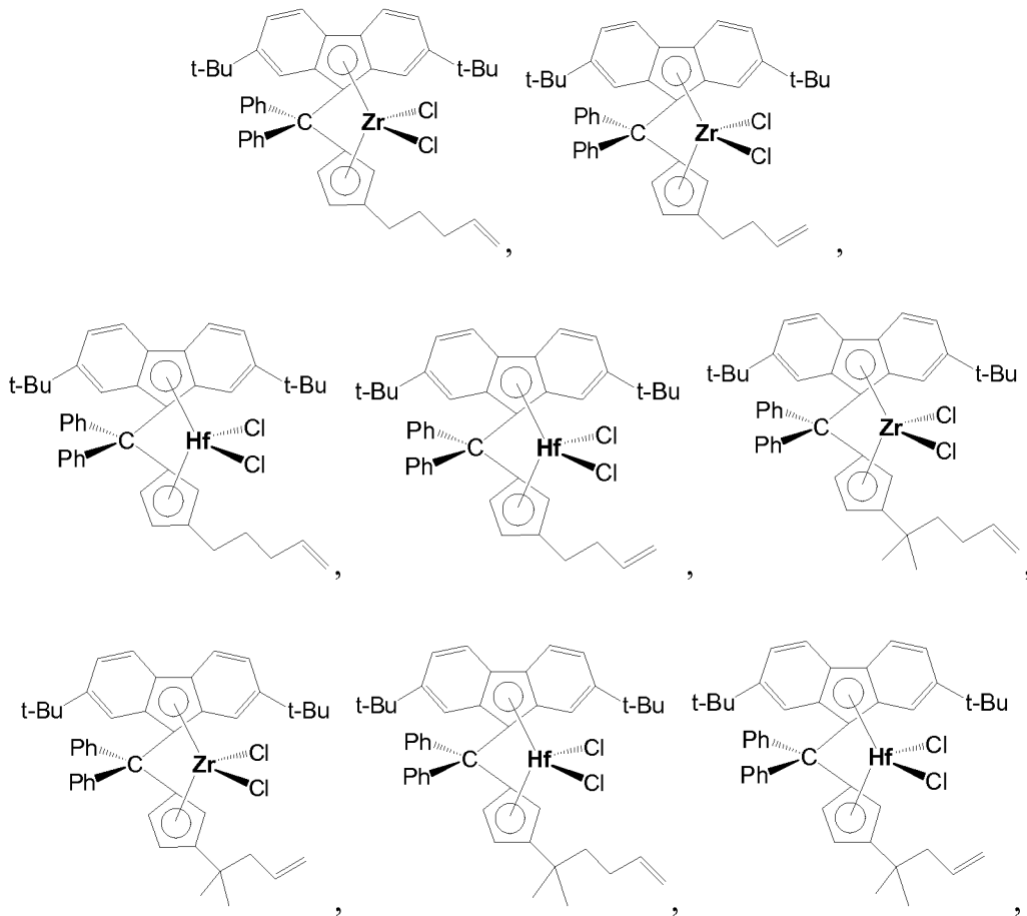
10 R¹ y R² son fenilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o metilo;

n es 1 o 2; y

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

15 También en este aspecto, el al menos un *ansa*-metaloceno puede comprender, además, o puede seleccionarse de,

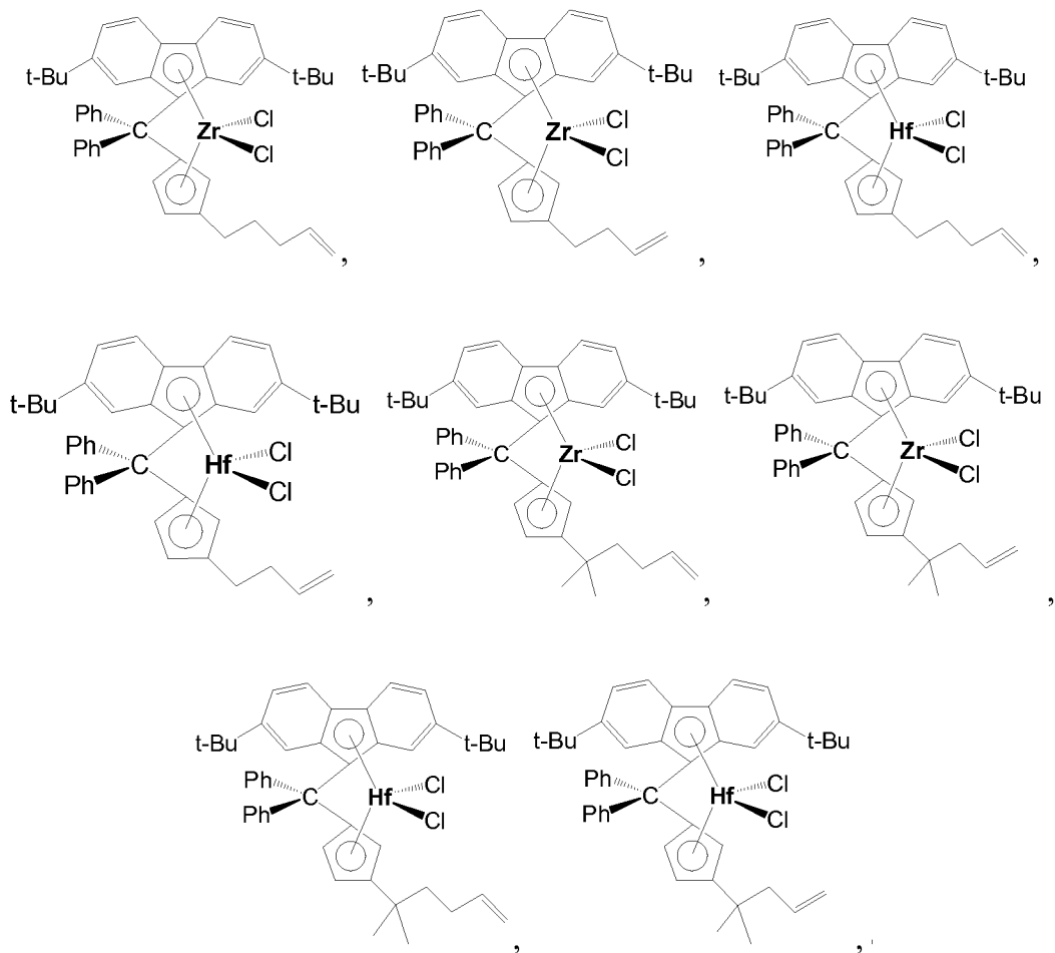


o cualquier combinación de los mismos.

20 En otro aspecto, la composición catalítica comprende el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno, al

menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un soporte activador, en donde:

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende



5

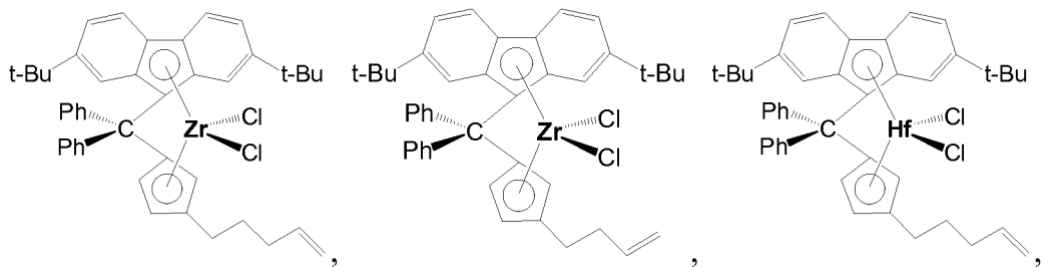
o cualquier combinación de los mismos;

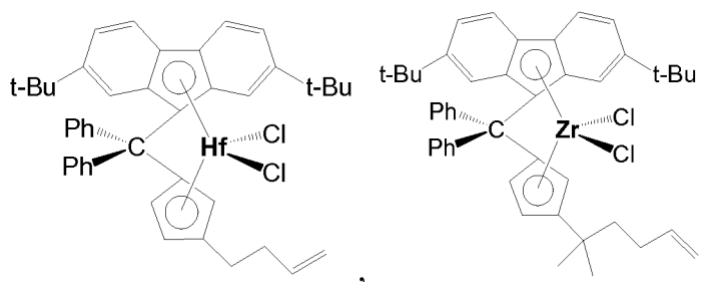
b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y

10 c) el al menos un soporte activador comprende un óxido sólido sulfatado.

En aún otro aspecto, la composición catalítica puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metalloceno, al menos un compuesto de organoaluminio y al menos un soporte activador, en donde:

15 a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende





o cualquier combinación de los mismos;

- 5 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y
 c) el al menos un soporte activador comprende alúmina sulfatada.

10 En aún otro aspecto, la composición catalítica puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa-metaloceno* precontactado, al menos un compuesto de organoaluminio precontactado, al menos una olefina precontactada, y al menos un activador-soporte postcontactado, en donde cada uno de los *ansa-metaloceno*, el compuesto de organoaluminio, la olefina y el soporte activador son como se describen en la presente descripción.

El monómero de olefina

15 En un aspecto de esta invención, los reactivos insaturados que son útiles en los procesos de polimerización con composiciones catalíticas y los procesos de esta invención incluyen 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 procesos de homopolimerización mediante el uso de una única olefina, tal como etileno o propileno, así como también reacciones de
 20 copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad mayor de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno deben tener de tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

25 En esta invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con los catalizadores de esta invención incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales,
 30 los cinco decenos normales y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, lo que incluye, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno y norbornadieno, también pueden polimerizarse como se describe anteriormente.

35 En un aspecto, cuando se desea un copolímero, el monómero etileno puede copolimerizarse con un comonómero. En un aspecto, los ejemplos del comonómero incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales o los cinco decenos normales. En otro aspecto, el comonómero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o estireno.

40 En un aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es generalmente de 0,001 a 99 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. En un aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es generalmente de 0,01 a 50 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,01 a 10
 45 por ciento en peso del comonómero, y en aún otro aspecto, de 0,1 a 5 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. Alternativamente, puede usarse una cantidad suficiente para obtener las concentraciones en peso descritas anteriormente, en el copolímero producido.

50 Si bien no se pretende limitarse por esta teoría, se cree que cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, ese impedimento estérico puede impedir y/o retrasar el proceso de polimerización. De esta forma, no se esperaría que la(s) porción(es) ramificada(s) y/o cíclica(s) de la olefina eliminada(s) 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. En un aspecto, al menos un reactivo para las composiciones catalíticas de esta invención es etileno, por lo que las polimerizaciones son
 55 homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención pueden usarse en la

polimerización de compuestos diolefinicos, lo que incluye 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Preparación de la composición catalítica

5 Esta invención abarca una composición catalítica y un método que comprende poner en contacto al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado, al menos un activador y al menos un compuesto de organoaluminio, como se describe en la presente descripción. El método descrito en la presente descripción abarca cualesquiera series de etapas de contacto que permiten la puesta en contacto de cada uno de los componentes proporcionados, cualquier orden de puesta en contacto de los componentes o mezclas de componentes. Estas etapas
10 ilustrativas pueden abarcar cualquier cantidad de etapas de precontacto y postcontacto, y pueden abarcar, además, el uso de un monómero de olefina como un componente de contacto en cualquiera de estas etapas. A continuación, ejemplos de métodos preparativos para preparar la composición catalítica de esta invención.

15 En un aspecto de esta invención, el *ansa*-metaloceno puede ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero olefínico a polimerizar, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de ponerse en contacto esta mezcla precontactada con el soporte activador de óxido sólido. Por ejemplo, el primer período de tiempo de contacto, el tiempo de contacto previo, entre el *ansa*-metaloceno, el monómero olefínico y el cocatalizador de organoaluminio puede variar típicamente del tiempo 1 minuto a 24 horas, y es típico de 0,1 a 1 hora. Los tiempos de contacto previo de 10 minutos a 30 minutos también son típicos.

20 Una vez que la mezcla precontactada de *ansa*-metaloceno, monómero de olefina y cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el activador de óxido sólido, esta composición (que incluye, además, el activador de óxido sólido) se denomina la mezcla postcontactada. Típicamente, la mezcla postcontactada puede dejarse que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de que se inicie el proceso de polimerización. En un aspecto, los tiempos posteriores al contacto entre el activador-soporte de óxido sólido y la mezcla precontactada típicamente varían de 1 minuto a 24 horas, y es típico de 0,1 a 1 hora. Los tiempos posteriores al contacto de 10 minutos a 30 minutos también son típicos.

30 En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, *ansa*-metaloceno, soporte activador, cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente a la vez que transcurre la reacción de polimerización. Alternativamente, cualesquiera dos o más de estos componentes catalíticos pueden "precontactarse" en un recipiente o tubo antes de su entrada a la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser un proceso continuo, en el que el producto precontactado puede alimentarse continuamente al reactor, o puede ser un proceso escalonado o por lotes en el que puede añadirse un lote de producto precontactado para preparar una composición catalítica. Esta etapa de precontacto puede efectuarse durante un periodo de tiempo que puede variar desde unos segundos a tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de 1 segundo a 1 hora. Además, en este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

40 Alternativamente, el proceso de precontacto puede efectuarse en múltiples etapas, en vez de en una sola etapa, en la que pueden prepararse múltiples mezclas, y cada una comprende un conjunto diferente de componentes catalíticos. Por ejemplo, pueden ponerse en contacto al menos dos componentes catalíticos formando una primera mezcla, seguido por la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalítico formando una segunda mezcla, etc.

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

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

60 En un aspecto, por ejemplo, una composición catalítica de esta invención se prepara al poner en contacto 1-hexeno, triisobutilaluminio o tri-n-butilaluminio y un *ansa*-metalococeno durante al menos 30 minutos, seguido de poner en contacto la mezcla precontactada con un soporte activador de alúmina sulfatada durante al menos 10 minutos hasta
65 una hora para formar el catalizador activo.

La etapa de precontacto incrementa típicamente la productividad del polímero cuando se compara con la misma composición catalítica que se prepara sin esta etapa de precontacto. La composición catalítica de actividad mejorada de esta invención puede usarse para la homopolimerización de un monómero de α -olefina tal como etileno o la copolimerización de una α -olefina y un comonómero. Sin embargo, no se requieren ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto para esta invención.

La mezcla postcontactada puede calentarse a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador de óxido sólido, de manera que una porción de los componentes de la mezcla precontactada se inmovilice, adsorba, o deposite sobre el mismo. Por ejemplo, la mezcla postcontactada puede calentarse de entre $-17,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0\text{ }^{\circ}\text{F}$) a $65,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($150\text{ }^{\circ}\text{F}$). Las temperaturas entre $4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($40\text{ }^{\circ}\text{F}$) a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($95\text{ }^{\circ}\text{F}$) son típicas si la mezcla se somete a calentamiento.

En un aspecto, la relación molar del compuesto de *ansa*-metaloceno con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:10 000. En otro aspecto, la relación molar del compuesto de *ansa*-metaloceno con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:1000, y en otro aspecto, de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación del compuesto de *ansa*-metaloceno con respecto a la cantidad total de compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla precontactada como en la mezcla postcontactada combinadas.

Cuando se usa una etapa de precontacto, generalmente, la relación molar de monómero de olefina con respecto al compuesto de *ansa*-metaloceno en la mezcla precontactada puede ser de 1:10 a 100 000:1, o de 10:1 a 1000:1.

En otro aspecto de esta invención, la relación en peso del activador de óxido sólido con respecto al compuesto de organoaluminio puede variar de 1:5 a 1000:1. En otro aspecto, la relación en peso del activador de óxido sólido con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:3 a 100:1, y en aún otro aspecto, de 1:1 a 50:1.

En otro aspecto de esta invención, la relación en peso del *ansa*-metaloceno con respecto al soporte activador de óxido sólido puede ser de 1:1 a 1: 1 000 000. Aún otro aspecto de esta invención es que la relación en peso del *ansa*-metaloceno con respecto al soporte activador de óxido sólido puede ser de 1:10 a 1: 100 000, y en otro aspecto, de 1:20 a 1:1000.

Un aspecto de esta invención es que no se requiere aluminóxano para formar la composición catalítica descrita en la presente descripción, una característica que permite menores costos de producción de polímeros. En consecuencia, la presente invención usa compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y un soporte activador en ausencia de aluminóxanos. Aunque no pretende limitarse por la teoría, se cree que los compuestos de organoaluminio probablemente no activan los catalizadores de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.

Además, no se requieren compuestos de borato caros ni MgCl_2 para formar la composición catalítica de esta invención. Además, los cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos, pueden usarse como con el *ansa*- metaloceno, en presencia de un compuesto de organoaluminio, como se especifica en la presente descripción. Sin embargo, las composiciones catalíticas de la presente invención son activas en ausencia sustancial de cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos.

Se describe un proceso para producir una composición catalítica que comprende:

poner en contacto al menos un *ansa*-metaloceno, al menos una olefina y al menos un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo para formar una mezcla precontactada que comprende al menos un *ansa-metaloceno* precontactado, al menos un compuesto de organoaluminio precontactado y al menos una olefina precontactada; y

poner en contacto la mezcla precontactada con al menos un soporte activador y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio adicional durante un segundo período de tiempo para formar una mezcla postcontactada que comprende al menos un *ansa*-metaloceno postcontactado, al menos un compuesto de organoaluminio postcontactado, al menos una olefina postcontactada, y al menos un soporte activador postcontactado.

En un aspecto, la actividad catalítica del catalizador de esta invención es típicamente mayor o igual a 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado $\text{gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{hr})$). En otro aspecto, el catalizador de esta invención puede caracterizarse por una actividad mayor o igual a $250\text{ gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{hr})$, y en otro aspecto, una actividad mayor o igual a $500\text{ gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{hr})$. En aún otro aspecto, el catalizador de esta invención puede caracterizarse por una actividad mayor o igual a $1000\text{ gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{hr})$, y en otro aspecto, una actividad mayor o igual a $2000\text{ gP}/(\text{gCTSO}\cdot\text{hr})$. En un aspecto, esta actividad se mide típicamente en condiciones de polimerización en suspensión mediante el uso de isobutano como el diluyente, con una temperatura de polimerización de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una presión de etileno de aproximadamente 3792 kPa (550 psig). En otro aspecto, la actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión mediante el uso de isobutano como el diluyente, con una temperatura de polimerización de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una presión de etileno de 3103 kPa (450 psig) a 3792 kPa (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente indicación de ninguna incrustación de pared, recubrimiento u otras formas de ensuciamiento al realizar estas mediciones.

Uso de la composición catalítica en procesos de polimerización

5 Los catalizadores de la presente invención se pretenden para cualquier método de polimerización de olefinas conocido en la técnica, que use diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente descripción, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse reactores discontinuos, en suspensión, en fase gaseosa, en disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado y/o diluyente.

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

20 De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Dichos reactores se conocen en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero pueden alimentarse continuamente en un reactor de bucle en el que se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede vaporizarse súbitamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación, lo que incluye la vaporización súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

30 Un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415.

45 Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión se conocen bien en la técnica e incluyen el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen 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 Estados Unidos núm. 5,455,314.

50 De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Dichos sistemas se conocen en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede tomarse del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede tomarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene un 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 Estados Unidos núms. 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304.

65 De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización a presión elevada puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos conocidos en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros nuevos, iniciadores o catalizadores. El monómero puede estar contenido en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden estar contenidos en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor.

Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener óptimas condiciones de reacción de polimerización.

5 De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a 10 temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener uniformes las mezclas de polimerización a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores se conocen en la técnica.

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

20 Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades a la resina incluyen la temperatura, presión y las concentraciones de los distintos reactivos. La temperatura de la polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de 60 °C a 280 °C, 25 por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a 110 °C, en dependencia del tipo de reactor de polimerización.

30 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 1000 psig. La presión para la polimerización en fase gaseosa es generalmente 1379-3447 kPa (200 - 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo generalmente a 137 895-5 171 068 kPa (20 000 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.

35 La concentración de los varios reactantes puede controlarse para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina y el método para formar ese producto determina las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, deformación, relajación de tensiones y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, 40 peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

45 Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donantes de electrones son importantes para la producción de estas propiedades de la resina. El comonómero se utiliza para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se utiliza para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores pueden usarse para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Pueden usarse modificadores para controlar las propiedades del producto, y los donantes de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, debe 50 minimizarse la concentración de venenos, ya que afectan las reacciones y las propiedades del producto.

El polímero o resina puede formarse en diversos artículos, lo que incluye botellas, tambores, juguetes, contenedores domésticos, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Pueden usarse diversos procesos para formar estos artículos, lo que incluye moldeo por soplado, 55 moldeo por extrusión, moldeo rotacional, termoformado y moldeo por fundición. Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor y agentes de degradación.

60 **Polímeros de etileno preparados de acuerdo con esta invención**

El polímero de etileno producido mediante el uso de la composición catalítica de esta invención se caracteriza típicamente por niveles más bajos de ramificación de cadena larga (LCB) que los que se observan típicamente cuando 65 se usa un compuesto de ansa-metaloceno fuertemente puenteado sin un resto que contiene olefina unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo, incluso cuando el metaloceno comparativo comprende al menos un grupo arilo unido al átomo

puente del ligando puente. El polímero de etileno producido mediante el uso de la composición catalítica de esta invención se caracteriza típicamente por pesos moleculares más altos que los que se observan típicamente cuando se usa un compuesto de *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado sin al menos un grupo arilo unido al átomo puente del ligando puente, incluso cuando el metaloceno comparativo comprende un resto que contiene olefina unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo. Las Figuras 3 a la 8 ilustran diversos aspectos del homopolímero de olefina producido de acuerdo con esta invención.

Se usó la combinación de detección por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y dispersión de luz multiangular (MALS) para detectar y caracterizar la ramificación del polímero. Como se ilustra en las Figuras 3-5, los diagramas obtenidos del análisis SEC-MALS que trazan el radio de giro (R_g), una medida del tamaño molecular, frente al M_w , del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos 1-7 y los Ejemplos 10-11, demuestran un aspecto de la utilidad de la invención en la reducción de LCB. La desviación del radio de giro (R_g) a partir de un control lineal conocido (en este caso, HiD9640) indica ramificación. Por lo tanto, los datos de las Figuras 3-5 demuestran que los polímeros preparados mediante el uso de las composiciones catalíticas de acuerdo con esta invención se desvían muy ligeramente del estándar lineal, HiD9640, en el extremo de alto peso molecular en el gráfico de R_g frente a M_w .

Las Figuras 6 y 7 ilustran gráficas de $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para polímeros preparados de acuerdo con los Ejemplos de la invención 1-11 y los Ejemplos comparativos 14-16, respectivamente, e ilustran adicionalmente cómo se manifiestan los niveles reducidos de LCB (ver: Tabla 1). Se observa que los polímeros de polietileno lineales siguen una relación de ley de potencia entre su viscosidad de cizallamiento cero, η_0 , y su peso molecular promedio ponderado, M_w , con una potencia muy cercana a 3,4. Esta relación se muestra mediante una línea recta con una pendiente de 3,4 cuando el logaritmo de η_0 se representa frente al logaritmo de M_w . Las desviaciones de esta línea de polímeros lineales son generalmente aceptadas como provocadas por la presencia de ramificaciones de cadena larga (LCB). Janzen y Colby presentaron un modelo que predice la desviación esperada de la gráfica lineal de $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para las frecuencias dadas de LCB en función del peso molecular promedio ponderado del polímero. Ver: ["Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," J. Mol. Struct. 485-486, 569-584 (1999)].

De esta forma, las Figuras 6 y 7 trazan el logaritmo de η_0 frente al logaritmo de M_w para los polímeros preparados de acuerdo con esta invención, lo que ilustra la dependencia de la viscosidad de fusión de cizallamiento cero en el peso molecular promedio en peso (M_w), y demuestra que estos polímeros solo se desvían muy ligeramente de la bien conocida ley de potencia 3.4 "línea Arnett" que se usa como una indicación de un polímero lineal (J. Phys. Chem. 1980, 84, 649). Coherentemente con esta observación, tanto los datos de SEC-MALS como los de reología indican que los metalocenos de la invención producen una LCB muy baja en la polimerización de etileno, como se ilustra en la Figura 6 para los Ejemplos 1-11. Por el contrario, los polímeros creados de acuerdo con los Ejemplos comparativos 14-16 tenían un mucho menor M_w con respecto a los polímeros preparados de acuerdo con esta invención, los Ejemplos 1-11. Típicamente, estos polímeros también tenían niveles similares o ligeramente más altos de LCB, como se ilustra en la Figura 7.

La Figura 8 demuestra una comparación de las corridas de cromatografía de permeación en gel (GPC) para los polímeros producidos de acuerdo con los Ejemplos 1-11 y los Ejemplos 14-16 de esta invención. Estos resultados de GPC (Tabla 1 y Figura 8) indican que los polietilenos (PE) producidos de acuerdo con esta invención tienen generalmente pesos moleculares altos. Mientras que los polímeros hechos de acuerdo con los Ejemplos comparativos 14-16 se caracterizaron por bajos niveles de LCB (Figura 8), estos polímeros comparativos tenían un M_w relativamente más bajo en comparación con los polímeros preparados de acuerdo con esta invención. Los Ejemplos comparativos 12 y 13 también demuestran que el catalizador preparado mediante el uso del metaloceno comparativo C-1 mostró poca actividad (Tabla 1). Además, se observó una cantidad considerable de polímeros insolubles (aproximadamente 50 % en peso) en las muestras poliméricas preparadas de acuerdo con los Ejemplos comparativos 12 y 13 durante el proceso de preparación de las muestras para GPC y SEC-MALS de estos materiales. De esta forma, mediante el uso de muestras poliméricas preparadas de acuerdo con los Ejemplos comparativos 12 y 13, se mezclaron de 25 mg a 28 mg de polímero en 25 ml de 1,2,4-triclorobenceno y se agitó durante 5 horas, a la vez que se mantenía esta mezcla a 150 °C. El examen visual del vial de muestra que contenía la muestra preparada como se describe reveló que se formó un precipitado en los lados del vial de muestra. Esta observación indica que los polímeros preparados de acuerdo con los Ejemplos 12 y 13, mediante el uso del metaloceno C-1, eran polímeros no lineales. No se observaron polímeros insolubles en polímeros preparados de acuerdo con cualquier otro ejemplo.

Definiciones

Para definir más claramente los términos usados en la presente descripción, se proporcionan las siguientes definiciones. En la medida en la que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento mencionado en la presente descripción contradiga la definición o el uso proporcionado en la presente descripción, regirá la definición o el uso proporcionado en la presente descripción.

El término "polímero" se usa en la presente descripción para significar homopolímeros que comprenden etileno y/o copolímeros de etileno y otro comonomero olefínico. "Polímero" también se usa en la presente descripción para significar homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en la presente descripción.

El término "cocatalizador" se usa generalmente en la presente descripción para referirse a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalítica, pero se refiere, además, a los componentes opcionales de la composición catalítica lo que incluye, pero no se limita a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos organoborados, o compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente descripción. Los catalizadores pueden ser compuestos de organoaluminio de la fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número del 1 al 3, inclusive. El término cocatalizador se usa independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual pueda operar el compuesto.

El término mezcla "precontactada" se usa en la presente descripción para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que se use la primera mezcla para formar una mezcla "postcontactada" o segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de metaloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el soporte activador ácido y opcionalmente un compuesto de organoaluminio. De esta forma, "precontactada" describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero antes de ponerse en contacto con los componentes en la segunda, la mezcla postcontactada. En consecuencia, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente, una vez que se pone en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero olefínico, reaccione para formar al menos un compuesto, formulación o estructura química diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio puesto en contacto previamente se describe que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

De manera similar, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente descripción para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo y un constituyente de la cual es la mezcla "precontactada" o primera mezcla de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente descripción para describir la mezcla de metaloceno, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio y soporte activador formada a partir de la puesta en contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para hacer la mezcla postcontactada. Generalmente, el componente adicional añadido para hacer la mezcla postcontactada es el activador de óxido sólido, y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que sea el mismo o distinto del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente descripción. En consecuencia, esta invención puede distinguir ocasionalmente también entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

El término *ansa*-metaloceno fuertemente puentado describe un compuesto de metaloceno en el que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula se unen por un resto puente, en donde el enlace más corto entre los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo comprende un átomo. Por lo tanto, la longitud del puente o la cadena entre los dos ligandos de tipo cicloalcadienilo es un solo átomo, aunque este átomo puente está sustituido. En algunos contextos, se hace referencia al metaloceno simplemente como el "catalizador", de forma muy parecida a como se usa el término "cocatalizador" en la presente descripción para hacer referencia al compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición catalítica" y "mezcla catalítica" no dependen del producto real de la reacción de los componentes de las mezclas, de la naturaleza del sitio catalítico activo o del destino del cocatalizador de aluminio, *ansa*-metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada o el activador de óxido sólido después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos composición catalítica y mezcla catalítica incluyen tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

El término "hidrocarbilo" se usa para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, heteroátomos sustituidos de los mismos. Los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden hasta 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono.

El término "alquenilo" se usa ampliamente para especificar un grupo hidrocarbilo que comprende un resto alqueno, independientemente de la regioquímica particular del resto alqueno y abarca todos los isómeros estereoquímicos. De esta forma, por ejemplo, el término alquenilo se pretende que incluya cualquier grupo alquilo sustituido con $CH=CH_2$ o sustituido con $CH=CMe_2$, independientemente de donde se produce la sustitución dentro del grupo alquilo. Los términos tales como grupo hidrocarbilo que contiene olefina o grupo colgante que contiene olefina se usan típicamente de manera intercambiable con grupo alquenilo, lo que ilustra nuevamente que estos términos no se destinan a unirse por la ubicación particular del doble enlace $C=C$ dentro del grupo. A menos que se especifique de cualquier otra manera, los grupos alquenilo de esta invención comprenden típicamente hasta 20 átomos de carbono. En un aspecto,

los grupos alqueno pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono.

5 Los términos soporte activador de óxido sólido tratado, soporte activador ácido, soporte activador, óxido sólido tratado y compuesto de óxido sólido tratado se usan en la presente descripción para indicar un óxido inorgánico sólido tratado de porosidad relativamente alta, que muestra comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y que se ha tratado con un componente aceptor de electrones, que es un anión, y que se calcina. El componente aceptor de electrones es un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. De esta forma, el compuesto de óxido sólido tratado comprende un producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. Típicamente, el soporte activador o "compuesto de óxido sólido tratado" comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido ionizante. Los términos soporte y soporte activador no se usan para insinuar que estos componentes son inertes y este componente no debe interpretarse como un componente inerte de la composición catalítica.

15 El término "activador", como se usa en la presente descripción, se refiere generalmente a una sustancia que puede convertir el producto de contacto de: 1) un componente de metaloceno; y 2) un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprenda ya dicho ligando; en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente de si un activador ioniza el metaloceno, extrae un ligando aniónico para formar un par iónico, debilita un enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente coordina a un ligando aniónico o cualquier otro mecanismo.

20 Para cualquier compuesto en particular descrito en la presente descripción, cualquier estructura general presentada abarca, además, todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, estereoisómeros y similares, que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general abarca, además, todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como también mezclas de estereoisómeros, en la medida que lo requiera el contexto.

25 En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique lo contrario, las síntesis y preparaciones descritas en la presente descripción se llevaron a cabo en una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se compraron de fuentes comerciales y se secaron típicamente sobre alúmina activada antes de su uso. A menos que se especifique lo contrario, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.

30 Los procedimientos generales de prueba, la caracterización y procedimientos sintéticos se proporcionan en la presente descripción. Los métodos sintéticos para preparar los metalocenos, los óxidos sólidos tratados y otros reactivos de esta invención también se proporcionan en la presente descripción.

Procedimientos generales de prueba

40 El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 condición F a 190 °C con un peso de 2160 gramos.

El índice de fusión de alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 condición E a 190 °C con un peso de 21 600 gramos.

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

50 Las distribuciones de peso molecular y el peso molecular se obtuvieron mediante el uso de un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, Reino Unido) equipado con un detector diferencial de índice de refracción y tres columnas Mixed A-LS de 7,5 mm x 300 mm 20 µm (Polymer Labs) que funcionan a 145 °C. La tasa de flujo de la fase móvil, 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 disoluciones de polímero estuvieron generalmente en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, en dependencia de los pesos moleculares. La preparación de muestras se llevó a cabo a 150 °C durante 4 horas con agitación leve y ocasional antes de que las disoluciones se transfirieran a viales de muestra para su inyección. Para minimizar el pico de disolvente no equilibrado, se usó disolvente con la misma composición que la fase móvil para la preparación de la solución. Se empleó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular mediante el uso de un polietileno lineal amplio 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.

60 *Mediciones de viscosidad en estado fundido para determinar las características de viscosidad de cizallamiento*

65 Las mediciones de cizallamiento oscilatorio de baja deformación se realizaron en un reómetro oscilatorio ARES mediante el uso de geometría de placa paralela (TA Instruments, anteriormente Rheometrics Inc.). Los datos se obtuvieron típicamente en un intervalo de frecuencia angular de 0,03 a 100 rad/s a una temperatura de 190 °C.

Las muestras de pelusa se estabilizaron con 0,1 % en peso de BHT dispersado en acetona y después se secaron al vacío antes del moldeo. Las muestras se moldearon por compresión a 184 °C durante un total de tres minutos. Las muestras se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a una alta presión de moldeo durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas se enfriaron después en una prensa fría (temperatura ambiente). Discos que tenían un tamaño de 2 mm x 25,4 mm de diámetro se estamparon de las placas moldeadas para la caracterización reológica.

La cámara de prueba del reómetro se cubrió con nitrógeno para minimizar la degradación del polímero. El reómetro se precalentó a la temperatura inicial del estudio. Tras la carga de la muestra y después de la equilibración térmica del horno, los especímenes se comprimieron entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y el exceso se recortó.

Las deformaciones se mantuvieron generalmente en un valor único durante un barrido de frecuencia, pero se usaron valores de deformación mayores para muestras de baja viscosidad para mantener un torque medible. Se usaron valores de deformación más pequeños para muestras de alta viscosidad para evitar sobrecargar el transductor de torque y mantenerse dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la tensión a altas frecuencias si es necesario para evitar sobrecargar el transductor de torque.

Los datos de viscosidad se ajustaron con un modelo modificado de Carreau-Yasuda [R. Byron Bird, Robert C. Armstrong y Ole Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, (John Wiley & Sons, Nueva York, 1987), p 171-172], para obtener estimaciones de la viscosidad de cizallamiento cero, tiempo de relajación viscoso y un parámetro de amplitud, como se indica más abajo.

$$|\eta^*| = \eta_0 / [1 + (\omega\tau_\eta)^a]^{(1-n/a)},$$

en donde:

$|\eta^*|$ = magnitud de la viscosidad compleja en Pa·s

ω = frecuencia angular en rad/s

η_0 = viscosidad de cizallamiento cero en Pa·s

τ_η = tiempo de relajación del componente viscoso en s

a = parámetro de amplitud

n = parámetro de ley de potencia, fijado en 0,1818.

Peso molecular absoluto determinado por dispersión de luz

Los datos de peso molecular se determinaron mediante el uso de SEC-MALS, que combina los métodos de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con detección de dispersión de luz multiangular (MALS). Se conectó un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Bárbara, CA) a un sistema PL-210 SEC (Polymer Labs, Reino Unido) o un sistema Waters 150 CV *Plus* (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, controlada térmicamente a la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice de refracción diferencial (DRI) (145 °C). Con un ajuste de tasa de flujo de 0,7 ml/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas Mixed A-LS de 20 mm (7,5 mm x 300 mm) (Polymer Labs). Las soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/ml, en dependencia de las muestras, se prepararon a 150 °C durante 4 h antes de transferirse a los viales de inyección SEC que se encuentran en un carrusel calentado a 145 °C. Para los polímeros de mayor peso molecular, se necesitaron tiempos de calentamiento más largos para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de concentración, también se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz en diferentes ángulos para cada inyección mediante el uso del programa informático Astra® de Wyatt. En cada corte cromatográfico, tanto el peso molecular absoluto (M) como el radio de la raíz cuadrada media (RMS), también conocido como radio de giro (R_g), se obtuvieron a partir de una intersección y pendiente de un diagrama de Debye, respectivamente. Los métodos para este proceso se detallan en Wyatt, P.J., *Anal. Chim. Acta*, 272, 1 (1993). El control PE lineal empleado fue una muestra de polietileno lineal de alta densidad de distribución de peso molecular amplia (MWD) (Chevron Phillips Chemical Co.). El peso molecular promedio ponderado (M_w), el peso molecular promedio numérico (M_n), el peso molecular promedio z (M_z) y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) se calcularon a partir de estos datos, y se presentan en diversas tablas.

Se usó el enfoque Zimm-Stockmayer para determinar la cantidad de LCB en polímeros de etileno. Dado que SEC-MALS mide M y R_g en cada corte de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación, g_M , como una función de M , podrían determinarse directamente en cada corte mediante la determinación de la relación del cuadrado medio R_g de las moléculas ramificadas con respecto al de las lineales, en la misma M , como se muestra en la ecuación 1:

$$g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2} \quad (1)$$

donde los subíndices *br* y *lin* representan polímeros ramificados y lineales, respectivamente.

- 5 A un g_M dado, se calculó el número promedio ponderado de LCB por molécula (B_{3w}) mediante el uso de la ecuación de Zimm-Stockmayer, que se muestra en la ecuación 2, donde se suponía que las ramas eran trifuncionales o en forma de Y.

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[\frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\} \quad (2)$$

- 10 La frecuencia de LCB (LCB_{Mi}), el número de LCB por 1000 C, del P^r corte calculó directamente mediante el uso de la ecuación 3:

$$LCB_{Mi} = 1\,000 * 14 * B_{3w} / M_i \quad (3)$$

- 15 donde M_i es el MW del corte P^r . La distribución de LCB (LCBD) a través de la distribución del peso molecular (MWD) se estableció de esta forma para un polímero completo.

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

Preparación de un soporte activador de sílice-alúmina fluorada

- 25 La sílice-alúmina usada para preparar el soporte activador ácido de sílice-alúmina fluorada en este Ejemplo fue normalmente sílice-alúmina Davison obtenida a partir de W.R. Grace como grado MS13-110, que contiene 13% de alúmina, con un volumen de poro de aproximadamente 1,2 cc/g y una superficie de unos 400 m²/g. Este material se fluoró mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar el 10% en peso del peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado se secó después en un horno de vacío durante 8 horas a 100 °C. Las muestras así fluoradas de sílice-alúmina se calcinaron como sigue. Se colocaron aproximadamente 10 gramos de la alúmina en un tubo de cuarzo de 44,45 mm (1,75 pulgadas) con un disco de cuarzo sinterizado ajustado en la parte inferior. Mientras que la sílice estaba soportada en el disco, el aire seco se hacía soplar a través del disco a una tasa lineal de aproximadamente 0,76 a 0,85 litros por minuto (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se empleó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a una tasa de aproximadamente 400 °C por hora hasta una temperatura final de aproximadamente 500 °C. A esta temperatura, la sílice-alúmina se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas en aire seco. Posteriormente, la sílice-alúmina se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Preparación de un soporte activador de alúmina sulfatada

La alúmina sulfatada se formó mediante un proceso en donde la alúmina se trató químicamente con una fuente de sulfato o bisulfato, típicamente seleccionada de, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico, sulfato de amonio o bisulfato de amonio. A continuación, un ejemplo.

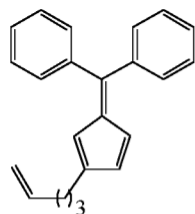
- 45 Una alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alúmina A se sulfató mediante impregnación con una disolución acuosa que contenía aproximadamente 15-20 % de (NH₄)₂SO₄ o H₂SO₄. Esta alúmina sulfatada se calcinó a 550 °C en aire (velocidad de rampa de 240 °C/h), con un período de mantenimiento de 3 h a esta temperatura. Posteriormente, la alúmina se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Preparaciones de metaloceno

- Al menos que se especifique lo contrario, los reactivos se obtuvieron de Aldrich Chemical Company y se usaron tal como se recibieron. El 2,7-di-terc-butilfluoreno se adquirió de Degussa. El reactivo de Grignard CpMgCl (1M en THF) se adquirió de Boulder Scientific Company. El cloruro de hafnio(IV) se adquirió de Strem. El disolvente THF se destiló a partir de potasio, mientras que el dietil éter anhidro, el cloruro de metileno, el pentano y el tolueno se compraron de Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes se desgasificaron y almacenaron bajo nitrógeno. Los productos de reacción se analizaron mediante espectroscopía de ¹H RMN (300 MHz,

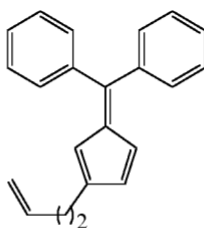
CDCl_3 referenciado contra el pico de protón residual a 7,24 ppm para CHCl_3 o TMS a 0 ppm) o ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , referenciado contra la línea central de CDCl_3 a 77,00 ppm). Las preparaciones informadas no se optimizaron.

Los siguientes compuestos, **F-1** a **F-5**, se prepararon como se describe en la presente descripción y se usaron para preparar los ligandos **L-1** a **L-5** proporcionados en la presente descripción.



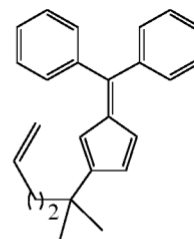
2-(pent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno

F-1



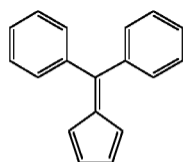
2-(but-3-enil)-6,6-difenilpentafulveno

F-2



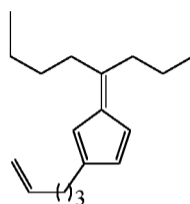
2-(1,1-dimetilpent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno

F-3



6,6-difenilpentafulveno

F-4

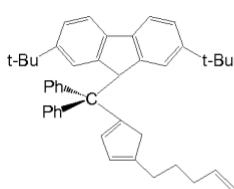


2-(pent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno

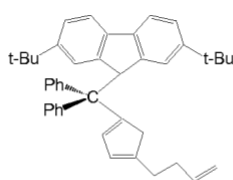
F-5

10

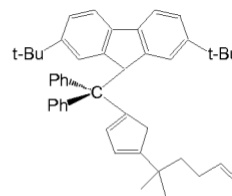
Los siguientes ligandos **L-1** a **L-5** se prepararon como se describe en la presente descripción.



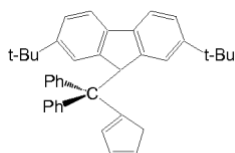
Mezcla de isómeros
L-1



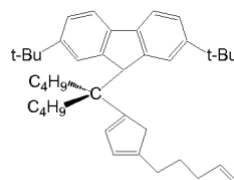
Mezcla de isómeros
L-2



Mezcla de isómeros
L-3



Mezcla de isómeros
L-4



Mezcla de isómeros
L-5

15

Síntesis de 2-(pent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno (F-1).

A 5-bromo-1-penteno (100 g de 95 % en peso, 0,637 mol) se añadió cloruro de ciclopentadienil magnesio (700 ml de solución 1 M en THF, 0,7 mol) a 0 °C en una hora. Después de agitar durante 30 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se detuvo con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente al vacío a temperatura ambiente proporcionó un líquido amarillo-marrón (98 g, pent-4-enilciclopentadieno crudo). Al pent-4-enilciclopentadieno crudo (89 g) disuelto en THF (500 ml) se le añadió n-BuLi (60 ml de 10 M en hexanos, 0,6 moles) a -78 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución aniónica se añadió a benzofenona (110 g, 0,604 mol) disuelta en THF (500 ml) a 0 °C en 25 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una

mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío a 40 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió mediante el lavado del gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl₂ en heptano. La eliminación del disolvente proporcionó el producto deseado (145 g, 84 % de rendimiento basado en 5-bromo-1-penteno) como un aceite viscoso de color rojo oscuro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,41-7,48 (m, 10H), 6,59-6,62 (dd, *J* = 5,1 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,40-6,42 (dd, *J* = 5,1 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,12-6,15 (m, 1H), 5,86-6,02 (m, 1H), 5,08-5,20 (m, 2H), 2,55-2,60 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H), 2,22-2,30 (m, 2H), 1,76-1,88 (quin, *J* = 7,2 Hz, 2H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 148,28, 148,13, 143,28, 140,85, 140,76, 138,01, 133,51, 131,34, 131,29, 127,76, 127,74, 127,13, 127,08, 124,74, 118,24, 114,24, 33,95, 30,13, 28,46.

Síntesis de 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (L-1)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (125,1 g, 0,45 mol) disuelto en Et₂O (700 ml) se añadió n-BuLi (47 ml de 10 M en hexanos, 0,47 mol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución del anión se añadió a 2-(pent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno (**F-1**) (145 g, 0,487 moles) disuelto en Et₂O (300 ml) a -78 °C en 10 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con Et₂O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un sólido marrón pálido. El sólido se lavó con heptano y se secó a vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (191,7 g, rendimiento del 74%) como un sólido blanco.

Síntesis de 2-(but-3-enil)-6,6-difenilpentafulveno (F-2)

A 4-bromo-1-buteno (100 g de 97% en peso, 0,719 mol) se añadió cloruro de ciclopentadienil magnesio (800 ml de solución 1 M en THF, 0,8 mol) a 0 °C en 50 minutos. Después de agitar durante 15 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se detuvo con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente al vacío a temperatura ambiente proporcionó un líquido marrón (94,2 g, but-3-enilciclopentadieno crudo). Al but-3-enilciclopentadieno crudo (94,2 g) disuelto en THF (500 ml) se le añadió n-BuLi (70 ml de 10 M en hexanos, 0,7 moles a -78 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución aniónica se añadió a benzofenona (133,8 g, 0,735 mol) disuelta en THF (400 mL) a 0 °C en 35 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío a 40 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió mediante el lavado del gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl₂ en heptano. La eliminación del disolvente dio el producto deseado (152 g, 74,4% de rendimiento basado en 4-bromo-1-buteno) como un aceite viscoso de color rojo oscuro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,29-7,41 (m, 10H), 6,50-6,53 (dd, *J* = 5,2 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,29-6,31 (dd, *J* = 5,2 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,02-6,05 (m, 1H), 5,82-5,98 (m, 1H), 4,94-5,16 (m, 2H), 2,53-2,60 (m, 2H), 2,33-2,43 (m, 2H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 148,59, 147,67, 143,18, 140,86, 140,78, 137,85, 133,48, 131,38, 131,36, 127,85, 127,82, 127,18, 127,13, 124,75, 118,35, 114,29, 33,36, 30,20.

Síntesis de 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (L-2)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (91,7 g, 0,33 mol) disuelto en Et₂O (500 ml) se añadió n-BuLi (35 ml de 10 M en hexanos, 0,35 mol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución del anión se añadió a 2-(but-3-enil)-6,6-difenilpentafulveno (compuesto **F-2**) (104 g, 0,366 mol) disuelto en Et₂O (200 ml) a 0 °C en 35 minutos. Después de agitar durante 30 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con una mezcla de hielo y disolución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con CH₂Cl₂. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente a vacío dio un sólido marrón pálido. El sólido se lavó con heptano y se secó a vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (142 g, 76,5% de rendimiento) como un sólido blanco.

Síntesis de 2-(1,1-dimetilpent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno (F-3)

A una solución de 6-butenil-6-metilpentafulveno (17,8 g, 122 mmol) (preparado por el método de K. J. Stone y R. D. Little, J. Org. Chem., 1984, 49(11), 1849-1853) en THF seco (50 ml) se añadió una solución de metililitio (75 ml de 1,6 M en éter, 120 mmol) mientras se enfriaba en hielo seco. Después de agitar durante 20 horas y calentar a temperatura ambiente, la solución amarilla se añadió gradualmente a una solución de benzofenona (21,87 g, 120 mmol) en THF (50 ml) mientras se enfriaba en hielo. Se formó un color rojo inmediatamente y después de 4 horas el análisis de una alícuota mostró que la reacción estaba casi completa. Después de una hora adicional, la mezcla se enfrió mientras se añadía una solución de ácido clorhídrico concentrado (20 ml) en agua (200 ml). Después de la adición de pentano (150 ml), la capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio. El disolvente se eliminó al vacío y el líquido rojo se enfrió a -15°C durante la noche. El producto cristalino rojo se lavó con metanol frío y se secó al vacío hasta un sólido rojo (32,8 g, 84 % de rendimiento). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,22-7,40 (m, 10H), 6,56-6,58 (dd, *J* = 5,1 Hz, 1,8 Hz, 1H), 6,24 a 6,26 (dd, *J* = 5,1 Hz, 1,8 Hz, 1H), 5,91-5,93 (t, *J* = 1,8 Hz, 1H), 5,70-5,85 (m, 1H), 4,84-

5,00 (m, 2H), 1,88-2,00 (m, 2H), 1,52-1,60 (m, 2H), 1,17 (s, 6H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 156,16, 148,39, 143,20, 140,96, 140,92, 138,98, 131,61, 131,43, 131,39, 127,81, 127,77, 127,24, 127,14, 124,88, 116,30, 113,45, 41,96, 35,86, 29,90, 27,90.

5 Síntesis de 1-(3-(1,1-dimetilpent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (L-3)

Una solución de 2,7-di-terc-butilfluoreno (27,8 g, 100 mmol) en Et₂O (200 ml) se enfrió en hielo seco y se añadió n-BuLi (68 ml de 1,6 M en hexanos, 0,109 mmol) gota a gota. La suspensión se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. La solución oscura se enfrió en hielo seco y a continuación se añadió rápidamente una solución de 2-(1,1-dimetilpent-4-enil)-6,6-difenilpenta-fulveno (compuesto **F-3**) (32,8 g, 54,3 mmol) en Et₂O (100 ml). La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 20 horas. Después de enfriar en hielo, se añadió una solución de ácido clorhídrico concentrado (20 ml) en agua (200 ml). Después de la adición de pentano (100 ml), la capa orgánica se separó y se lavó con agua. Después de secar sobre sulfato de sodio y filtrar, el disolvente se eliminó al vacío lo que dejó un sólido vítreo. El sólido se calentó con metanol (100 ml) y se vertió la solución de metanol caliente. Este proceso se repitió cuatro veces. A continuación, el sólido se disolvió en pentano caliente, que después se eliminó al vacío mientras se calentaba. El sólido se rompió, se secó al vacío y después se calentó con etanol (70 ml). Después de enfriar, el sólido se filtró y se secó. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (18,1 g, rendimiento del 30 %) como un sólido blanco.

20 Síntesis de 6,6-difenilpentafulveno (F-4)

La benzofenona (63,8 g, 350 mmol) se disolvió en 1,2-dimetoxietano anhidro (DME) (150 ml) en atmósfera de nitrógeno. En un matraz de un litro, se suspendió hidróxido de potasio molido (30 g, 535 mmol) en DME (200 ml). La suspensión se enfrió en un baño de hielo y se añadió ciclopentadieno recién partido (35 ml, 430 mmol). Después de 30 minutos, la solución de benzofenona se añadió durante 15 minutos. El matraz se agitó en un refrigerador durante 90 horas y después, mientras se enfriaba en hielo, se añadió HCl 3 M (450 ml). La mezcla se diluyó con pentano (500 ml) y se separó. La capa orgánica se lavó con agua (2 X 200 ml) y se secó sobre sulfato de sodio. La solución se filtró y se llevó a sequedad al vacío. El sólido se disolvió en pentano en ebullición (600 ml) y después se concentró hasta 400 ml. Enfriar a -15 °C durante 40 horas proporcionó un sólido rojo (69,5 g, rendimiento del 86,3 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,24-7,38 (m, 10H), 6,53-6,59 (m, 2H), 6,24-6,30 (m, 2H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 151,24, 143,20, 140,65, 131,73, 131,55, 128,16, 127,20, 123,89.

Síntesis de 1-ciclopentadienil-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (L-4)

A una solución de 2,7-di-terc-butilfluoreno (29,8 g, 107 mmol) en THF seco (100 ml), enfriado en hielo seco, se añadió n-BuLi (43,0 ml de 2,5 M en hexanos, 107,5 mmol). El baño se retiró y la solución oscura se agitó durante 2 horas. Esta solución se añadió a continuación gota a gota a una solución de 6,6-difenilpentafulveno (compuesto **F-4**) (26,0 g, 113 mmol) en THF (100 ml), mientras se enfriaba en hielo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 86 horas y después se enfrió en hielo. Se añadió una solución de HCl 1 M (100 ml). La mezcla se diluyó con cloroformo (100 ml) y se separó. La capa de cloroformo se lavó con agua (3 x 100 ml) y se secó sobre sulfato de sodio. La solución se filtró y se evaporó hasta un sólido naranja claro. El sólido se disolvió en cloroformo en ebullición (150 ml) y se añadió lentamente metanol (150 ml). Después de enfriar durante dos días a -15 °C, el sólido se filtró, se trituró y se secó al vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (25,4 g, rendimiento del 46,7 %) como un sólido blanquecino.

Síntesis de 5-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-5-(2,7-di-terc-butilfluorenil)nonano (L-5)

Un matraz se cargó con 2,7-di-terc-butilfluoreno (10 g, 36 mmol), Et₂O (150 ml), se enfrió a -78 °C en atmósfera de N₂ y se agitó mientras se añadía n-BuLi (4,3 ml de 10 M en hexanos, 43 mmol) mediante una jeringa. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, se enfrió a -78 °C y se añadió rápidamente 2-(pent-4-enil)-6,6-dibutilpentafulveno (compuesto **F-5**) (13 g, 50 mmol) (preparado mediante el método de K.J. Stone y R.D. Little, J. Org. Chem., (1984), 49(11), 1849-1853). La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se detuvo con solución saturada de NH₄Cl. La capa orgánica se extrajo con Et₂O, se lavó con agua y se secó sobre Na₂SO₄ anhidro. La eliminación del disolvente al vacío proporcionó un aceite amarillo. La elución del aceite a través de una columna de gel de sílice mediante el uso de heptano proporcionó una mezcla de isómeros para el producto deseado (12,8 g, rendimiento del 66 %) como un aceite.

Síntesis de difenilmetilideno {η⁵-[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-ilideno]}[η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de hafnio (I-1)

A 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto **L-1**) (45,3 g, 78,6 mmol) disuelto en Et₂O (400 ml) se añadió lentamente n-BuLi (68,5 ml de 2,5 M en hexanos, 171,3 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se añadió mediante una cánula a HfCl₄ (26,8 g, 83,6 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (450 ml) y Et₂O (30 ml) a 0 °C en 30 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante dos días. La suspensión se concentró y se centrifugó. El líquido se decantó. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (100 ml), después se extrajo con cloruro de metileno

y se centrifugó. La disolución se llevó a sequedad al vacío para dar un sólido amarillo (46,4 g, 71,7 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,88-7,98 (m, 3H), 7,78-7,88 (m, 3H), 7,40-7,50 (m, 2H), 7,29-7,38 (t ancho, J = 7,2 Hz, 2H), 7,11-7,28 (m, 4H), 6,28 (s ancho, 1H), 6,24 (s ancho, 1H), 5,87-5,93 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,61-5,78 (m, 1H), 5,44-5,50 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,19-5,25 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 4,82-4,96 (m, 2H), 2,28-2,48 (m, 2H), 1,94-2,05 (m, 2H), 1,46-1,60 (m, 2H), 0,98 (s, 18H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 149,41, 149,21, 144,47, 144,24, 137,71, 132,69, 129,08, 128,83, 128,45, 128,39, 128,22, 126,50, 126,46, 126,13, 125,97, 123,70, 123,46, 123,40, 123,34, 119,89, 119,66, 119,01, 118,86, 118,82, 118,53, 114,75, 114,39, 111,11, 100,92, 100,69, 76,88, 57,88, 35,29, 35,27, 33,75, 31,04, 31,02, 29,48, 29,31.

Síntesis de difenilmetilideno{η⁵-[3-(but-3-enil)ciclopentadien-1-ilideno]}[η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de hafnio (I-2)

A 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto **L-2**) (3,2 g, 5,7 mmol) disuelto en Et₂O (30 ml) se añadió lentamente n-BuLi (5,2 ml de 2,5 M en hexanos, 13 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se añadió mediante una cánula a HfCl₄ (2,1 g, 6,5 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (30 ml) y Et₂O (5 ml) a 0 °C en 10 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante dos días. La suspensión se concentró y se centrifugó. El líquido se decantó. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (80 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad al vacío para dar un sólido amarillo (3,1 g, rendimiento del 67,4 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,87-7,98 (m, 3H), 7,79-7,86 (m, 3H), 7,43-7,49 (m, 2H), 7,30-7,38 (dt, J = 7,5 Hz, 1,4 Hz, 2H), 7,14-7,29 (m, 4H), 6,24-6,27 (d, J = 0,6 Hz, 1H), 6,20-6,24 (d, J = 0,6 Hz, 1H), 5,87-5,92 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,62-5,77 (m, 1H), 5,42-5,47 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,18-5,23 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 4,85-4,98 (m, 2H), 2,35-2,55 (m, 2H), 2,13-2,22 (m, 2H), 0,96 (s, 18H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 149,52, 149,33, 144,51, 144,30, 137,33, 132,16, 129,13, 128,89, 128,51, 128,45, 128,30, 128,26, 126,58, 126,53, 126,24, 126,06, 123,77, 123,54, 123,42, 123,36, 119,97, 119,75, 119,08, 118,90, 118,58, 114,94, 114,83, 111,14, 101,01, 100,68, 76,93, 57,94, 35,36, 35,35, 34,11, 31,08, 31,05, 29,42.

Síntesis de difenilmetilideno{η⁵-[3-(but-3-enil)ciclopentadien-1-ilideno]} [η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de circonio (I-3)

A 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto **L-2**) (40,5 g, 72,1 mmol) suspendido en Et₂O (400 ml) se añadió lentamente n-BuLi (15,2 ml de 10 M en hexanos, 152 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se añadió mediante una cánula a ZrCl₄ (18,5 g, 79,4 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (400 ml) y Et₂O (30 ml) a 0 °C en 15 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante un día y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (300 ml) y se centrifugó. El sobrenadante fue descartado. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (100 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad al vacío para dar un sólido rojo (38,1 g, rendimiento del 73,3 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,88-8,02 (m, 3H), 7,77-7,88 (m, 3H), 7,46-7,54 (m, 2H), 7,31-7,40 (t ancho, J = 7,5 Hz, 2H), 7,14-7,32 (m, 4H), 6,24 (s, 1H), 6,20 (s, 1H), 5,96-6,02 (t no resuelto, 1H), 5,63-5,79 (m, 1H), 5,50-5,55 (no resuelto t, 1H), 5,25-5,31 (t no resuelto, 1H), 4,87-5,01 (m, 2H), 2,33-2,53 (m, 2H), 2,15-2,27 (m, 2H), 0,97 (s, 18H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 149,85, 149,65, 144,23, 144,01, 137,27, 133,51, 129,08, 128,84, 128,50, 128,45, 128,33, 128,30, 126,58, 126,54, 126,18, 126,01, 124,04, 123,81, 123,55, 123,48, 121,08, 120,89, 120,31, 120,03, 119,43, 119,24, 115,71, 114,86, 108,44, 103,37, 103,18, 76,66, 58,10, 35,38, 35,36, 33,98, 31,05, 31,02, 29,46.

Síntesis de difenilmetilideno{η⁵-[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-ilideno]} [η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de circonio (I-4)

A 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto **L-1**) (34,7 g, 60,2 mmol) disuelto en Et₂O (300 ml) se añadió lentamente n-BuLi (52 ml de 2,5 M en hexanos, 130 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche y luego se añadió mediante una cánula a ZrCl₄ (14,7 g, 63,1 mmol) suspendida en una mezcla de pentano (250 ml) y Et₂O (20 ml) a 0 °C en 30 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante un día y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (200 ml) y se centrifugó. El sobrenadante fue descartado. El sólido restante se lavó por segunda vez con pentano (50 ml), luego se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La disolución se llevó a sequedad al vacío para dar un sólido rojo (33,5 g, 75,6 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,94-7,99 (m, 2H), 7,89-7,94 (m, 1H), 7,77-7,87 (m, 3H), 7,47-7,53 (m, 2H), 7,32-7,39 (dt, J = 7,2 Hz, 1,2 Hz, 2H), 7,15-7,29 (m, 4H), 6,23 (s ancho, 1H), 6,19 (s ancho, 1H), 5,94-5,98 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,62-5,76 (m, 1H), 5,50-5,54 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,24-5,29 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 4,82-4,96 (m, 2H), 2,23-2,43 (m, 2H), 1,97-2,05 (m, 2H), 1,48-1,61 (m, 2H), 0,97 (s, 18H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 149,85, 149,65, 144,27, 144,03, 137,79, 134,18, 129,11, 128,85, 128,51, 128,46, 128,34, 126,59, 126,55, 126,18, 126,03, 124,04, 123,79, 123,54, 123,47, 121,09, 120,89, 120,32, 120,06, 119,46, 119,26, 115,61, 114,44, 108,51, 103,36, 103,29, 76,69, 58,13, 35,39, 35,37, 33,78, 31,06, 31,03, 29,61, 29,33.

Síntesis de difenilmetilideno{η⁵-[3-(1,1-dimetilpent-4-enil)ciclopentadien-1-ilideno]} [η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de circonio (I-5)

Una suspensión de 1-(3-(1,1-dimetilpent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano

(compuesto **L-3**) (10,8 g, 17,9 mmol) en Et₂O (50 ml) se enfrió en hielo seco y se añadió n-BuLi (22,2 ml de 1,6 M en hexanos, 35,5 mmol) gota a gota. Después de 1 hora, se retiró el baño y la mezcla se agitó durante 48 horas a temperatura ambiente. La mezcla se añadió a ZrCl₄ (4,37 g, 18,8 mmol) suspendido en pentano (50 ml) mientras se enfriaba en hielo. La suspensión se agitó durante 65 horas a temperatura ambiente. La suspensión se concentró hasta espesarse y se añadió pentano (70 ml). La suspensión se agitó durante la noche y el líquido se decantó. El sólido se lavó por segunda vez con pentano y después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad al vacío para dar un sólido rojo (11,65 g, rendimiento del 85,2 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,93-8,02 (m, 3H), 7,80-7,91 (m, 3H), 7,52-7,60 (dt, *J* = 8,7 Hz, 1,5 Hz, 2H), 7,38-7,47 (m, 2H), 7,20-7,35 (m, 4H), 6,27 (s ancho, 2H), 6,14-6,18 (t, *J* = 3,0 Hz, 1H), 5,67-5,83 (m, 1H), 5,61-5,64 (t, *J* = 3,0 Hz, 1H), 5,48-5,52 (t, *J* = 3,0 Hz, 1H), 4,88-5,04 (m, 2H), 1,76-2,10 (m, 2H), 1,44-1,53 (m, 2H), 1,26 (s, 3H), 1,07 (s, 3H), 1,02 (s, 18H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 149,67, 149,60, 144,31, 144,13, 143,46, 138,49, 129,15, 128,89, 128,51, 128,48, 128,39, 128,33, 126,58, 126,52, 126,11, 125,97, 124,18, 124,10, 123,73, 123,36, 121,09, 120,78, 120,20, 119,75, 118,88, 114,16, 113,84, 108,10, 104,30, 100,60, 77,19, 57,65, 46,43, 36,32, 35,38, 35,36, 31,06, 31,03, 29,47, 26,99, 24,19.

15 Síntesis de difenilmetilideno[η⁵-(ciclopentadien-1-ilideno)][η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de circonio (C-1)

En atmósfera de nitrógeno, se suspendió 1-ciclopentadienil-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto **L-4**) (15,26 g, 30,0 mmol) en Et₂O seco (250 ml). Mientras se enfriaba en hielo seco, se añadió gota a gota n-BuLi (24,0 ml de 2,5 M en hexanos, 60 mmol). Después se retiró el baño y la mezcla se agitó durante 24 horas. La solución se añadió gradualmente a tetracloruro de circonio (7,38 g, 31,7 mmol) suspendido en pentano (50 ml) y se enfrió en hielo. La suspensión naranja se agitó durante 90 horas y se dejó calentar a temperatura ambiente. La suspensión resultante se centrifugó y el sólido se mezcló con cloruro de metileno seco (120 ml). La mezcla se centrifugó y la disolución se retiró y se llevó a sequedad al vacío. Se obtuvo el producto deseado (9,63 g, rendimiento del 48 %) como un sólido naranja. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,98-8,04 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7,91-7,96 (m, 2H), 7,83-7,89 (m, 2H), 7,55-7,60 (dd, *J* = 9 Hz, 1,8 Hz, 2H), 7,38-7,45 (dt, *J* = 7,5 Hz, 1,8 Hz, 2H), 7,21-7,36 (m, 4H), 6,30-6,34 (m, 4H), 5,64-5,67 (t, *J* = 2,7 Hz, 2H), 1,03 (s, 18H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 149,98, 144,00, 128,93, 128,50, 128,41, 126,64, 126,08, 124,16, 123,56, 121,12, 120,30, 119,41, 117,92, 109,92, 102,40, 77,72, 58,36, 35,40, 31,01.

30 Síntesis de dibutilmetilideno{η⁵-[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-ilideno]}[η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de circonio (C-2)

Un matraz se cargó con 5-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-5-(2,7-di-terc-butilfluorenil)nonano (compuesto **L-5**) (12,8 g, 23,8 mmol), Et₂O (200 ml), barra de agitación y se enfrió a -78 °C a medida que se añadía lentamente n-BuLi (5,3 ml de 10 M en hexanos, 53 mmol). La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche y después se añadió mediante una cánula a ZrCl₄ (5,5 g, 23,6 mmol) con agitación en pentano a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante 7 días y se evacuó a sequedad. El residuo se extrajo con pentano, se filtró y el filtrado se desechó. El sólido restante se extrajo con CH₂Cl₂, se filtró y el filtrado se evacuó a sequedad lo que proporcionó un sólido rojo (7,8 g, rendimiento del 47 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,88-7,94 (m, 2H), 7,63 (s ancho, 1H), 7,55 (s ancho, 1H), 7,47-7,53 (m, 2H), 5,87-5,90 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H), 5,58-5,73 (m, 1H), 5,46-5,49 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H), 5,23-5,27 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H), 4,80-4,92 (m, 2H), 2,55-2,75 (m, 4H), 2,20-2,40 (m, 2H), 1,90-2,00 (m, 2H), 1,40-1,80 (m, 10H), 1,15 (s, 18H), 1,00 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H), 0,97 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 150,92, 150,64, 137,78, 134,97, 123,74, 123,51, 123,48, 123,44, 123,12, 122,48, 120,96, 120,56, 118,73, 118,36, 116,13, 114,32, 112,59, 102,07, 101,93, 76,73, 48,76, 35,79, 35,76, 34,81, 34,68, 33,75, 31,49, 31,48, 29,59, 29,24, 26,35, 26,18, 24,07, 24,04, 14,81, 14,78.

Síntesis de dibutilmetilideno{η⁵-[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-ilideno]}[η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)]dicloruro de hafnio (C-3)

A 5-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-5-(2,7-di-terc-butilfluorenil)nonano (compuesto **L-5**) (14,6 g, 27,2 mmol) disuelto en Et₂O (150 ml) se añadió lentamente n-BuLi (26 ml de 2,5 M en hexanos, 65 mmol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se añadió mediante una cánula a HfCl₄ (9,2 g, 28,7 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (150 ml) y Et₂O (20 ml) a -78 °C en 15 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante dos días y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (150 ml) y se centrifugó. El sobrenadante fue descartado. El sólido restante se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad al vacío para dar un sólido amarillo (6,6 g, rendimiento del 31 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 7,88-7,91 (m, 2H), 7,64 (s ancho, 1H), 7,56 (s ancho, 1H), 7,42-7,48 (m, 2H), 5,80-5,84 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H), 5,58-5,73 (m, 1H), 5,39-5,43 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H), 5,18-5,23 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H), 4,78-4,91 (m, 2H), 2,55-2,75 (m, 4H), 2,22-2,42 (m, 2H), 1,88-1,97 (m, 2H), 1,40-1,80 (m, 10H), 1,27 (s, 18H), 0,99 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H), 0,97 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 150,63, 150,32, 137,78, 133,55, 123,42, 123,40, 123,36, 123,15, 121,99, 121,30, 119,48, 119,02, 118,30, 117,97, 115,26, 115,07, 114,30, 99,44, 99,39, 76,79, 48,73, 35,74, 35,72, 35,01, 34,89, 33,78, 31,52, 31,49, 29,53, 29,30, 26,46, 26,30, 24,09, 24,05, 14,83, 14,79.

Ejemplos 1-16

65

Rondas catalíticas con variación del metaloceno, el soporte activador y las condiciones

Los ejemplos 1-16 en la Tabla 1 ilustran las rondas de polimerización de etileno realizadas en un reactor de autoclave de acero inoxidable de un galón (3,785 litros) a diversas temperaturas, mediante el uso de dos litros de diluyente de isobutano y un cocatalizador y secuestrador de alquil aluminio. No se añadió hidrógeno ni comonomero. Las disoluciones de metaloceno (2 mg/ml) se prepararon normalmente disolviendo 30 mg del metaloceno en 15 ml de tolueno. Un procedimiento típico de polimerización es el siguiente. El compuesto de alquilaluminio, el óxido sólido tratado y la disolución de metaloceno se añadieron a través de un puerto de carga, normalmente en ese orden, mientras se ventila el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se agregaron dos litros de isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentaron a la temperatura de operación deseada (Tabla 1). El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión especificada para la longitud especificada de la operación de polimerización. El reactor se mantuvo a la temperatura de operación deseada a lo largo de la operación por un sistema de calentamiento y enfriamiento automatizado.

Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polímero granular. En todos los casos, el reactor estuvo limpio, sin indicios de incrustaciones de pared, recubrimiento u otras formas de suciedad. A continuación se retiró el polímero y se pesó (Tabla 1).

Tabla 1. Datos de polimerización para polimerizaciones realizadas en un reactor de autoclave

Ejemplo	Tipo de ejemplo	Metalloceno	Tiempo (min)	Temp (C)	Presión del reactor kPa (psi)	Soporte activador	Peso del soporte activador (mg)	R3A1 (mmol)	Peso del metalloceno (mg)	PE sólido (g)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	HI
1	De invención	I-1	60	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	294	296	911	2187	3,07
2	De invención	I-1	35	105	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,2 TIBA	3,0	203	239	730	1877	3,06
3	De invención	I-2	60	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	252	315	972	2258	3,09
4	De invención	I-2	33	105	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,2 TIBA	3,0	186	318	843	1942	2,65
5	De invención	1-3	30	80	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,25 TIBA	1,0	315	305	754	1492	2,47
6	De invención	1-3	30	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	105	0,5 TIBA	1,0	295	263	639	1223	2,43
7	De invención	1-3	30	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	104	0,5 TIBA	1,0	320	278	708	1383	2,55
8	De invención	1-4	30	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	101	0,5 TIBA	1,0	272	223	591	1221	2,65
9	De invención	1-4	30	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	108	0,5 TIBA	1,0	211	314	750	1429	2,39
10	De invención	1-5	60	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	50	0,5 TIBA	2,0	158	311	772	1575	2,48
11	De invención	1-5	30	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,25 TIBA	2,0	255	205	637	1270	3,11
12	Comparativo	C-1	60	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,25 TIBA	2,0	42	insolubles	insolubles	insolubles	N/A
13	Comparativo	C-1	60	105	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,25 TIBA	2,0	63	insolubles	insolubles	insolubles	N/A

(continuación)

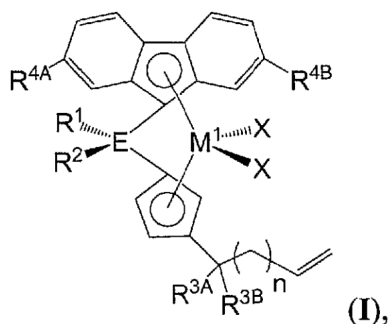
Ejemplo	Tipo de ejemplo	Metalloceno	Tiempo (min)	Temp (C)	Presión del reactor kPa (psi)	Soporte activador	Peso del soporte activador (mg)	R3A1 (mmol)	Peso del metalloceno (mg)	PE sólido (g)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	HI
14	Comparativo	C-2	16	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	50	0,5 TIBA	1,0	232	70	183	348	2,60
15	Comparativo	C-3	60	90	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	294	108	375	1068	3,49
16	Comparativo	C-3	60	100	3103 (450)	Alúmina Sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	369	97	267	640	2,75

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; 2) al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador, en donde:

5

a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



10 en donde

M¹ es circonio o hafnio;

X es, independientemente, F, Cl, Br o I;

E es C;

15 R¹ y R² son independientemente un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y

20

R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y

25

c) el al menos un activador es un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde

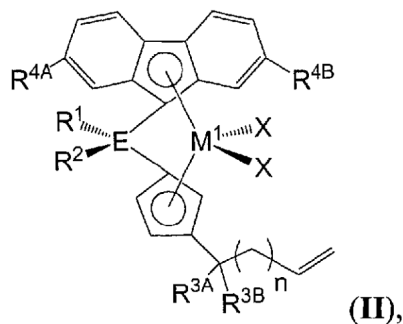
el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

30

el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

35

2. La composición catalítica de conformidad con la reivindicación 1, en donde el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



40 en donde

M¹ es circonio o hafnio;

X es F, Cl, Br o I;

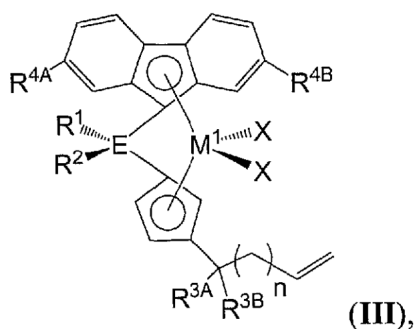
E es C;

R¹ y R² son independientemente un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, alilo, bencilo, butilo, pentilo, hexilo o trimetilsililo; n es un número entero de 1 a 6, inclusive; y

5 R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, o hidrógeno.

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



10

en donde

M¹ es circonio o hafnio;

15 X es Cl, Br o I;

E es C;

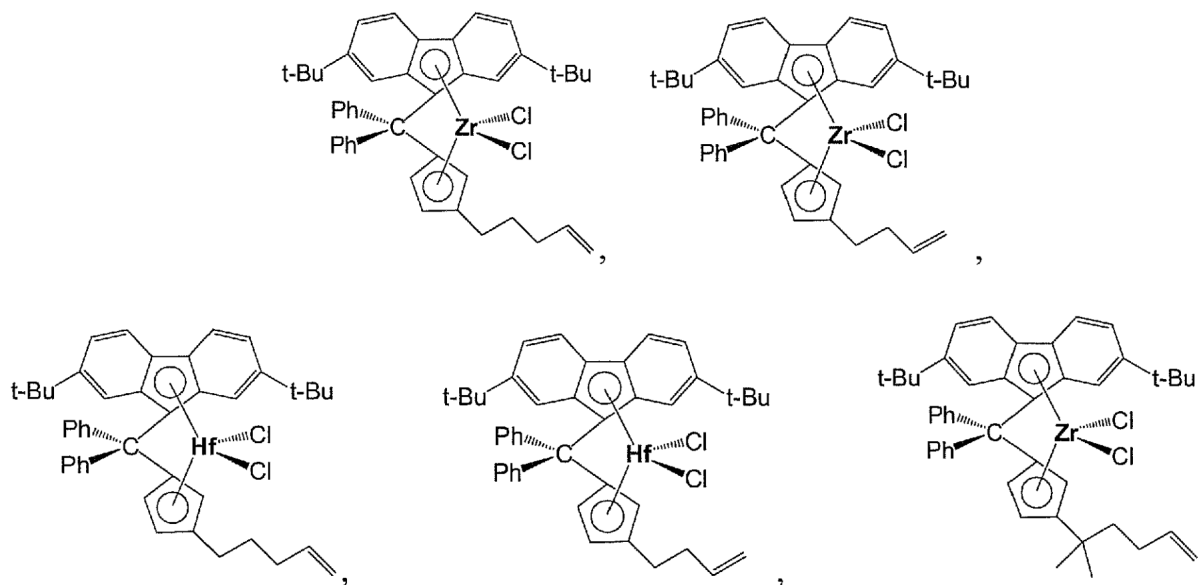
R¹ y R² son fenilo;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o metil;

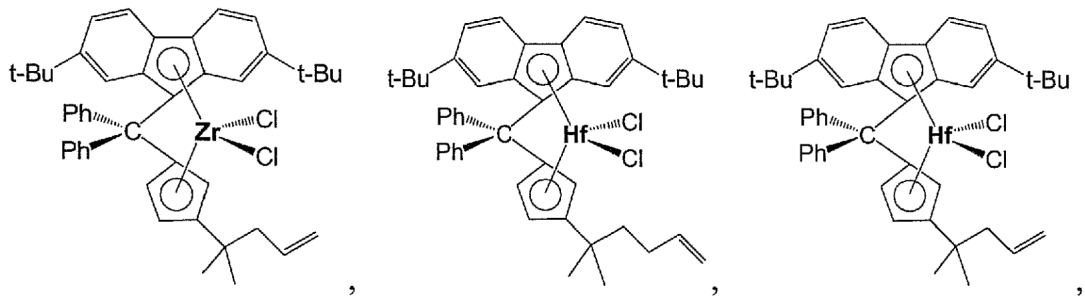
n es 1 o 2; y

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

4. La composición catalítica de conformidad con la reivindicación 1, en donde el al menos un *ansa*-metaloceno se selecciona de



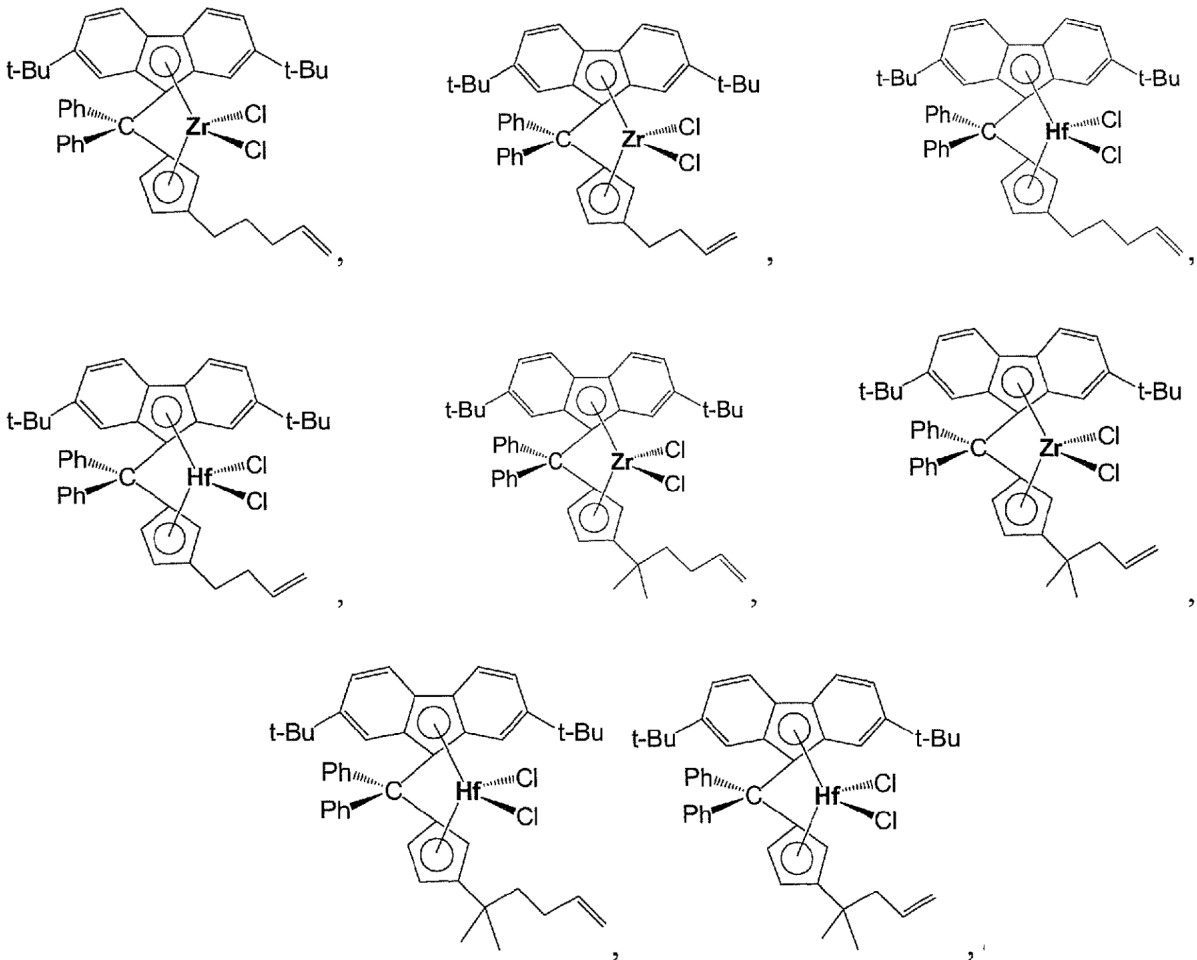
25



o cualquier combinación de los mismos.

5 5. La composición catalítica de conformidad con la reivindicación 1, en donde:

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende



10

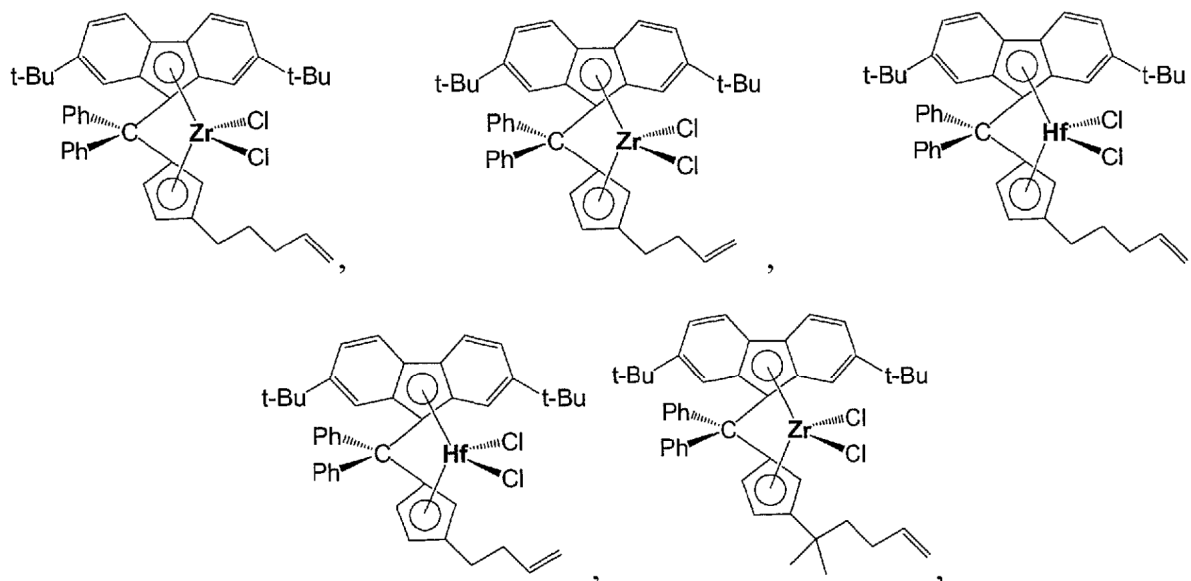
o cualquier combinación de los mismos;

b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y

15

c) el al menos un activador comprende un óxido sólido sulfatado, o en donde:

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende

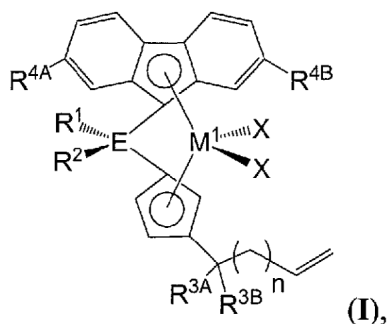


- 5 o cualquier combinación de los mismos;
 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y
 c) el al menos un activador comprende alúmina sulfatada.

10 6. Un proceso para producir una composición catalítica de polimerización que comprende poner en contacto: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; 2) al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador, en donde:

- a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:

15



en donde

- 20 M¹ es circonio o hafnio;
 X es, independientemente, F, Cl, Br o I;
 E es C;
 R¹ y R² son independientemente un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;
 R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales
 25 tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;
 n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y
 R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

- 30 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y
 c) el al menos un activador es un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde

35 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato,

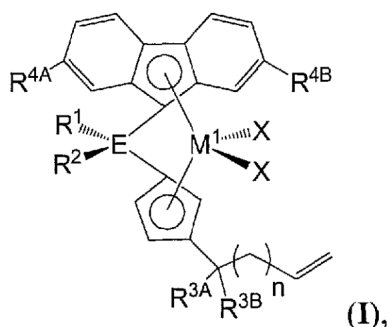
bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

5 7. Un método de polimerización de olefinas, que comprende:

poner en contacto etileno y un comonómero de α -olefina opcional con una composición catalítica en condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero;

10 en donde la composición catalítica comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; 2) al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador, en donde:

a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



15 en donde

M^1 es circonio o hafnio;

X es, independientemente, F, Cl, Br o I;

20 E es C;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

25 n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y

R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

30 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y

c) el al menos un activador es un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en donde

35 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

40 el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, alquilsulfato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

Figura 1

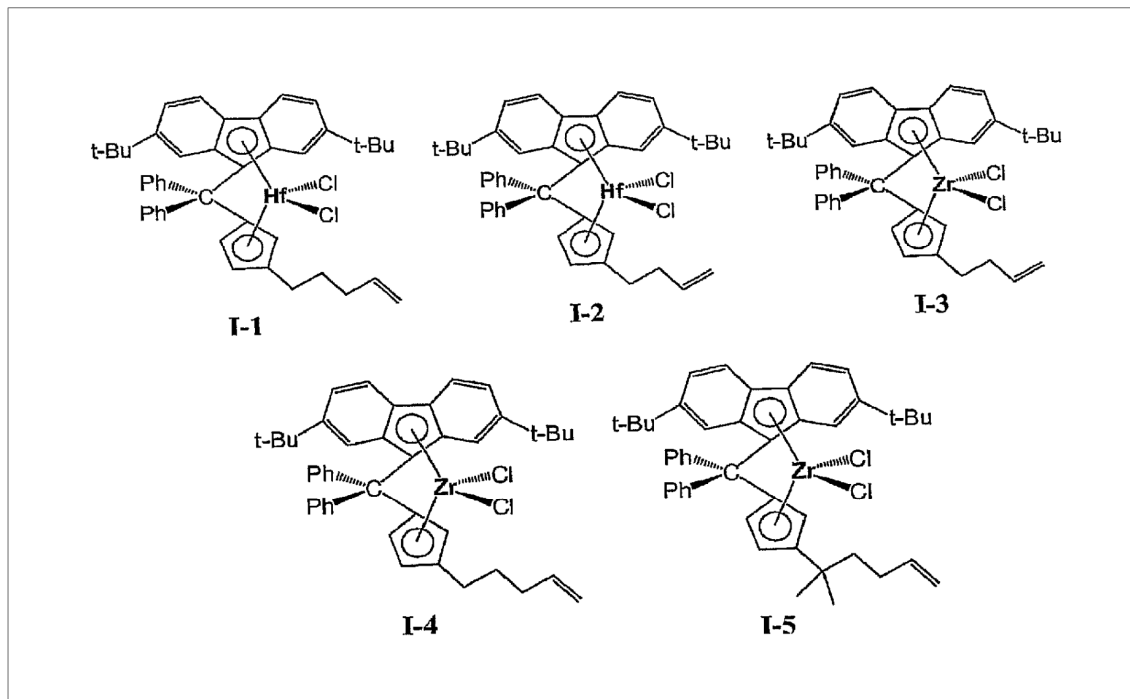


Figura 2

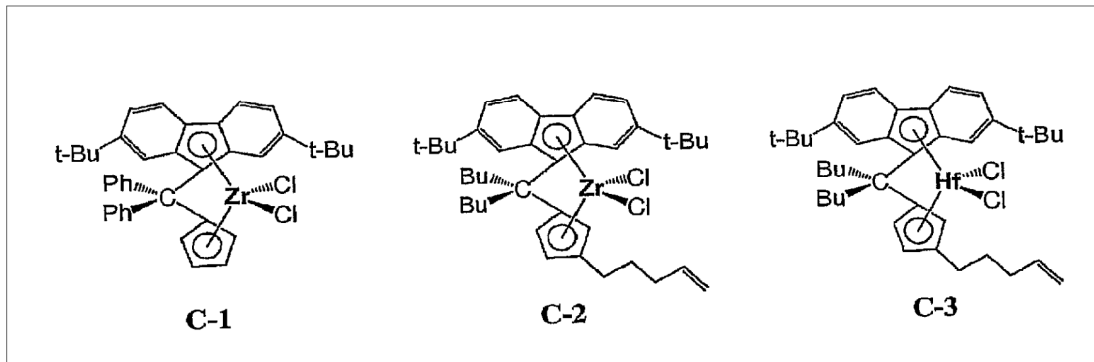


Figura 3

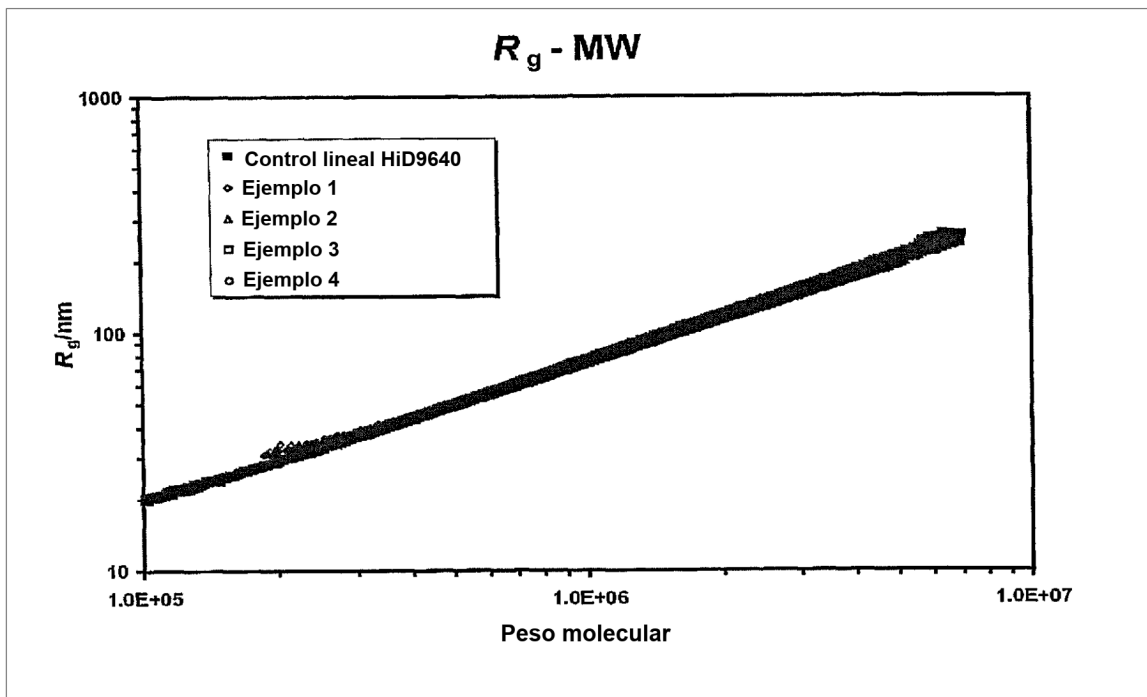


Figura 4

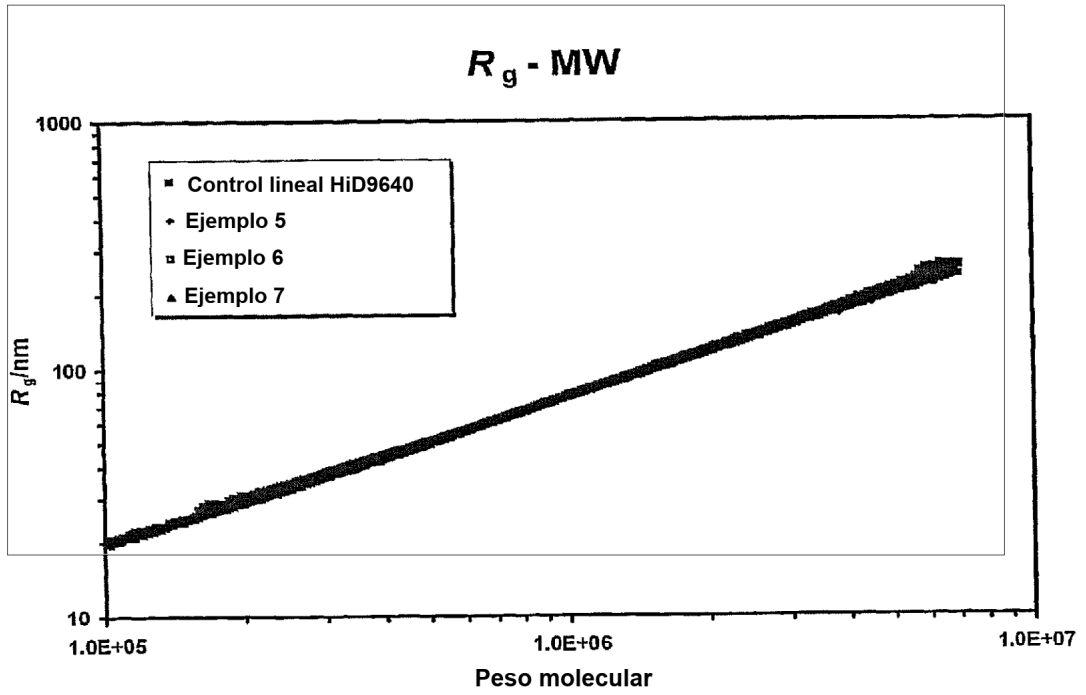


Figura 5

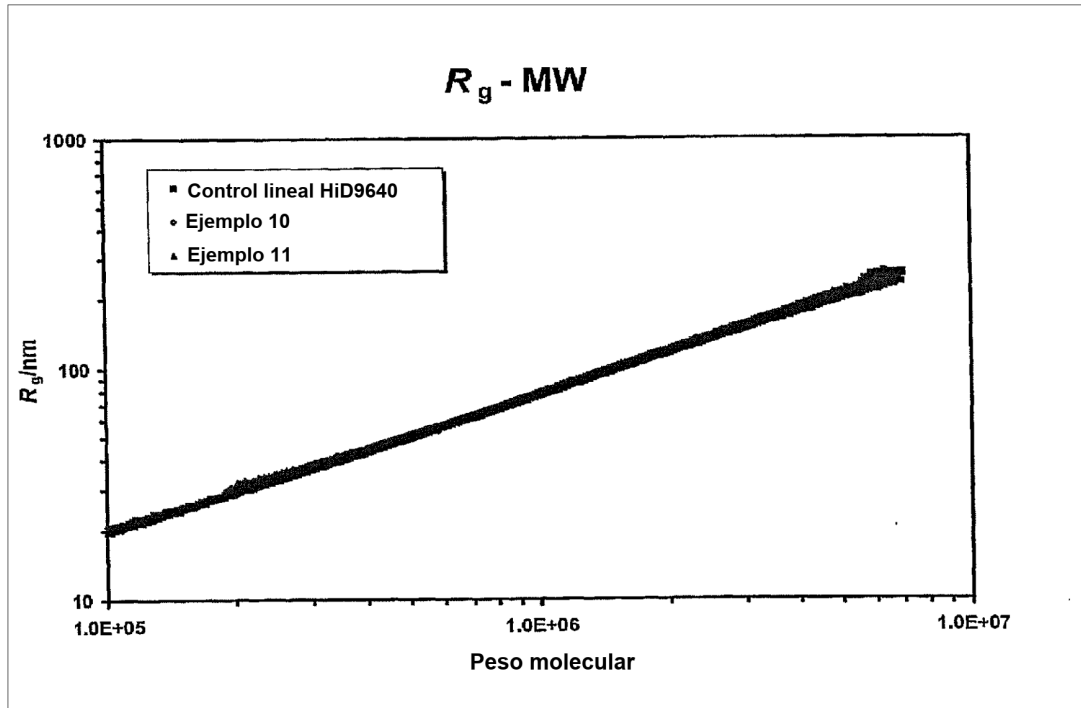


Figura 6

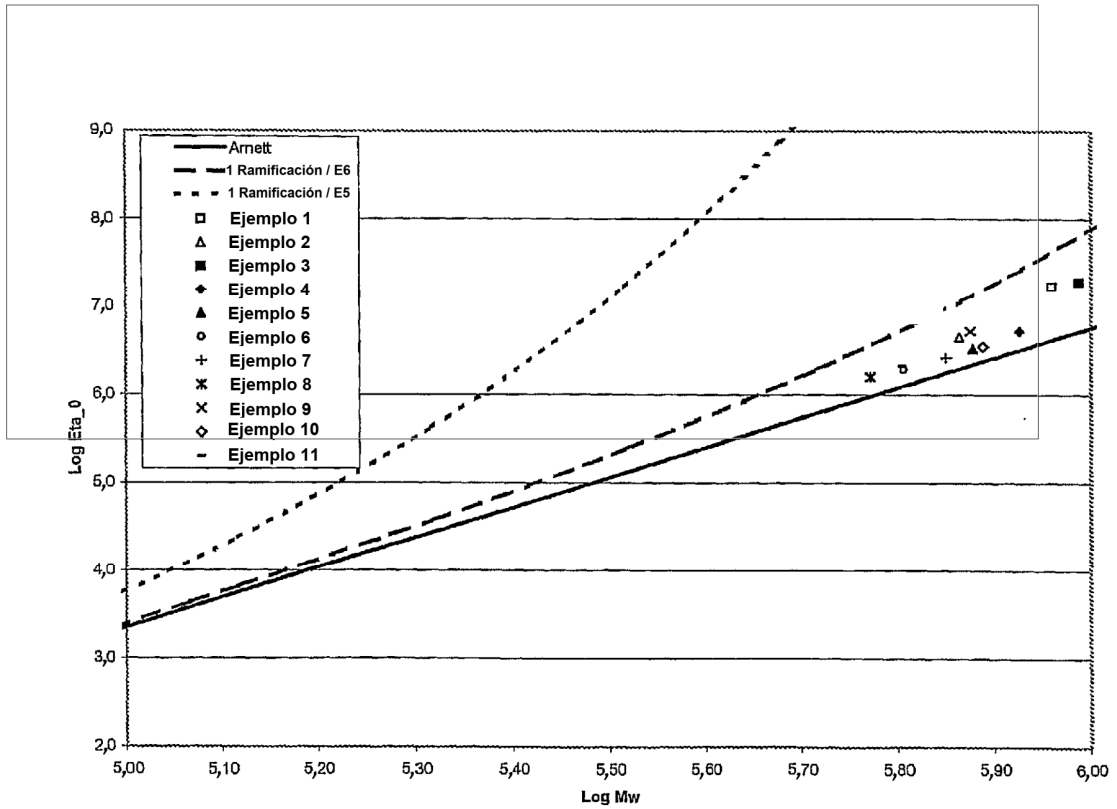


Figura 7

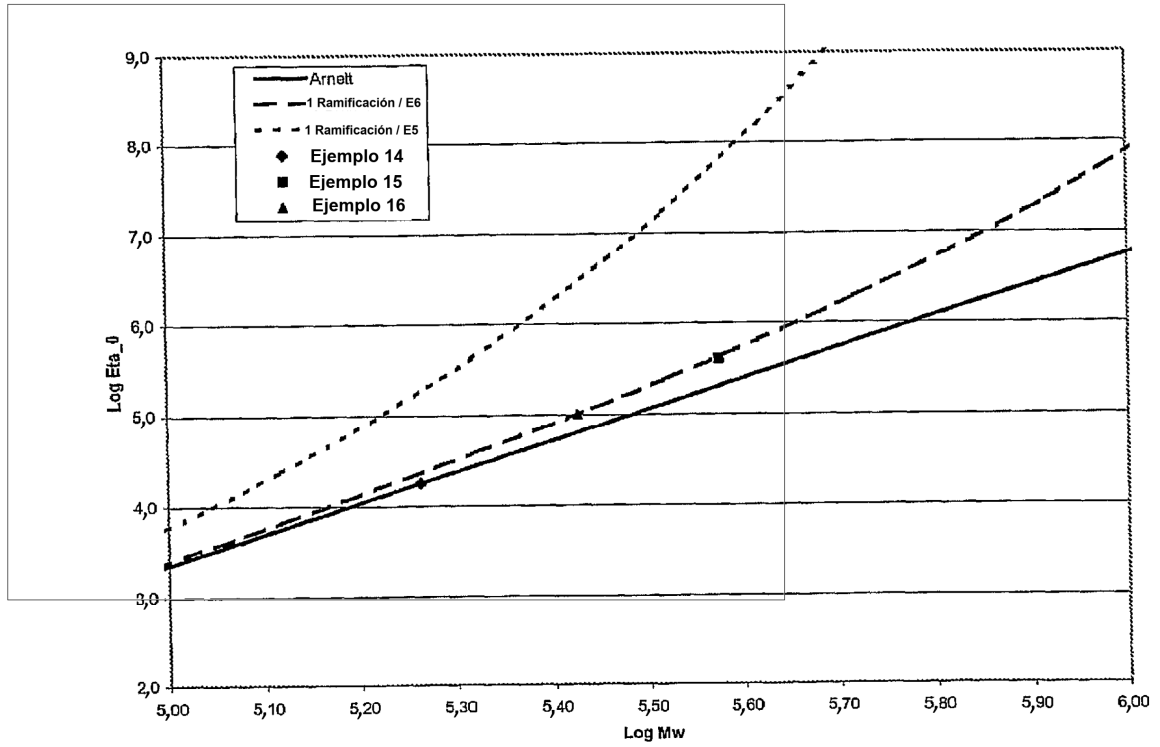


Figura 8

