

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 883**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2015** **PCT/US2015/015125**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015** **WO15123168**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015** **E 15705879 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2023** **EP 3105263**

54 Título: **Producción de productos de poliolefina**

30 Prioridad:

11.02.2014 US 201461938472 P
11.02.2014 US 201461938466 P
18.04.2014 US 201461981291 P
28.04.2014 US 201461985151 P
01.08.2014 US 201462032383 P
05.12.2014 US 201462087905 P
05.12.2014 US 201462088196 P
05.12.2014 US 201462087911 P
05.12.2014 US 201462087914 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RIX, FRANCIS C.;
LUE, CHING-TAI;
HARLAN, C. JEFF y
MCCULLOUGH, LAUGHLIN G.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 944 883 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

Producción de productos de poliolefina

5 Solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de las solicitudes de patente provisionales de Estados Unidos que tienen los siguientes números de serie: n.º de serie 61/938.466, por Ching-Tai Lue y col., presentada el 11 de febrero de 2014 (2014U002.PRV); n.º de serie 61/938.472, por Ching-Tai Lue y col., presentada el 11 de febrero de 2014 (2014U003.PRV); n.º de serie 61/981.291, por Francis C. Rix y col., presentada el 18 de abril de 2014 (2014U010.PRV); n.º de serie 61/985.151, por Francis C. Rix y col., presentada el 28 de abril de 2014 (2014U012.PRV); n.º de serie 62/032.383, por Sun-Chueh Kao y col., presentada el 1 de agosto de 2014 (2014U018.PRV); n.º de serie 62/087.905, por Francis C. Rix y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U035.PRV); n.º de serie 62/088.196, por Daniel P. Zilker, Jr. y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U036.PRV), n.º de serie 62/087.911, por Ching-Tai Lue y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U037.PRV), y n.º de serie 62/087.914, por Francis C. Rix y col., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U038.PRV).

Antecedentes

20 Los copolímeros de etileno-alfa-olefina (polietileno) se producen normalmente en un reactor de baja presión, utilizando, por ejemplo, procedimientos de polimerización en disolución, suspensión o fase gaseosa. La polimerización tiene lugar en presencia de sistemas de catalizadores tales como los que emplean, por ejemplo, un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador a base de cromo, un catalizador de metalloceno o combinaciones de los mismos.

25 Se han usado varias composiciones catalíticas que contienen catalizadores de sitio único, por ejemplo, de metalloceno, para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos con buenas velocidades de polimerización. A diferencia de las composiciones de catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales, las composiciones de catalizador de sitio único, tales como catalizadores de metalloceno, son compuestos catalíticos en donde cada molécula de catalizador contiene uno o sólo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen
30 copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Aunque hay catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más anchas, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las tasas de producción. Además, un catalizador de sitio único incorporará a menudo comonomero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular y la
35 cantidad de incorporación de comonomero se pueden usar para determinar una distribución de la composición.

La distribución de la composición de un copolímero de etileno y alfa-olefina se refiere a la distribución del comonomero, que forma ramificaciones de cadena corta, entre las moléculas que comprenden el polímero de polietileno. Cuando la cantidad de ramificaciones de cadena corta varía entre las moléculas de polietileno, se dice que la resina tiene una distribución de
40 composición "amplia". Cuando la cantidad de comonomero por 1000 carbonos es similar entre las moléculas de polietileno de diferentes longitudes de cadena, se dice que la distribución de la composición es "estrecha".

Se sabe que la distribución de la composición influye en las propiedades de los copolímeros, por ejemplo, rigidez, tenacidad, contenido extraíble, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y termosellado, entre otras
45 propiedades. La distribución de la composición de una poliolefina se puede medir fácilmente mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) o fraccionamiento por análisis de cristalización (CRYSTAF).

Se conoce generalmente en la técnica que la distribución de la composición de una poliolefina está dictada en gran medida por el tipo de catalizador usado y es típicamente invariable para un sistema de catalizador dado. Los catalizadores Ziegler-Natta y los catalizadores a base de cromo producen resinas con distribuciones de composición amplia (BCD), mientras que los catalizadores de metalloceno producen normalmente resinas con distribuciones de
50 composición estrechas (NCD).

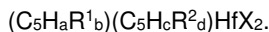
Las resinas que tienen una amplia distribución de la composición ortogonal (BOCD) en la que el comonomero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular puede conducir a propiedades físicas mejoradas, por ejemplo, propiedades de tenacidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Debido a las propiedades físicas mejoradas de las resinas con distribuciones ortogonales de la composición necesarias para productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas controladas para formar copolímeros de
60 polietileno que tengan una amplia distribución ortogonal de la composición.

El documento US 2012/010375 describe catalizadores para producir poliolefinas de distribución de peso molecular amplia en ausencia de hidrógeno añadido.

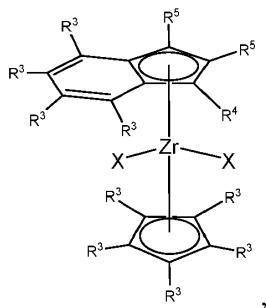
65 El documento US 2003/008980 describe composiciones catalíticas de polimerización y métodos para introducir las composiciones catalíticas en un reactor de polimerización.

Resumen

Una realización ilustrativa descrita en el presente documento proporciona un método para polimerizar olefinas para producir un polímero de poliolefina con una distribución de composición multimodal, que incluye poner en contacto etileno y un comonómero con un sistema catalítico. El sistema de catalizador incluye un primer compuesto catalítico y un segundo compuesto catalítico que están soportados conjuntamente para formar un sistema de catalizador comúnmente soportado. El primer compuesto catalítico incluye un compuesto con la siguiente fórmula:



En esta fórmula, cada R^1 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R^2 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; a y c son ≥ 3 ; $a+b = c+d = 5$; al menos un R^1 y al menos un R^2 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos R^1 adyacentes y grupos R^2 pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R^1 o R^2 . El segundo compuesto catalítico incluye la siguiente fórmula:

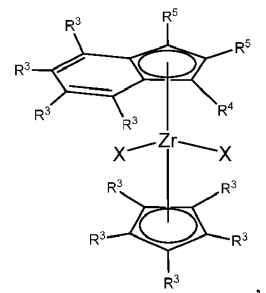


En esta fórmula, cada R^3 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; R^4 es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R^5 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; donde R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes; donde los grupos R^3 , R^4 o R^5 pueden estar unidos con grupos R^3 , R^4 o R^5 en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es ≥ 3 ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo.

Otra realización proporciona una composición de catalizador que incluye un primer compuesto catalítico y un segundo compuesto catalítico que están soportados conjuntamente formando un sistema de catalizador comúnmente soportado. El primer compuesto catalítico incluye un compuesto con la siguiente fórmula:



En esta fórmula, cada R^1 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R^2 es independientemente un H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; a y c son ≥ 3 ; $a+b = c+d = 5$; al menos un R^1 y al menos un R^2 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos R^1 adyacentes y grupos R^2 pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R^1 o R^2 . El segundo compuesto catalítico incluye al menos una de las siguientes fórmulas:



En esta fórmula, cada R^3 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; R^4 es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R^5 es

independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; donde R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes; donde los grupos R^3 , R^4 o R^5 pueden estar unidos con grupos R^3 , R^4 o R^5 en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es ≥ 3 ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o grupo heteroátomo. X puede ser un radical divalente que se une a un R^3 , R^4 o R^5 sustituyente.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un sistema de reactores en fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como un catalizador de ajuste.

La Figura 2 es un gráfico de una serie de polímeros que se prepararon para probar las capacidades relativas de una serie de catalizadores de metalloceno para preparar una resina que tiene aproximadamente un índice de fusión (MI) de 1 y una densidad (D) de aproximadamente 0,92.

La Figura 3 es un gráfico de la serie de polímeros de la Figura 2, que muestra la relación de índice de fusión (MIR) de la serie de polímeros fabricados por diferentes catalizadores de metalloceno (MCN).

La Figura 4 es un diagrama de flujo de un método para preparar un catalizador de polimerización soportado conjuntamente.

Descripción detallada

Se ha descubierto que cuando un soporte se impregna con múltiples catalizadores, pueden lograrse nuevos materiales poliméricos con un equilibrio mejorado de rigidez, tenacidad y procesabilidad, por ejemplo, controlando las cantidades y tipos de catalizadores presentes en el soporte. Como se describe en las realizaciones en el presente documento, una selección apropiada de los catalizadores y las relaciones puede usarse para ajustar la distribución de peso molecular (MWD), la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) y la distribución de ramificaciones de cadena larga (LCBD) del polímero, por ejemplo, para proporcionar un polímero con una distribución ancha ortogonal de la composición (BOCD). Las MWD, SCBD y LCBD se controlarían combinando catalizadores con el peso molecular promedio en peso (Mw) apropiado, la incorporación de comonómeros y la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en las condiciones de la polimerización.

El empleo de múltiples precatalizadores que están cosoportados en un único soporte mezclado con un activador, tal como un metilaluminoxano de sílice (SMAO), puede proporcionar una ventaja de coste fabricando el producto en un reactor en lugar de en múltiples reactores. Además, el uso de un único soporte también garantiza el mezclado íntimo de los polímeros y ofrece una operatividad mejorada en relación con la preparación de una mezcla de polímeros de diferentes Mw y densidad independientemente de múltiples catalizadores en un único reactor. Tal como se usa en el presente documento, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador.

Como ejemplo, para aplicaciones de película de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), sería deseable preparar un copolímero de etileno y hexeno con un peso molecular de entre aproximadamente 90 kg/mol y 110 kg/mol, o aproximadamente 100 kg/mol y una densidad media de entre aproximadamente 0,9 y 0,925, o aproximadamente 0,918. La MWD típica para resinas de metalloceno lineales es 2,5 - 3,5. Los estudios de mezcla indican que sería deseable ampliar esta distribución empleando dos catalizadores que proporcionen cada uno pesos moleculares medios diferentes. La razón del Mw para el componente de bajo peso molecular y el componente de alto peso molecular estaría entre 1:1 y 1:10, o aproximadamente 1:2 y 1:5.

La densidad de un copolímero de polietileno proporciona una indicación de la incorporación de comonómeros en un polímero, indicando densidades más bajas una mayor incorporación. La diferencia en las densidades del componente de bajo peso molecular (LMW) y el componente de alto peso molecular (HMW) sería preferiblemente mayor de aproximadamente 0,02, o mayor de aproximadamente 0,04, teniendo el componente de HMW una densidad más baja que el componente de LMW. Para dos resinas con un Mw de 25 kg/mol y 125 kg/mol, la diferencia de densidad requiere aproximadamente una diferencia de aproximadamente 1,5:1 o preferiblemente aproximadamente 2:1, o más preferiblemente aproximadamente 3:1 o más preferiblemente una diferencia de 4:1 o incluso mayor que 4:1 en la capacidad de incorporación del comonómero. También es deseable minimizar el nivel de ramificación de cadena larga (LCB) en el polímero ya que proporciona una orientación fuerte a la fabricación de películas que desequilibra el desgarro MD/TD y reduce la tenacidad.

Estos factores pueden ajustarse controlando la MWD y la SCBD, que, a su vez, pueden ajustarse cambiando la cantidad relativa de los dos precatalizadores en el soporte. Esto puede ajustarse durante la formación de los precatalizadores, por ejemplo, soportando dos catalizadores en un único soporte. En algunas realizaciones, las cantidades relativas de los precatalizadores pueden ajustarse añadiendo uno de los componentes a una mezcla de catalizadores en ruta al reactor en un procedimiento denominado "ajuste". La retroalimentación de los datos de propiedad de polímero puede usarse para controlar la cantidad de adición de catalizador. Se conocen los metallocenos (MCN) para ajustar bien con otros catalizadores.

Además, se puede preparar una variedad de resinas con diferentes MWD, SCBD y LCBD a partir de un número limitado de catalizadores. Para realizar esta función, los precatalizadores deberían ajustarse bien sobre soportes

activadores. Dos parámetros que benefician esto son la solubilidad en los disolventes de alcano y el soporte rápido en la suspensión de catalizador en ruta al reactor. Esto favorece el uso de los MCN para lograr MWD, SCBD y LCBD controladas. En el presente documento se describen las técnicas para seleccionar catalizadores que pueden usarse para generar composiciones de peso molecular objetivo, que incluyen sistemas poliméricos de BOCD.

Pueden usarse diversos componentes y sistemas de catalizadores para generar los polímeros y las composiciones de peso molecular descritos. Estas se analizan en las secciones a continuación. La primera sección analiza los compuestos catalíticos que se pueden usar en las realizaciones. La segunda sección analiza la generación de suspensiones de catalizadores que pueden usarse para implementar las técnicas descritas. La tercera sección analiza los soportes de catalizador que se pueden usar. La cuarta sección analiza los activadores de catalizadores que pueden usarse. La quinta sección analiza las disoluciones de componentes catalizadores que pueden usarse para añadir catalizadores adicionales en sistemas de ajuste. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden usar agentes de control estático o de continuidad, que se analizan en la sexta sección. Un reactor de polimerización en fase gaseosa con un sistema de alimentación de ajuste se analiza en la séptima sección. El uso de la composición de catalizador para controlar las propiedades del producto se analiza en una octava sección y un proceso de polimerización ilustrativo se analiza en una novena sección. Los ejemplos de la aplicación de los procedimientos examinados se incorporan en una sección décima.

Compuestos catalíticos

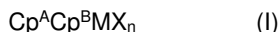
Compuestos catalíticos de metalloceno

Los compuestos catalíticos de metalloceno pueden incluir compuestos de “medio sándwich” y/o “sándwich completo” que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al al menos un átomo de metal. Como se utiliza en la presente memoria, toda la referencia a la tabla periódica de los elementos y grupos de la misma es la NEW NOTATION publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma anterior de la IUPAC señalada con números romanos (que también aparecen en el mismo), o salvo que se indique lo contrario.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillos, al menos una parte del cual incluye sistemas unidos en π , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El(Los) anillo(s) o sistema(s) de anillo típicamente incluyen átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de los Grupos 13 a 16 y, en una realización ilustrativa particular, los átomos que forman los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio, y combinaciones de los mismos, donde el carbono constituye al menos el 50 % de los miembros del anillo. En una realización ejemplar más particular, el (los) ligando(s) Cp se selecciona(n) del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Los ejemplos no limitativos adicionales de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o “H₄ Ind”), versiones sustituidas de los mismos (como se discute y describe con más detalle a continuación), y versiones heterocíclicas de los mismos.

El átomo de metal “M” del compuesto catalítico de metalloceno puede seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos en una realización ilustrativa; y seleccionado del grupo que consiste en átomos de los grupos 3 a 10 en una realización a modo de ejemplo más particular, y seleccionado del grupo que consiste en Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, y Ni en una realización a modo de ejemplo aún más particular; y seleccionado del grupo que consiste en átomos de los grupos 4, 5 y 6 en una realización ejemplar aún más particular, y átomos de Ti, Zr, Hf en una realización ejemplar aún más particular y Hf en una realización ejemplar aún más particular. El estado de oxidación del átomo de metal “M” puede variar de 0 a +7 en una realización ilustrativa; y en una realización ilustrativa más particular, puede ser +1, +2, +3, +4, o +5; y en una realización ejemplar aún más particular puede ser +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo de metal “M” son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, salvo que se indique lo contrario. El ligando Cp forma al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el “compuesto catalítico de metalloceno”. Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico porque no son altamente susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

El uno o más compuestos catalíticos de metalloceno pueden representarse mediante la fórmula (I):



en la que M es como se ha descrito anteriormente; cada X se une químicamente a M; cada grupo Cp se une químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y 1 o 2 en una realización ilustrativa particular.

Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales al ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener

heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por un grupo R. En al menos una realización específica, Cp^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de fórmula (I) puede estar no sustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R tal como se usa en la estructura (I), así como sustituyentes de anillo en las estructuras Va-d, analizados y descritos a continuación, incluyen grupos seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxilos, ariloxilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbomoiolos, alquil- y dialquil-carbomoiolos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes R de alquilo asociados con las fórmulas (I) a (Va-d) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares.

Como se usa en el presente documento, y en las reivindicaciones, sustituyentes, o grupos, hidrocarbilo están constituidos por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, siendo el resto hidrógeno. Los ejemplos no limitantes de sustituyentes hidrocarbilo incluyen lineales o ramificados o cíclicos: radicales alquilo; radicales alqueno; los radicales alquino; radicales cicloalquilo; radicales arilo; radicales alqueno, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitantes incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo; sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo (por ejemplo, but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares), grupos bencilo o fenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares.

Como se usa en el presente documento, y en las reivindicaciones, los sustituyentes, o grupos, hidrocarbilo sustituidos están constituidos por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, siendo el resto átomos de hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño u otros sistemas de átomos tolerantes a los sistemas de polimerización de olefinas. Los sustituyentes de hidrocarbilo sustituidos son radicales basados en carbono. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son el radical trifluorometilo, radicales trimetilsilanometilo (Me_3SiCH_2).

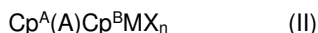
Como se usa en el presente documento, y en las reivindicaciones, sustituyentes, o grupos, de heteroátomos son radicales flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño. Pueden ser el átomo de heteroátomo por sí mismo. Además, los sustituyentes de heteroátomos incluyen radicales organometaloides. Los ejemplos no limitantes de sustituyentes heteroátomos incluyen radicales cloro, radicales fluoro, radicales metoxi, radicales difenil amino, tioalquilos, tioalquenos, radicales trimetilsililo, radicales dimetil aluminio, radicales alcóxidihidrocarbilsililo, radicales silóxidihidrocarbilsililo, tris(perfluorofenil)boro y similares.

Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, radicales fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarburo, incluyendo tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos, incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16, incluyendo metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero no se limitan a, olefinas tales como sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo, y similares. En una realización ilustrativa, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización ilustrativa particular) se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada X en la fórmula (I) anterior y para las fórmulas/estructuras (II) a (Va-d) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, en una realización ejemplar; los iones de halógeno, los hidruros, los alquilos C_1 a C_{12} , los alquenos C_2 a C_{12} , los arilos C_6 a C_{12} , los alquilarilos C_7 a C_{20} , los alcoxilos C_1 a C_{12} , los ariloxilos C_6 a C_{16} , los alquilariloxilos C_7 a C_8 , los fluoroalquilos C_1 a C_{12} , los fluoroarilos C_6 a C_{12} y los hidrocarburos que contienen heteroátomos C_1 a C_{12} y sus derivados sustituidos, en una realización ilustrativa más particular; hidruro, iones halógeno, alquilos C_1 a C_6 , alquenos C_2 a C_6 , alquilarilos C_7 a C_{18} , alcoxilos C_1 a C_6 , ariloxilos C_6 a C_{14} , alquilariloxilos C_7 a C_{16} , alquilcarboxilos C_1 a C_6 producen un nuevo catalizador de polimerización tes, alquilcarboxilatos fluorados C_1 a C_6 , arilcarboxilatos C_6 a C_{12} , alquilarilcarboxilatos C_7 a C_{18} , fluoroalquilos C_1 a C_6 , fluoroalquenos C_2 a C_6 y fluoroalquilarilos C_7 a C_{18} en una realización ilustrativa aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilato, fluorometilos y fluoroenilos, en una realización ejemplar aún más particular; alquilos C_1 a C_{12} , alquenos C_2 a C_{12} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_7 a C_{20} , alquilos C_1 a C_{12} sustituidos, arilos C_6 a C_{12} sustituidos, alquilarilos C_7 a C_{20} sustituidos y alquilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, arilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos y alquilarilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, en una realización ilustrativa aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C_1 a C_6 , alquenos C_2 a C_6 , alquilarilos C_7 a C_{18} , alquilos C_1 a C_6 halogenados, alquenos C_2 a C_6 halogenados, y alquilarilos C_7 a C_{18} halogenados, en una realización ilustrativa aún más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos), en una realización ejemplar aún más particular; y fluoruro, en una realización ejemplar aún más particular.

Otros ejemplos no limitativos de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales de hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales de hidrocarburos fluorados (por ejemplo, $-C_6F_5$ (pentafluorofenilo)), carboxilatos de alquilo fluorados (por ejemplo, $CF_3C(O)O^-$), hidruros, iones halógeno y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como radicales de ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametilmetileno, pentametileno, metilideno, metiloxilo, etiloxilo, propoxilo, fenoxilo, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfuro y similares. En una realización ejemplar, dos o más X forman una parte de un anillo o sistema de anillos condensados. En al menos una realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos C_1 a C_{10} , y alquilenos C_2 a C_{12} , carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

El compuesto catalítico de metaloceno incluye los de fórmula (I) donde Cp^A y Cp^B están unidos con puente entre sí por al menos un grupo puente (A), de manera que la estructura se representa mediante la fórmula (II):



Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos con puente". Los elementos Cp^A , Cp^B , M, X y n en la estructura (II) son como se han definido anteriormente para la fórmula (I); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) se une químicamente a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos hidrocarburo divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero sin limitarse a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C_1 a C_{12} sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) también puede incluir grupos R sustituyentes como se definió anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) puede representarse mediante alquilenos C_1 a C_6 , alquilenos C_1 a C_6 sustituidos, oxígeno, azufre, $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $=Si(R')_2Si(R')_2=$, $R'_2Ge=$, y $R'P=$, donde "=" representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos una realización específica, el compuesto catalítico de metaloceno puenteado de fórmula (II) incluye dos o más grupos puente (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo puente divalente unido tanto a Cp^A como a Cp^B seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos C_1 a C_{20} divalentes e hidrocarbonilos C_1 a C_{20} que contienen heteroátomo, donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomo incluyen de uno a tres heteroátomos.

El grupo puente (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes donde el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o uno de C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo. El grupo puente (A) también puede incluir grupos $-Si(hidrocarbilo)_2O-(hidrocarbilo)_2Si-Si(hidrocarbilo \text{ sustituido})_2O-(hidrocarbilo \text{ sustituido})_2Si-$ y similares tales como $-SiMe_2O-SiMe_2-$ y $-SiPh_2O-SiPh_2-$.

El grupo puente (A) también puede ser cíclico, teniendo, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en una realización ejemplar más particular, el grupo puente (A) puede tener de 5 a 7 miembros del anillo. Los miembros de anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, y, en una realización particular, pueden seleccionarse de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como, o como parte de, el resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más realizaciones, uno o dos átomos de carbono pueden reemplazarse por al menos uno de Si y Ge. La disposición de unión entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis-, trans- o una combinación de las mismas.

Los grupos puente (A) cíclicos pueden ser saturados o insaturados y/o pueden llevar uno o más sustituyentes y/o pueden fusionarse a una o más de otras estructuras de anillo. Si está presente, el uno o más sustituyente(s) puede(n) estar, en al menos una realización específica, seleccionado(s) del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl). Los uno o más grupos Cp a los que pueden fusionarse opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en aquellos que tienen 4 a 10, más particularmente 5, 6, o 7 miembros de anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en una realización ejemplar particular) tal como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden fusionarse, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente fusionadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno. Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) pueden ser diferentes entre sí. Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) pueden ser iguales. El compuesto catalítico de metaloceno puede incluir compuestos de metaloceno monoligando con puente (por ejemplo, componentes de catalizadores de monociclopentadienilo).

Se contempla que los componentes catalizadores de metaloceno analizados y descritos anteriormente incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), y, en una realización ejemplar, puede ser un enantiómero puro. Como se usa en la presente descripción, un único compuesto catalítico de metaloceno sustituido

asimétricamente, puenteado, que tiene un isómero racémico y/o meso, no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes catalizadores de metaloceno puenteados diferentes.

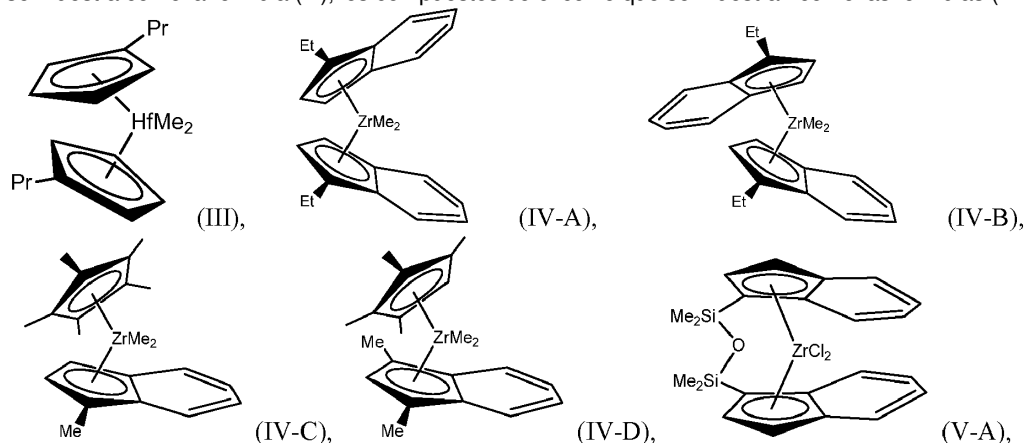
Como se indicó anteriormente, la cantidad del componente de metal de transición del uno o más compuestos catalíticos de metaloceno en el sistema catalítico puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 0,01 % en peso, aproximadamente 0,2 % en peso, aproximadamente 3 % en peso, %, aproximadamente 0,5 % en peso, o aproximadamente 0,7 % en peso hasta un máximo de aproximadamente 1 % en peso, aproximadamente 2 % en peso, aproximadamente 2,5 % en peso, aproximadamente 3 % en peso, aproximadamente 3,5 % en peso, o aproximadamente 4 % en peso, basado en el peso total del sistema catalítico.

El "compuesto catalítico de metaloceno" puede incluir cualquier combinación de cualquier "realización" analizada y descrita en el presente documento. Por ejemplo, el compuesto catalítico de metaloceno puede incluir, pero no se limita a, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio (CH₃)₂, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio F₂, bis(n-propilciclopentadienil)hafnio Cl₂ o bis(n-butil, metil ciclopentadienil)zirconio Cl₂ o cualquier combinación de los mismos.

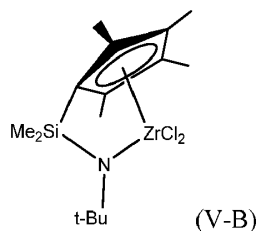
Otros compuestos catalíticos de metaloceno que pueden usarse son catalizadores de geometría restringida soportados (sCGC) que incluyen (a) un complejo iónico, (b) un compuesto de metal de transición, (c) un compuesto organometálico y (d) un material de soporte. En algunas realizaciones, el catalizador de sCGC puede incluir un ion borato. El anión borato está representado por la fórmula BQ_{4-z'}(G_q(T-H)_r)_z]^{d-}, donde: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo y radicales hidrocarbilo sustituidos; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarbonado polivalente que tiene r+1 valencias unidas a grupos M' y r (T--H); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T--H) es un radical en donde T incluye O, S, NR o PR, el átomo de O, S, N o P del cual está unido a un átomo de hidrógeno H, en donde R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. Alternativamente, el ion borato puede estar representado por la fórmula [BQ_{4-z'}(G_q(T--M^oR^C_{x-1}X^a)_r)_z]^{d-}, donde: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo y radicales hidrocarbilo sustituidos; z' es un número entero en un intervalo de 1 a 4; G es un radical hidrocarbonado polivalente que tiene r+1 valencias unidas a grupos B y r (T--M^oR^C_{x-1}X^a); q es un número entero, 0 o 1; el grupo (T--M^oR^C_{x-1}X^a) es un radical donde T incluye O, S, NR o PR, el átomo de O, S, N o P del cual está unido a M^o, donde R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno; M^o es un metal o metaloide seleccionado de los Grupos 1-14 de la tabla periódica de los elementos, R^C independientemente de cada aparición es hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo o hidrocarbilsililhidrocarbilo; X^a es un grupo no interferente que tiene de 1 a 100 átomos distintos de hidrógeno que es hidrocarbilo sustituido con halógeno, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbamilamino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbamilamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo o haluro; x es un número entero distinto de cero que puede variar entre 1 y un número entero igual a la valencia de M^o; y es cero o un número entero distinto de cero que puede variar entre 1 y un número entero igual a 1 menor que la valencia de M^o; y x+y es igual a la valencia de M^o; r es un número entero de 1 a 3; y d es 1. En algunas realizaciones, el ion borato puede ser de las fórmulas descritas anteriormente donde z' es 1 o 2, q es 1, y r es 1.

El sistema catalítico puede incluir otros catalizadores de sitio único tales como catalizadores que contienen el Grupo 15. El sistema catalítico puede incluir uno o más segundos catalizadores además del compuesto catalítico de sitio único tal como catalizadores basados en cromo, catalizadores Ziegler-Natta, uno o más catalizadores de sitio único adicionales tales como metalocenos o catalizadores que contienen el Grupo 15, catalizadores bimetálicos y catalizadores mixtos. El sistema catalítico también puede incluir AlCl₃, cobalto, hierro, paladio o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos de estructuras de compuestos de MCN que pueden usarse en las realizaciones incluyen el compuesto de hafnio que se muestra como la fórmula (III), los compuestos de circonio que se muestran como las fórmulas (IV-C y IV-D):



o



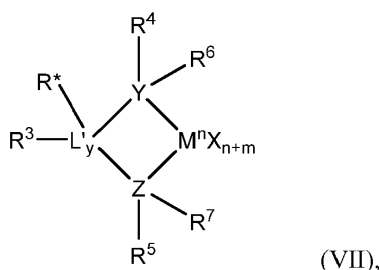
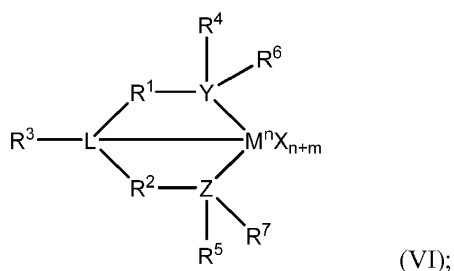
Aunque estos compuestos se muestran con grupos metilo y cloro unidos al metal central, se puede entender que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador involucrado. Por ejemplo, cada uno de estos sustituyentes puede ser independientemente un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl), un grupo fluoro (F) o cualquier número de otros grupos, incluyendo grupos orgánicos o grupos heteroátomo. Además, estos sustituyentes cambiarán durante la reacción, ya que un precatalizador se convierte en el catalizador activo para la reacción. Además, cualquier número de otros sustituyentes puede usarse en las estructuras de anillo, incluyendo cualquiera de los sustituyentes descritos anteriormente con respecto a las fórmulas (I) y (II).

Compuestos catalíticos que contienen Metal y átomo del Grupo 15

El sistema catalítico puede incluir uno o más compuestos catalíticos que contienen metal del Grupo 15, tales como $[(2,3,4,5,6 \text{ Me}_5\text{C}_6\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBn}_2$, donde Bn es un grupo bencilo. El compuesto que contiene metal del grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal del grupo 3 a 14, un átomo de metal del grupo 3 a 7, o un átomo de metal del grupo 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metal del Grupo 15 incluye un átomo de metal del Grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomo(s), silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo(s), y donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y puede estar opcionalmente unido a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo(s).

Los compuestos de metal que contienen el Grupo 15 pueden describirse más particularmente con las fórmulas (VI) o (VII):

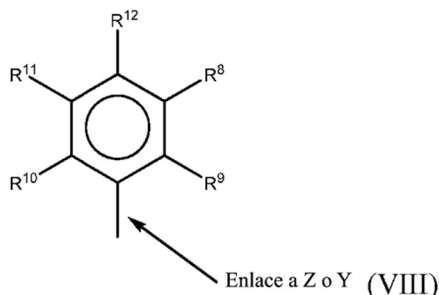


en la que M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del Grupo 13 o 14 del grupo principal, un metal del Grupo 4, 5 o 6. En muchas realizaciones, M es un metal del Grupo 4, tal como zirconio, titanio o hafnio. Cada X es independientemente un grupo saliente, tal como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0, el grupo L' está ausente). El término "n" es el estado de oxidación de M. En diversas realizaciones, n es +3, +4 o +5. En muchas realizaciones, n es +4. El término "m" representa la carga formal del ligando YZL o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas realizaciones. En muchas realizaciones, m es -2. L es un elemento del Grupo 15 o 16, tal como nitrógeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que

contiene un átomo del Grupo 14, tal como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Y es nitrógeno. Z es un elemento del Grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Z es nitrógeno. R¹ y R² son, independientemente, un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R¹ y R² son un grupo alquilo, arilo o aralquilo C₂ a C₂₀, tal como un grupo alquilo C₂ a C₂₀ lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarburo C₂ a C₆. R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí. R³ puede estar ausente o puede ser un grupo hidrocarburo, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo(s). En muchas realizaciones, R³ está ausente o es un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, a menudo de hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁴ y R⁵ tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo arilo C₁ a C₂₀ o un grupo aralquilo C₁ a C₂₀, o un grupo que contiene heteroátomo(s). R⁴ y R⁵ se pueden interconectar entre sí. R⁶ y R⁷ son independientemente, ausentes, hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarburo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁶ y R⁷ están ausentes. R⁷ puede estar ausente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo(s).

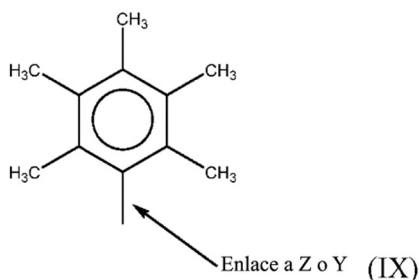
Por “carga formal del ligando YZL o YZL”, se entiende la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X. Por “R¹ y R² también pueden estar interconectados” se entiende que R¹ y R² pueden unirse directamente entre sí o pueden unirse entre sí a través de otros grupos. Por “R⁴ y R⁵ también pueden estar interconectados” se entiende que R⁴ y R⁵ se pueden unir directamente entre sí o se pueden unir entre sí a través de otros grupos. Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales, ramificados, radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoilo, radicales ariloilo, radicales alquilo, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloalcoxycarbonilo, radicales carbomoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloilo, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

En una o más realizaciones, R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (VIII).



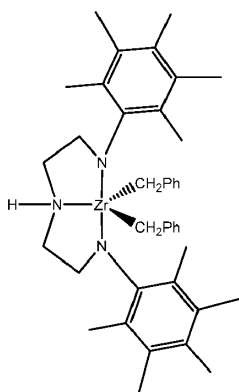
Cuando R⁴ y R⁵ son como la fórmula VII, R⁸ a R¹² son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₄₀, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomo(s) que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁸ a R¹² es un grupo alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Cualquiera de los dos grupos R puede formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización R⁹, R¹⁰ y R¹² son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluyendo todos los isómeros). En otra realización, R⁹, R¹⁰ y R¹² son grupos metilo y R⁸ y R¹¹ son hidrógeno.

En una o más realizaciones, R⁴ y R⁵ son ambos un grupo representado por la siguiente fórmula (IX).



Cuando R⁴ y R⁵ siguen la fórmula IX, M es un metal del Grupo 4, tal como circonio, titanio o hafnio. En muchas realizaciones, M es circonio. Cada uno de L, Y y Z puede ser un nitrógeno. Cada uno de R¹ y R² pueden ser -CH₂-CH₂-. R³ puede ser hidrógeno, y R⁶ y R⁷ pueden estar ausentes.

El compuesto catalítico que contiene metal del Grupo 15 puede representarse mediante la siguiente fórmula (X).



(X)

En la fórmula X, Ph representa fenilo.

Suspensión de catalizador

El sistema de catalizador puede incluir un catalizador o componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalítico inicial, y un componente catalizador en solución añadido que se añade a la suspensión. La suspensión de componente catalizador inicial puede no tener catalizadores. En este caso, pueden añadirse uno o más catalizadores en disolución a la suspensión para provocar que cada uno sea soportado.

Puede usarse cualquier número de combinaciones de componentes catalizadores en las realizaciones. Por ejemplo, la suspensión de componente catalizador puede incluir un activador y un soporte, o un activador soportado. Además, la suspensión puede incluir un compuesto catalizador además del activador y el soporte. Como se señaló, el compuesto catalítico en la suspensión puede estar soportado.

La suspensión puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno o más compuestos catalizadores. Por ejemplo, la suspensión puede incluir dos o más activadores (tales como alumoxano y un alumoxano modificado) y un compuesto catalizador, o la suspensión puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalizador. En una realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores. En otra realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores diferentes, que pueden añadirse a la suspensión por separado o en combinación. La suspensión, que contiene sílice y alumoxano, se puede poner en contacto con un compuesto catalítico, dejar reaccionar y, después de eso, la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalítico, por ejemplo, en un sistema de acabado.

La relación molar de metal en el activador a metal en el compuesto precatalizador en la suspensión puede ser de 1000:1 a 0,5:1, de 300:1 a 1:1, o de 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, sílice, sílice pirogénica, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte tales como se describen a continuación. En una realización, la suspensión comprende sílice y un activador, tal como metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), según se analiza a continuación.

Pueden usarse uno o más diluyentes o portadores para facilitar la combinación de dos o más componentes cualesquiera del sistema catalítico en la suspensión o en la solución del catalizador de equilibrio. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden combinarse juntos en presencia de tolueno u otra mezcla de hidrocarburos o hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla de catalizadores. Además de tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos o cualquier combinación de los mismos. El soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, puede añadirse a continuación a la mezcla de catalizadores o la mezcla de catalizador/activador puede añadirse al soporte.

Soportes de catalizador

Como se utiliza en la presente memoria, los términos "soporte" y "portador" se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El uno o más compuestos catalíticos de sitio único de la suspensión pueden estar soportados en los mismos o distintos soportes junto con el activador, o el activador puede usarse en forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalíticos de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede lograrse mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalítico de sitio único puede contener un ligando unido al polímero. Los compuestos catalíticos de sitio único de la suspensión se pueden secar por pulverización. El soporte usado con el compuesto catalítico de sitio único puede funcionalizarse.

El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, pero no se limita a, sílice, alúmina, titania, circonia, boria, óxido de zinc, magnesita o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina-sílice, sílice-titania, alúmina-sílice-titania, alúmina-circonia, alúmina-titania y similares. El soporte puede ser o incluir alúmina, sílice o una combinación de los mismos. En una realización descrita en el presente documento, el soporte es sílice.

Los soportes de sílice disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ES757, ES70, y ES70W disponibles de la empresa PQ Corporation. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, aunque no de forma limitativa, SIRAL[®] 1, SIRAL[®] 5, SIRAL[®] 10, SIRAL[®] 20, SIRAL[®] 28M, SIRAL[®] 30, y SIRAL[®] 40, comercializados por SASOL[®]. Generalmente, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAO), se usan en los sistemas de ajuste descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para el soporte conjunto de catalizadores portados en disolución. Los soportes adecuados también se pueden seleccionar de los materiales Cab-o-sil[®] disponibles de Cabot Corporation y los materiales de sílice disponibles de la división Grace de W.R. Grace & Company.

Los soportes de catalizador también pueden incluir polímeros que están unidos covalentemente a un ligando en el catalizador. Por ejemplo, dos o más moléculas de catalizador pueden unirse a una sola cadena de poliolefina.

Activadores del catalizador

Como se utiliza en la presente memoria, el término “activador” puede referirse a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que puede activar un compuesto o componente catalizador de sitio único, tal como mediante la creación de una especie catiónica del componente catalizador. Por ejemplo, esto puede incluir la abstracción de al menos un grupo saliente (el grupo “X” en los compuestos catalíticos de sitio único descritos en el presente documento) del centro de metal del compuesto/componente catalizador de sitio único. El activador también puede denominarse “cocatalizador”.

Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o co-catalizadores de tipo convencional. Además de metilaluminoxano (“MAO”) y metilaluminoxano modificado (“MMAO”) mencionados anteriormente, los activadores ilustrativos pueden incluir, aunque no de forma limitativa, aluminoxano o aluminoxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilaniinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-(CF₃)₂fenil)borato de dimetilaniinio, tetrakis(3,5-(CF₃)₂fenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)borato de dimetilaniinio, tetrakis(pentafluoronaftil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de dimetilaniinio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil) aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de dimetilaniinio, tetrakis(perfluoronaftil)aluminato de trifenilcarbenio, un tris(perfluorofenil)boro, un tris(perfluoronaftil)boro, tris(perfluorofenil)aluminio, un tris(perfluoronaftil)aluminio o cualquier combinación de los mismos.

Se reconoce que estos activadores pueden o no unirse directamente a la superficie de soporte o pueden modificarse para permitir que se unan a una superficie de soporte mientras se mantiene su compatibilidad con el sistema de polimerización. Dichos agentes de anclaje a red pueden derivarse de grupos que son reactivos con especies de hidroxilo superficial. Los ejemplos no limitativos de grupos funcionales reactivos que pueden usarse para crear anclajes incluyen haluros de aluminio, hidruros de aluminio, alquilos de aluminio, arilos de aluminio, alcóxidos de aluminio, reactivos de silicio electrófilos, alcoxisilanos, aminosilanos, boranos.

Los aluminoxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades de -Al(R)-O, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminoxanos incluyen, aunque no de forma limitativa, metilaluminoxano (“MAO”), metilaluminoxano modificado (“MMAO”), etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, o una combinación de los mismos. Los aluminoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar aluminoxano y aluminoxanos modificados.

En una o más realizaciones, puede usarse un MAO visualmente transparente. Por ejemplo, un aluminoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir un aluminoxano transparente o el aluminoxano transparente puede decantarse de una solución de aluminoxano turbia. En otra realización, puede usarse un aluminoxano turbio y/o gelificado. Otro aluminoxano puede incluir un aluminoxano de metilo modificado (“MMAO”) de tipo 3A (comercializado por Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial Modified Methylaluminoxane type 3A, analizado y descrito en la patente US-5.041.584). Una fuente adecuada de MAO puede ser una solución que tenga de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de MAO, por ejemplo. Las soluciones de MAO comercialmente disponibles pueden incluir el 10 % en peso y el 30 % en peso de soluciones de MAO disponibles de la empresa Albemarle Corporation, de Baton Rouge, La.

Como se señaló anteriormente, uno o más compuestos de organo-aluminio tales como uno o más compuestos de alquilaluminio pueden usarse junto con los aluminoxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que pueden

usarse son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos de compuestos de trialquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAL"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

5 Soluciones de componentes de catalizador

La disolución de componente catalizador puede incluir sólo un compuesto catalizador o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La solución catalítica utilizada en el proceso de acabado puede prepararse disolviendo el compuesto catalítico y activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, tal como un alcano de C₅ a C₃₀, o un alcano de C₅ a C₁₀. También se pueden usar alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La solución empleada debería ser líquida en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalítico es el mismo que el diluyente usado en la solución del componente catalizador.

Si la solución catalítica incluye tanto activador como compuesto catalítico, la relación de metal en el activador a metal en el compuesto precatalizador en la solución puede ser de 1000:1 a 0,5:1, de 300:1 a 1:1, o de 150:1 a 1:1. En ciertos casos, puede ser ventajoso tener un exceso de compuesto catalítico de manera que la relación sea < 1:1, por ejemplo, 1:1 a 0, 5:1 o 1:1 a 0,1:1 o 1:1 a 0,01. En diversas realizaciones, el activador y el compuesto catalítico están presentes en la solución hasta aproximadamente 90 % en peso, hasta aproximadamente 50 % en peso, en hasta aproximadamente 20 % en peso, preferiblemente en hasta aproximadamente 10 % en peso, en hasta aproximadamente 5 % en peso, a menos de 1 % en peso, o entre 100 ppm y 1 % en peso, basado en el peso del disolvente y el activador o compuesto catalítico.

La disolución de componente catalizador puede comprender uno cualquiera de los compuestos catalizadores solubles descritos en la sección de catalizador en el presente documento. Como el catalizador se disuelve en la solución, es deseable una solubilidad más alta. Por consiguiente, el compuesto catalizador en la disolución de componente catalizador a menudo puede incluir un metaloceno, que puede tener una mayor solubilidad que otros catalizadores.

En el procedimiento de polimerización, descrito a continuación, cualquiera de las disoluciones que contienen componentes catalizadores descritas anteriormente puede combinarse con cualquiera de la suspensión/suspensiones que contienen el componente catalizador descritas anteriormente. Además, se puede utilizar más de una solución de componente catalítico.

Agentes de continuidad aditiva/control estático

En los procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, como se describe en el presente documento, puede ser deseable usar adicionalmente uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Como se usa en el presente documento, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o impulsar la carga estática (negativamente, positivamente, o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se produce y los compuestos catalíticos de sitio único que se usan.

Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control estático usado puede seleccionarse por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar negativamente la productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por la empresa Innospec Inc. con el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente puede emplearse solo o en combinación como agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos KEMAMINE® (comercializado por Crompton Corporation) o ATMER® (comercializado por ICI Americas Inc.).

Otros aditivos de continuidad útiles que incluyen aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en el presente documento pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (denominadas polietilenimina(s) a continuación). Aunque pueden usarse como polietilenimina polímeros lineales representados por la fórmula química $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH]}_n-$, también pueden usarse materiales que tienen ramificaciones primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están

disponibles comercialmente de la empresa BASF Corporation bajo el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por la empresa BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lupasol FG y Lupasol WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, comercializado por Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral, por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilado se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración total de suspensión que varía de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso o aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, o aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 30 % en peso. Otros agentes de control estático y aditivos útiles se describen en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2008/0045663.

El o los aditivo(s) de continuidad o el o los agente(s) de control estático pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, basado en el peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo el reciclaje. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad puede añadirse en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

Reactor de polimerización en fase gaseosa

La figura 1 es un esquema de un sistema 100 de reactores en fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como un catalizador de ajuste. La suspensión de componente catalizador, preferiblemente una suspensión de aceite mineral que incluye al menos un soporte y al menos un activador, al menos un activador soportado y compuestos catalizadores opcionales pueden colocarse en un recipiente o recipiente 102 de catalizador (recipiente de cat.). En una realización, el recipiente 102 de cat. es un tanque de retención agitado diseñado para mantener homogénea la concentración de sólidos. Se coloca una disolución de componente catalizador, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador y/o activador, en otro recipiente, que puede denominarse un recipiente 104 de ajuste. La suspensión de componente catalizador luego puede combinarse en línea con la disolución de componente catalizador para formar una composición de catalizadores final. Puede añadirse un agente 106 de nucleación, tal como sílice, alúmina, sílice pirogénica o cualquier otra materia particulada a la suspensión y/o la disolución en línea o en los recipientes 102 o 104. De manera similar, pueden añadirse activadores o compuestos catalizadores adicionales en línea. Por ejemplo, una segunda suspensión de catalizador que incluye un catalizador diferente puede introducirse desde un segundo recipiente de cat. Las dos suspensiones de catalizador pueden usarse como el sistema de catalizadores con o sin la adición de un catalizador en disolución desde el recipiente de ajuste.

La suspensión y la disolución del componente catalizador pueden mezclarse en línea. Por ejemplo, la disolución y la suspensión pueden mezclarse utilizando una mezcladora 108 estática o un recipiente de agitación (no mostrado). El mezclado de la suspensión de componente catalizador y la disolución de componente catalizador debería ser lo suficientemente larga como para permitir que el compuesto catalizador en la disolución de componente catalizador se disperse en la suspensión de componente catalizador de manera que el componente catalizador, originalmente en la disolución, migre al activador soportado originalmente presente en la suspensión. La combinación forma una dispersión uniforme de compuestos catalizadores en el activador soportado que forma la composición de catalizadores. El intervalo de tiempo que la suspensión y la disolución se ponen en contacto es típicamente de hasta aproximadamente 120 minutos, tal como de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 60 minutos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos.

Cuando se combinan los catalizadores, el activador y el soporte opcional o cocatalizadores adicionales en los disolventes de hidrocarburos inmediatamente antes de un reactor de polimerización, es deseable que la combinación produzca un nuevo catalizador de polimerización en menos de 1 h, menos de 30 min o menos de 15 min. Los tiempos más cortos son más efectivos, ya que el nuevo catalizador está listo antes de introducirse en el reactor, proporcionando el potencial para velocidades de flujo más rápidas.

En otra realización, un alquilo de aluminio, un alquilo de aluminio etoxilado, un aluminóxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquil C₁ a C₁₅ aluminio (por ejemplo, tri-isobutil-aluminio, trimetil-aluminio o similares), un alquil C₁ a C₁₅ aluminio etoxilado o metilaluminóxano, etilaluminóxano, isobutilaluminóxano, aluminóxano modificado o similares se añaden a la mezcla de la suspensión y la disolución en línea. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos pueden añadirse desde un recipiente 110 de alquilo directamente a la combinación de la disolución y la suspensión, o pueden añadirse mediante una corriente de portador de alcano (tal como isopentano, hexano, heptano y u octano) adicionales, por ejemplo, desde un recipiente 112 de hidrocarburo. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos adicionales pueden estar presentes en hasta aproximadamente 500 ppm, a de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, a de 10 a aproximadamente 300 ppm, o a de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes de portador que pueden usarse incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El vehículo puede añadirse a la mezcla de la suspensión y la solución, típicamente a una velocidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60 lb/h (27 kg/h) o mayor, dependiendo del tamaño del reactor. De manera similar, un gas 114 portador, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares, puede añadirse en línea a la mezcla de la suspensión y la disolución. Normalmente, el gas portador puede añadirse a una tasa

de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 lb/h (de 0,4 a 45 kg/h), o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 lb/h (de 5 a 23 kg/h), o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 lb/h (de 0,4 a 11 kg/h).

En otra realización, se introduce una corriente de portador líquida en la combinación de la disolución y la suspensión que se mueve en una dirección hacia abajo. La mezcla de la disolución, la suspensión y la corriente de portador líquida se pueden hacer pasar a través de una mezcladora o longitud de tubo para mezclar antes de ponerse en contacto con una corriente de portador gaseosa.

De manera similar, un comonómero 116, tal como hexeno, otra alfa-olefina o diolefina, puede añadirse en línea a la mezcla de la suspensión y la solución. La mezcla de suspensión/solución se hace pasar a continuación a través de un tubo de inyección 118 a un reactor 120. Para facilitar la formación adecuada de partículas en el reactor 120, puede añadirse directamente un agente 122 de nucleación, tal como sílice de pirólisis, al reactor 120. En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede aerosolizar la mezcla de suspensión/disolución. Cualquier número de tamaños y configuraciones de tubos adecuados puede usarse para aerosolizar y/o inyectar la mezcla de suspensión/disolución. En una realización, se introduce una corriente 124 de gas, tal como gas reinyectado, o gas 126 de recirculación, monómero, nitrógeno u otros materiales en un tubo 128 de soporte que rodea el tubo 118 de inyección.

Cuando se usa un catalizador de metalloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, se puede añadir oxígeno o fluorobenceno al reactor 120 directamente o a la corriente 124 de gas para controlar la velocidad de polimerización. Por tanto, cuando se usa un catalizador de metalloceno (que es sensible a oxígeno o fluorobenceno) en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor de fase gaseosa, puede usarse oxígeno para modificar la velocidad de polimerización de metalloceno en relación con la tasa de polimerización del otro catalizador. Un ejemplo de una combinación de catalizadores de este tipo es dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)circonio y $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHfZrBn}_2$, donde Me es dicloruro de bis(indenil)circonio o metilo y $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBn}_2$, donde Me es metilo. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno en la alimentación de nitrógeno se altera desde 0,1 ppm hasta 0,5 ppm, se producirá significativamente menos polímero del bisindenil ZrCl_2 y se aumenta la cantidad relativa de polímero producido a partir de $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBn}_2$. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la solución está en el intervalo de 0 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 60 °C, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C y de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C.

El ejemplo anterior no es limitativo, ya que pueden incluirse soluciones y suspensiones adicionales. Por ejemplo, una suspensión puede combinarse con dos o más disoluciones que tengan los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, la disolución puede combinarse con dos o más suspensiones que tengan cada una los mismos o diferentes soportes, y los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, dos o más suspensiones combinadas con dos o más disoluciones, preferiblemente en línea, donde las suspensiones comprenden cada una los mismos o diferentes soportes y pueden comprender los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores y las disoluciones comprenden los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Por ejemplo, la suspensión puede contener un activador soportado y dos compuestos catalizadores diferentes, y dos disoluciones que contienen cada uno de los catalizadores en la suspensión, se combinan independientemente cada una, en línea, con la suspensión.

Uso de la composición de catalizadores para controlar las propiedades del producto

Las propiedades del polímero de producto pueden controlarse ajustando la programación, la temperatura, las concentraciones y la secuencia del mezclado de la disolución, la suspensión y cualquier material opcional añadido (agentes de nucleación, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, la distribución de la composición, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar modificando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la modificación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del primer catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del procedimiento que pueden ajustarse incluyen cambiar la relación relativa del catalizador en el procedimiento de polimerización (y opcionalmente ajustar sus caudales de alimentación individuales para mantener un nivel de producción de resina estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 120 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se extrae o purga del procedimiento, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o un gas recuperado devuelto al procedimiento de polimerización, donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del procedimiento de polimerización. Otros parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la relación de etileno a comonómero en el proceso de polimerización, cambiar la relación de activador a metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, tales como cambiar los caudales de alimentación relativas de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezclado, la temperatura y/o el grado de mezclado de la suspensión y la disolución en línea, añadir diferentes tipos de compuestos activadores al procedimiento de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno del catalizador al procedimiento de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

En una realización, la distribución de la composición del producto polimérico se mide a intervalos regulares y uno de los parámetros del proceso anteriores, tales como la temperatura, el caudal de alimentación del compuesto catalítico, la relación de los dos o más catalizadores entre sí, la relación de comonómero a monómero, la presión parcial del monómero y o la concentración de hidrógeno, se altera para llevar la composición al nivel deseado, si es necesario. La distribución de la composición puede realizarse mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF), o técnicas similares. El TREF mide la composición en función de la temperatura de elución.

En una realización, una propiedad de producto polimérico se mide en línea y en respuesta se altera la razón de los catalizadores que se combinan. En una realización, la relación molar del compuesto catalítico en la suspensión de componente catalizador con respecto al compuesto catalítico en la disolución de componente catalizador, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición de catalizador final, es de 500:1 a 1:500, o de 100:1 a 1:100, o de 50:1 a 1:50 o de 10:1 a 1:10, o de 5:1 a 1:5. En otra realización, la razón molar de un compuesto catalizador del grupo 15 en la suspensión con respecto a un compuesto catalizador de metaloceno de ligando en la disolución, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición de catalizador, es de 500:1, 100:1, 50:1, 10:1, 5:1, 1:5, 1:10, 1:100 o 1:500. La propiedad del producto medida puede incluir el índice de flujo del producto polimérico, el índice de fusión, la densidad, la MWD, el contenido de comonómeros, la distribución de la composición y combinaciones de los mismos. En otra realización, cuando la razón de los compuestos catalizadores se altera, la tasa de introducción de la composición de catalizador al reactor, u otros parámetros del procedimiento, se altera para mantener una tasa de producción deseada.

Sin pretender imponer ninguna limitación de tipo teórico, se cree que los procedimientos descritos en el presente documento inmovilizan el compuesto catalítico en solución en y sobre un soporte, preferiblemente un activador soportado. Las técnicas de inmovilización en línea descritas en el presente documento dan como resultado preferiblemente un sistema de catalizadores soportados que cuando se introduce en el reactor proporciona propiedades de polímero adecuadas, con morfología de partícula, densidad aparente o actividades de catalizador superiores apropiadas y sin la necesidad de un equipo adicional para introducir la disolución de compuesto catalizador en un reactor, particularmente un reactor de fase gaseosa o un reactor de fase en suspensión.

Procedimientos de polimerización

El sistema de catalizadores puede usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Se puede usar cualquier proceso de polimerización adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a, procesos de polimerización de alta presión, solución, suspensión y/o fase gaseosa. En realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, pueden usarse modificaciones a un sistema de adición de catalizador que son similares a las analizadas con respecto a la figura 1. Por ejemplo, se puede usar un sistema de acabado para alimentar el catalizador a un reactor de suspensión en bucle para la producción de copolímero de polietileno.

Los términos “polietileno” y “copolímero de polietileno” se refieren a un polímero que tiene al menos el 50 % en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos el 70 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 90 % en peso de unidades derivadas de etileno, al menos el 95 % en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos el 100 % en peso de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede, por lo tanto, ser un homopolímero o un copolímero, incluido un terpolímero, que tiene una o más unidades monoméricas diferentes. Tal como se describe en el presente documento, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más de otras olefinas o comonómeros. Los comonómeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. Además, se pueden añadir pequeñas cantidades de monómeros de dieno, tales como 1,7-octadieno a la polimerización para ajustar las propiedades del polímero.

Con referencia nuevamente a la Figura 1, el reactor 120 de lecho fluidizado puede incluir una zona 130 de reacción y una zona 132 de reducción de velocidad. La zona 130 de reacción puede incluir un lecho 134 que incluye partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidificadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases 124 recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten en la zona de reacción. Se puede determinar fácilmente una tasa adecuada de flujo de gas mediante experimentación. La presencia de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una tasa igual a la tasa a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se retira del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona 130 de reacción puede hacerse pasar a la zona 132 de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan, por ejemplo, ralentizando y cayendo a la zona 130 de reacción. Si se desea, las partículas arrastradas y el polvo más finos pueden eliminarse en un sistema 136 de separación, tal como un ciclón y/o filtro de partículas finas. El gas 124 puede hacerse pasar a través de un intercambiador 138 de calor donde puede eliminarse al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor 140 y devolverse a la zona 130 de reacción.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser mayor de aproximadamente 30 °C, aproximadamente 40 °C, aproximadamente 50 °C, aproximadamente 90 °C, aproximadamente 100 °C, aproximadamente 110 °C, aproximadamente 120 °C, aproximadamente 150 °C o superior. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor.

Las temperaturas del reactor preferidas son entre 70 y 95 °C. Las temperaturas del reactor preferidas son entre 75 y 90 °C. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, las temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que pueden mejorarse mediante la adición del MCN u otros cocatalizadores, tal como se describe en el presente documento.

El gas hidrógeno se puede usar en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Usando ciertos sistemas catalíticos, las concentraciones crecientes (presiones parciales) de hidrógeno pueden aumentar el índice de flujo (FI) del copolímero de polietileno generado. Por lo tanto, el índice de flujo puede verse influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una razón molar en relación con el monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado de la resina de poliolefina final. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la razón molar de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser de menos de aproximadamente 10, menos de aproximadamente 5, menos de aproximadamente 3, y menos de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en el presente documento. Expresado otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 5000 ppm, hasta aproximadamente 4000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1000 ppm, aproximadamente 1500 ppm, o aproximadamente 2000 ppm. Además, la razón de hidrógeno con respecto a monómero total (H_2 :monómero) puede ser de aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La una o más presiones del reactor en un proceso de fase gaseosa (ya sea una etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir de aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lb/h) a aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 libras/h), o mayor, y mayor que aproximadamente 455 kg/h (1000 lb/h), mayor que aproximadamente 4540 kg/h (10.000 lb/h), mayor que aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 lb/h), mayor que aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 lb/h), y mayor que aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 libras/hora) y aproximadamente 29.000 kg/h (100.000 lb/h) a aproximadamente 45.500 kg/h (100.000 lb/h).

Como se señaló, también se puede usar en las realizaciones un proceso de polimerización en suspensión. Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de desde aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) hasta aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o mayor, y temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 120 °C, y más particularmente desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 100 °C. En una polimerización en suspensión, puede formarse una suspensión de polímero particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que puede añadirse etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente puede retirarse de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debería funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, puede emplearse un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión se puede hacer circular en un sistema de bucle continuo.

El polietileno producto puede tener una relación de índice de fusión (MIR o I_{21}/I_2) que varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 300, o desde aproximadamente 10 hasta menos de aproximadamente 150, o, en muchas realizaciones, desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 50. El índice de flujo (FI, HLMI o I_{21}) puede medirse según la norma ASTM D1238 (190 °C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI, I_2) puede medirse según la norma ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso).

La densidad puede determinarse de acuerdo con ASTM D-792. La densidad se expresa como gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía entre un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm^3 , aproximadamente 0,90 g/cm^3 , o aproximadamente 0,91 g/cm^3 y un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm^3 , aproximadamente 0,96 g/cm^3 o aproximadamente 0,97 g/cm^3 . El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según ASTM D1895 método B, de aproximadamente

0,25 g/cm³ a aproximadamente 0,5 g/cm³. Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm³, aproximadamente 0,32 g/cm³, o aproximadamente 0,33 g/cm³ hasta un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm³, aproximadamente 0,44 g/cm³, o aproximadamente 0,48 g/cm³.

El polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, materiales textiles no tejidos y/o tejidos, artículos extruidos y/o artículos moldeados. Los ejemplos de películas incluyen películas sopladas o coladas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envasado de aperitivos, bolsas de alta resistencia, sacos de comestibles, envasado de alimentos horneados y congelados, envasado médico, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones en contacto con alimentos y sin contacto con alimentos, películas y láminas agrícolas. Ejemplos de fibras incluyen hilado en estado fundido, hilado en solución y operaciones de fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas para pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Los ejemplos de artículos extruidos incluyen tubos, tubos médicos, recubrimientos de alambre y cable, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de capa única y múltiples capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes de alimentos rígidos y juguetes, etc.

Ejemplos

Para proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se proporcionan los siguientes ejemplos. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

En los experimentos descritos a continuación, solo los ejemplos 4A, 4B, 5A y 5B caen dentro del alcance de las reivindicaciones.

Como se describe en el presente documento, un comonomero, tal como una alfa-olefina C₄-C₈ se añade a una reacción, junto con un monómero de etileno, para crear ramificaciones de cadena corta (SCB) en copolímeros de polietileno. Sin pretender imponer ninguna teoría, las SCB pueden hacer que una cadena larga de PE se libere de un cristalito y se incorpore parcialmente en otros cristalitos. Por consiguiente, los polímeros que tienen SCB en cadenas más largas pueden presentar mayor tenacidad.

Por el contrario, las ramificaciones de cadena larga (LCB) son puntos en los que dos cadenas de polímero pueden dividirse a partir de cadenas de polímero individuales. Las LCB pueden mejorar la tenacidad, pero hacen que el polímero sea más vulnerable a la orientación, lo que provoca una menor resistencia al desgarre en la dirección de la extrusión.

La inclusión de cadenas más cortas reduce la temperatura de fusión del polímero y puede mejorar la procesabilidad. Sin embargo, las SCB en cadenas más cortas pueden forzar a estas cadenas a salir de los cristalitos y entrar en regiones amorfas, disminuyendo la tenacidad del producto polimérico resultante.

Puede añadirse hidrógeno a las reacciones de polímero para controlar el peso molecular. El hidrógeno actúa como agente de terminación de cadena, reemplazando esencialmente una molécula de monómero o comonomero en la reacción. Esto detiene la formación de una cadena polimérica actual y permite comenzar una nueva cadena polimérica.

Incorporación del comonomero del sistema catalítico frente al control de MWD, resultados del reactor de fase gaseosa de seis pulgadas

Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 6 pulgadas de diámetro

Los catalizadores A-J mostrados en la Tabla 1 se prepararon como se discute a continuación. Todos los catalizadores preparados se tamizaron en un reactor de lecho fluidizado equipado con dispositivos para el control de temperatura, equipo de alimentación o inyección de catalizador, analizador de cromatógrafo de gases (GC) para monitorizar y controlar las alimentaciones de monómero y comonomero gaseoso y equipo para muestreo y recogida de polímero. El reactor consistía en una sección de lecho de 6 pulgadas (15,24 cm) de diámetro que aumentaba 10 pulgadas (25,4 cm) en la parte superior del reactor. El gas entra a través de una placa distribuidora perforada que permite la fluidización del contenido del lecho y la muestra de polímero se descarga en la parte superior del reactor. El comonomero en las polimerizaciones de ejemplo en el presente documento es 1-hexeno. Los parámetros de polimerización se resumen en la Tabla 1 a continuación y se representan en las Figuras 2 y 3.

El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y el gas de reciclaje a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 1-2 ft/s (0,3 a 0,6 m/s). El reactor se hizo funcionar a una temperatura de 175 F (79 C) y una presión total de 300 psig (2274 kPa manométricos) incluyendo 35 % en moles de etileno.

Tabla 1: Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 6 pulgadas de diámetro

	Metaloceno	Relación de alimentación C6 / C2 (g / g)	[H2] / C2 (ppm / % en moles)	C6 / C2 (mol / mol)	Densidad (g /mL)	MI=I2 (g / 10 min)	MIR (I21 / I2)
A	(CpMe5)(1-MeInd)ZrCl2	0,096	0,4	0,038	0,928	1,84	18,5
B	(1-EtInd)2ZrCl2	0,115	0,7	0,036	0,923	2,58	17,2
C	(Me4Cp)1-MeIndZrCl2	0,104	0,7	0,036	0,922	1,05	20,5
D	(1-MeInd)2ZrCl2	0,132	1,2	0,044	0,92	1,62	18,3
E	(Me4Cp)(1,3-Me2Ind)ZrCl2	0,151	1,7	0,07	0,921	1,19	20,1
F	(1-Bu, 3-MeCp)ZrCl2	0,086	3,3	0,019	0,917	1,1	17,4
G	(Me4PrCp)MeCpZrCl2	0,094	3,4	0,031	0,918	1,1	18,5
H	(Me4Cp)PrCpZrCl2	0,083	3,0	0,022	0,919	0,95	18,6
I	(PrCp)2HfF2	0,078	4,8	0,009	0,917	0,79	21,8
J	(CH2)3Si(CpMe4)CpZrCl2	0,083	23,4	0,011	0,92	0,66	90,3

La Figura 2 es un gráfico 200 de una serie de polímeros que se prepararon para probar las capacidades relativas de una serie de catalizadores de metaloceno para preparar una resina que tiene aproximadamente un índice de fluidez (MI) de 1 y una densidad (D) de aproximadamente 0,92. Las polimerizaciones se realizaron en el reactor de fase gaseosa continua (LGPR) descrito anteriormente. El eje 202 izquierdo representa las relaciones de fase gaseosa de hidrógeno a monómero de etileno (H₂/C₂) usadas para lograr las propiedades objetivo, en unidades de partes por millón (mol) de H₂ por % en moles de C₂ (ppm/% en moles). El eje derecho 204 representa la relación de comonómero a etileno (C₆/C₂) utilizada para lograr las propiedades objetivo, en unidades de mol por mol.

La comparación de los niveles de C₆/C₂ utilizados para lograr los objetivos de propiedad indica las capacidades relativas de los catalizadores para incorporar comonómero. Por ejemplo, la comparación del nivel C₆/C₂ 206 para (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) con el nivel C₆/C₂ 208 para (PrCp)₂HfF₂ (I) da una relación de aproximadamente 36/9 o aproximadamente cuatro. Esto indica que para una relación de gas C₆/C₂ dada, un polímero preparado con (PrCp)₂HfF₂ tendrá aproximadamente cuatro veces las ramificaciones de cadena corta (SCB) de un polímero preparado usando (1-EtInd)₂ZrCl₂. Estos datos son útiles para controlar distribuciones de composición de polímeros preparados como mezclas in situ usando mezclas de catalizadores, por ejemplo, como catalizadores soportados conjuntamente sobre un único soporte. Los datos también son útiles para determinar qué catalizadores deben combinarse para tener una distribución de composición que contenga componentes ricos en comonómero (baja densidad) y pobres en comonómero (alta densidad).

Los efectos de las relaciones de gas en estado estacionario para H₂/C₂ (ppm/mol) 202 se muestran mediante las barras. Los niveles de estas barras indican aproximadamente las capacidades de peso molecular relativo de los catalizadores. Por ejemplo, (CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂ (J) requiere una relación de H₂/C₂ 210 de aproximadamente 23,4 ppm/mol para lograr un índice de fusión objetivo de aproximadamente uno, y (CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂ (A) requiere una relación de H₂/C₂ 212 de aproximadamente 0,4 ppm/mol para lograr el mismo índice de fusión objetivo. Estos resultados indican que (CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂ (J) produce un polímero de Mw más alto que (CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂ (A) en la misma relación H₂/C₂. En este ejemplo, los datos son aproximados ya que el cambio en Mw no se mide en función de H₂/C₂.

La Figura 3 es un gráfico 300 de la serie de polímeros de la Figura 2, que muestra la relación de índice de fusión (MIR) de la serie de polímeros fabricados por diferentes catalizadores de metaloceno (MCN). Como se utiliza en la presente memoria, las expresiones relación de índice de fusión (MIR), relación de flujo en estado fundido (MFR) y "I₂₁/I₂", se refieren indistintamente a la relación del índice de fluidez ("FI" o "I₂₁") al índice de fusión ("MI" o "I₂"). El MI (I₂) se puede medir según ASTM D1238 (a 190 °C, 2,16 kg de peso). El FI (I₂₁) se puede medir según ASTM D1238 (a 190 °C, 21,6 kg de peso). Los elementos enumerados de la misma manera son como se describe con respecto a la Figura 2. En este gráfico 300, el eje izquierdo 302 representa la MIR. La MIR (que también puede denominarse relación de flujo en estado fundido o MFR) es la relación de los índices de fusión I₂₁ e I₂ y puede indicar la presencia de ramificaciones de cadena larga. Para las resinas lineales, sin LCB, la relación es de alrededor de 25 o menos. Los valores MIR más altos pueden indicar la presencia de LCB que puede ser perjudicial para las propiedades de la película, como se ha indicado anteriormente. La relación MIR más alta 304 fue para (CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂ (J), lo que indica que el polímero producido por este catalizador tiene la mayor cantidad de LCB. Por el contrario, la mezcla de resinas con los dos catalizadores diferentes forma un producto final que tendrá un MIR más alto.

Usando los resultados mostrados en las Figuras 2 y 3, se seleccionaron cinco catalizadores para determinar la dependencia del peso molecular (Mw) de la relación de H₂. Estos catalizadores incluyeron tres catalizadores que generan polietileno de bajo Mw, (CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂ (A) 306, (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) 308 y (Me₄Cp)(1,3-Me₂Ind)Zr

Cl₂ (E) 310. Los catalizadores también incluyeron un catalizador que genera un polietileno de Mw medio, (PrCp)₂HfF₂ (I) 312. La Tabla 2 contiene datos sobre la dependencia de Mw del nivel de H₂/C₂.

Tabla 2. Nivel de Mw frente a H₂/C₂ para los MCN seleccionados

N.º de ejecución	Catalizador	H ₂ /C ₂ (ppm/mol)	Mw	Mw/Mn	1/Mw
1	(CpMe ₅) ₁ -MeIndZrCl ₂	0,2	186.862	3,27	5,3515E-06
2	(CpMe ₅) ₁ -MeIndZrCl ₂	4,3	60.228	4,65	1.6604E-05
3	(CpMe ₅) ₁ -MeIndZrCl ₂	6,3	48.140	5,58	2.0773E-05
4	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	0,5	125.656	3,18	7,9582E-06
5	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	4,2	47.275	4,34	2.1153E-05
6	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	0,3	167.546	4,31	5,9685E-06
7	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	4,3	72.602	3,85	1.3774E-05
8	(PrCp) ₂ HfF ₂	2,0	193.086	2,82	5,1790E-06
9	(PrCp) ₂ HfF ₂	4,8	132.536	2,81	7,5451E-06
10	(PrCp) ₂ HfF ₂	10,2	63.030	2,98	1.5865E-05

Estos resultados se utilizaron para generar una serie de gráficos que se pueden utilizar para determinar la sensibilidad de las relaciones Mw a H₂/C₂. La Tabla 3 indica la pendiente y puntos de intersección de los gráficos recíprocos. Los catalizadores de menor Mw tenían mayores pendientes, lo que indica una mayor influencia de las relaciones H₂/C₂ en el Mw. El segundo catalizador, (1-EtInd)₂ZrMe₂, tenía la mayor dependencia de Mw en la relación H₂/C₂. Las pendientes se pueden usar para seleccionar catalizadores que tienen respuestas ampliamente divergentes al hidrógeno.

Los datos presentados en las Figuras 2 y 3 y las Tablas 2 y 3 indican que una combinación de (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) y (PrCp)₂HfF₂ (I) dará un polímero con una MWD ancha y SCBD sin LCB. Como se muestra en el gráfico 300 en la Figura 3, las resinas hechas con estos dos catalizadores tienen MIR cerca de 20 y, por lo tanto, están esencialmente libres de LCB. La información en las Tablas 2 y 2 indica que (1-EtInd)₂ZrCl₂ tiene aproximadamente un tercio del Mw de (PrCp)₂HfF₂ a alrededor de 4,2 ppm/mol H₂/C₂. La información en el gráfico 200 mostrada en la Figura 2, indica que (1-EtInd)₂ZrCl₂ tiene aproximadamente un cuarto de las SCB de (PrCp)₂HfF₂ en condiciones comparables.

Tabla 3. Pendiente y punto de intersección para los gráficos de H₂/C₂ frente a 1/Mw para los MCN seleccionados

	Catalizador	pendiente	intersección
1	(CpMe ₅) ₁ -MeIndZrCl ₂	2,576E-06	4,932E-06
2	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	3,533E-06	6,245E-06
3	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	1,945E-06	5,436E-06
4	(PrCp) ₂ HfF ₂	1,342E-06	1,929E-06

Las ecuaciones de la Tabla 3 pueden usarse para predecir las cantidades de (1-EtInd)₂ZrCl₂ necesarias en una combinación con el catalizador (PrCp)₂HfF₂ para preparar una resina global con un Mw de 100 kg/mol a cuatro niveles de H₂ diferentes. Estos valores se pueden usar para establecer puntos de control iniciales, por ejemplo, si se usa (PrCp)₂HfF₂ como componente de catalizador soportado, y (1-EtInd)₂ZrCl₂ es un componente de catalizador en solución, que se va a añadir como catalizador de ajuste. En esta realización, la cantidad del catalizador de (1-EtInd)₂ZrCl₂ que se añade puede controlarse para lograr Mw y otros objetivos de rendimiento. Los resultados para diversas combinaciones se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Mw de (1-EtInd)₂ZrCl₂ (lmw) y (PrCp)₂HfF₂ (hmw) en función de H₂/C₂ y la fracción de polímero de bajo Mw (F lmw) necesaria para obtener un Mw total de 100 kg/mol

H ₂ /C ₂	lmw	hmw/lmw	hmw	F lmw
4	49072	2,8	137020	0,42
4,5	45157	2,8	125480	0,32

H ₂ /C ₂	lmw	hmw/lmw	hmw	F lmw
5	41821	2,8	115733	0,21
5,5	38944	2,8	107391	0,11

Funcionamiento de la planta piloto utilizando alimentación de ajuste

El uso de una alimentación de ajuste de catalizador para controlar el peso molecular y la distribución de peso molecular se ensayó en una planta piloto, con los resultados detallados en la Tabla 5. En la Tabla 5, el tipo de catalizador corresponde a las estructuras de catalizador numeradas mostradas en la descripción detallada. Cinco de los ensayos de catalizador (A-E) fueron ensayos de control realizados sin el uso de un catalizador de ajuste.

Tabla 5: Resultados del reactor de planta piloto de 13,25 pulgadas usando adición de ajuste.

N.º de ejecución	Tipo de catalizador	Forma de catalizador – Seco/Suspensión	Soporte de catalizador	Razón molar de Al/Hf	Tipo de catalizador de ajuste	Relación Conc H ₂ /C ₂ (ppm/% en m)	Relación Conc C ₆ /C ₂ (m/m)	Índice de fusión (dg/min)	Índice de fusión de alta carga (dg/min)	MIR (HLM/MI)	Densidad (g/cm ³)	Cat Prod
A	III	Seco		98,6	Ninguno	6,03	0,016352	1,21	41,8	34	0,9180	13.239
B	III	Seco		98,6	Ninguno	5,81	0,014848	1,45	32,8	23	0,9168	13.071
C	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	4,65	0,01527	0,73	18,2	25,0	0,9201	7.801
1	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	3,87	0,01539	0,49	11,7	23,9	0,9194	7.373
2	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,79	0,01835	1,68	83,2	49,4	0,9340	9.956
3	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,78	0,01729	1,01	37,0	36,6	0,9281	8.300
4	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,81	0,01742	1,23	35,9	29,1	0,9274	8.233
5	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,80	0,01823	1,72	57,0	33,1	0,9315	8.767
6	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,83	0,01614	0,914	21,3	23,3	0,9221	8.267
7	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,79	0,01709	1,090	27,8	25,5	0,9238	7.680
8	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,80	0,01595	0,602	14,6	24,3	0,9201	8.178
9	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,79	0,01724	0,702	19,0	27,1	0,9234	7.233
D	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	24,98	0,00364	640	6866	10,7	0,9546	6.222
E	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	20,04	0,00388	399	6443	16,1	0,9543	7.726
10	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,01	0,00409	86,3	2924	33,9	0,9501	3.988
11	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,12	0,01386	28,2	1325	47,0	0,9406	3.903
12	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,60	0,01692	0,401	13,4	33,5	0,9232	11.076
13	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,81	0,01953	0,287	10,8	37,8	0,9206	11.200

Controlar la distribución del peso molecular y la distribución de la composición usando catalizadores soportados conjuntamente en combinación con (CpPr)₂HfF₂.

Los ensayos se realizaron usando un catalizador primario que incluía (CpPr)₂HfMe₂ (HfP, estructura III). HfP es capaz de polimerizar etileno y mezclas de etileno y comonómeros en presencia de un activador y un soporte, un cocatalizador, o ambos. El activador y el soporte pueden ser iguales o diferentes. Se pueden usar múltiples activadores, soportes y/o cocatalizadores simultáneamente. Se pueden añadir cocatalizadores para modificar cualquiera de los ingredientes. El descriptor catalizador, HfP, activador, soportes y/o cocatalizadores se refiere a los compuestos reales y también a las soluciones de estos compuestos en disolventes hidrocarbonados.

Para su uso como cocatalizadores, especialmente en sistemas de compensación, los catalizadores deben ser solubles en disolventes de alcano tales como hexano, disolventes paraafínicos y aceite mineral. La solubilidad puede ser mayor que 0,0001 % en peso, mayor que 0,01 % en peso, mayor que 1 % en peso, o mayor que 2 %. El tolueno también se puede usar como disolvente, ya que el catalizador puede ser más soluble en un disolvente aromático.

Como se describe en el presente documento, una combinación de HfP, un activador (MAO) y un soporte (sílice) se hizo reaccionar con catalizadores de ajuste en disolventes de hidrocarburo para producir un catalizador de polimerización con un comportamiento de polimerización diferente al esperado de la combinación de los componentes individuales. Más específicamente, la distribución de pesos moleculares para un polímero generado por los cocatalizadores soportados conjuntamente es más amplia que la que puede conseguirse mediante mezclas de polímeros formados a partir de los catalizadores componentes individuales. Este cambio en el comportamiento de polimerización se ilustra por cambios en la MWD, la CD, o MWD y CD de polímeros formados por la mezcla de HfP y los cocatalizadores seleccionados. Por lo tanto, la combinación de catalizadores, HfP, activador y opcionalmente un soporte, cocatalizadores adicionales, o ambos, en disolventes hidrocarbonados en un mezclador en línea inmediatamente antes de un reactor de polimerización produce un nuevo catalizador de polimerización.

Se puede usar cualquier secuencia de la combinación de catalizadores, HfP, activador y opcionalmente un soporte, cocatalizadores adicionales, o ambos, en disolventes de hidrocarburos. Por ejemplo, los catalizadores pueden añadirse a una mezcla que incluye HfP, activador y opcionalmente un soporte, cocatalizadores adicionales, o ambos. Además, se pueden añadir catalizadores y cocatalizadores a una mezcla de {HfP, activador y opcionalmente un soporte}. Además, se pueden añadir catalizadores y HfP a una mezcla que incluye {activador y opcionalmente un soporte y cocatalizadores}.

Es deseable combinar los catalizadores, HfP, el activador y opcionalmente un soporte, cocatalizadores adicionales o ambos, en disolventes hidrocarbonados y luego obtener un catalizador seco a partir de la mezcla. Esta mezcla seca puede alimentarse directamente, o como una suspensión, en un reactor de polimerización.

El cambio en la MWD y CD al usar los catalizadores y HfP puede controlarse cambiando la relación de los catalizadores a HfP. Cuando no se emplean catalizadores, la MWD y la CD son las de HfP. Cuando se emplean catalizadores individuales, la MWD y la CD son las generadas por los propios catalizadores. El cambio de la relación de catalizadores cambia la MWD y la CD de la de los originales. La relación se puede cambiar para objetivos específicos de MWD y CD.

Los catalizadores se pueden elegir para controlar el cambio en MWD o CD del polímero formado. El empleo de catalizadores que produzcan polímeros de peso molecular inferior o superior al HfP ampliará la distribución del peso molecular. La respuesta del Mw de los polímeros preparados a partir de los componentes individuales frente a H₂/C₂ puede usarse como una guía para la selección. Por ejemplo, un catalizador que tiene menos respuesta al hidrógeno que HfP producirá un Mw mayor que un polímero producido por HfP por sí mismo, como se muestra en la Figura 2. Además, un catalizador que tiene una mayor respuesta a hidrógeno que HfP, en una combinación con HfP, producirá un Mw menor que HfP por sí mismo.

Además de seleccionar catalizadores para ampliar la MWD, se pueden seleccionar catalizadores para cambiar la distribución de la composición. Por ejemplo, el empleo de catalizadores que incorporan menos o más comonomero que HfP ampliará la distribución de la composición. Una guía aproximada para este efecto, como se discute adicionalmente a continuación, son las relaciones relativas de gas C₆/C₂ requeridas para preparar una resina de aproximadamente 0,92 D a partir de diferentes catalizadores. Aquellos catalizadores que dan mayores diferencias en las relaciones de gas C₆/C₂ de HfP ampliarán más la CD. Las distribuciones de pesos moleculares también pueden cambiarse empleando un catalizador que produzca una MWD diferente pero un peso molecular medio similar al de HfP.

La combinación de catalizadores con HfP puede producir una MWD que es mayor de lo esperado a partir de la combinación teórica de los catalizadores individuales. Los materiales deseables basados en un catalizador de base HfP se fabrican cuando las capacidades de incorporación de comonomero y Mw de los catalizadores son ambas superiores a HfP. De manera similar, también se forman materiales deseables cuando las capacidades de incorporación de comonomero y Mw de los catalizadores son ambas inferiores a HfP. Además, los materiales deseables se fabrican cuando el Mw y de los catalizadores son similares y las capacidades de incorporación de comonomero son inferiores a HfP.

Preparación de un catalizador de polimerización soportado conjuntamente

La Figura 4 es un diagrama de flujo de un método 400 para fabricar un catalizador de polimerización soportado conjuntamente. El método 400 comienza en el bloque 402 con la generación de un gráfico de la relación hidrógeno /etileno frente al recíproco del peso molecular de un polímero generado por cada uno de varios catalizadores. Como se discute en el presente documento, la pendiente de cada gráfico indica la respuesta del catalizador correspondiente a un nivel de hidrógeno.

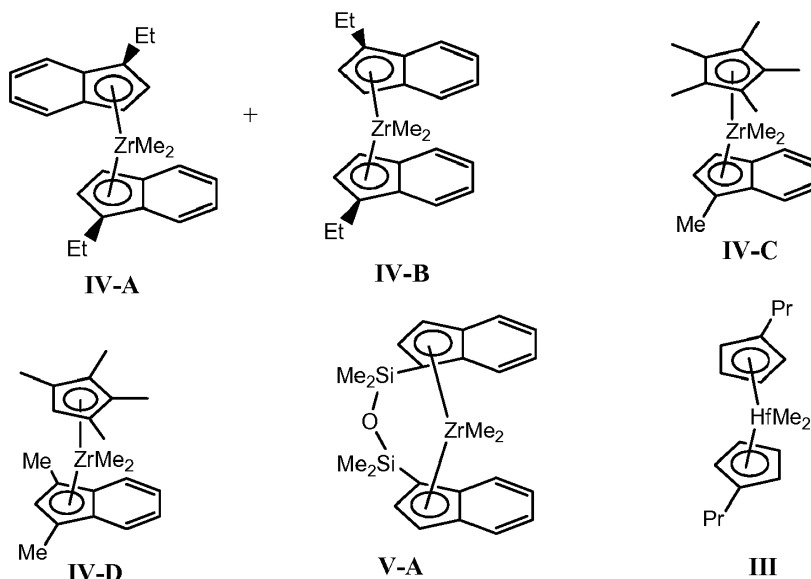
En el bloque 404, se determina un valor para la relación de comonomero/etileno para cada uno de los catalizadores que se pueden usar para lograr una única densidad objetivo, tal como 0,92. El valor de la relación usada para conseguir la densidad objetivo indica la capacidad del catalizador para incorporar comonomero. En el bloque 406, se selecciona un primer catalizador para el catalizador de polimerización soportado conjuntamente. Por ejemplo, el

primer catalizador puede ser un catalizador comercial comúnmente usado, o puede seleccionarse de modo que tenga una capacidad baja o alta para incorporar comonómero y una respuesta alta o baja al hidrógeno.

En el bloque 408, se selecciona un segundo catalizador para el catalizador de polimerización soportado conjuntamente. El segundo catalizador puede seleccionarse de modo que tenga una pendiente de la gráfica para la relación hidrógeno /etileno frente al recíproco de peso molecular al menos aproximadamente 1,5 veces mayor que la pendiente de la gráfica para el primer catalizador. Además, el segundo catalizador puede seleccionarse de modo que tenga un valor para la relación de comonómero/etileno que sea menor que aproximadamente 0,5 veces la relación de comonómero/etileno del primer catalizador. En el bloque 410, el primer catalizador y el segundo catalizador pueden estar soportados conjuntamente en un único soporte para crear el catalizador de polimerización soportado conjuntamente, por ejemplo, usando las técnicas de compensación descritas en el presente documento, entre otras.

Procedimientos generales para formar componentes de catalizador

Catalizadores



Experimental

Todas las manipulaciones se realizaron en una caja de guantes purgada con N_2 o usando técnicas estándar de Schlenk. Todos los disolventes anhidros se adquirieron de Sigma-Aldrich y se desgasificaron y se secaron sobre perlas de Al_2O_3 calcinadas o tamices moleculares antes de su uso. El tolueno para las preparaciones catalíticas se secó previamente con perlas de Al_2O_3 y luego se secó sobre SMAO 757 antes de su uso. Los disolventes deuterados se adquirieron en Cambridge Isotope Laboratories y se desgasificaron y se secaron sobre perlas de alúmina o tamices moleculares antes de su uso. Los reactivos utilizados se adquirieron de Sigma-Aldrich, con la excepción de $ZrCl_4$ 99+ % que se adquirió de Strem Chemicals, y bis(n-propil-ciclopentadienil)hafnio dimetilo ($HfPMe_2$) se adquirió de Boulder Scientific n.º de lote BSC3220-8-0002. Las mediciones de ^1H RMN se registraron en espectrómetros Bruker de 250Mz y Bruker de 500Mz.

Síntesis de *Rac-meso* - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo $(1-EtInd)_2ZrMe_2$ (IV-A/IV-B)

Indenillitio. ndeno recién destilado (50,43 g, 434, 1 mmol) se disolvió en 1 L de pentano. Se añadieron Et_2O (25 m), luego n-butilitio 1,6 M en hexanos (268,5 ml, 429,6 mmol) a la disolución de agitación transparente durante un intervalo de 5 min. Precipitó un sólido blanco y el sobrenadante adoptó un color amarillo claro. Después de agitar durante la noche, se filtró la suspensión y luego se secó a vacío para producir un sólido blanco (46,51 g, 381,0 mmol, 88,7 %). ^1H RMN ($THF-d_8$): δ 5,91 (d, 2H), 6,44 (m, 2H), 6,51 (t, 1H), 7,31 (m, 2H).

1-Etilindeno. Se disolvieron 46,51 g (380,95 mmol) de indenil-litio en 250 mL de Et_2O , y se preparó una solución aparte de 95,94 g (615,12 mmol) de yoduro de etilo en 400 mL de Et_2O . La solución de yoduro de etilo se enfrió a -30 °C y la solución de indenil-litio se enfrió a $0-10$ °C usando un baño de hielo seco/ acetona. Se añadió el indenillitio a la disolución de agitación transparente de yoduro de etilo a través de una transferencia mediante cánula. La disolución tornó de color amarillo claro a amarillo tras la adición de la disolución de indenillitio. Se dejó agitar la reacción durante la noche y se calentó lentamente hasta temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, se introdujo el matraz en la cámara y se redujo el Et_2O a vacío. Una vez que el LiI comenzó a precipitar, se añadieron 300 mL de pentano y la suspensión blanca se filtró dando como resultado una solución naranja claro. Se evaporó el pentano donde se precipitó más LiI y se obtuvo un líquido oleoso naranja claro. Se destiló el producto en bruto a presión reducida usando una bomba de vacío rotatoria para dar un líquido

transparente amarillo claro. La RMN ^1H mostró -90 % de 1-etilindeno y ~10 % de 3-etilindeno. La posible isomerización podría haber ocurrido debido a una pequeña cantidad de ácido presente durante la destilación, ya que no estaba presente en el espectro de ^1H RMN en bruto. Se aislaron 44,27 g (306,96 mmol) de producto para un rendimiento del 80,6 %. ^1H -RMN (CD_2Cl_2): δ 0,96 (3H, t), 1,59 (1H, q), 1,99 (1H, q), 3,41 (1H, m), 6,58 (1H, d), 6,59 (1H, d), 7,24 (2H, m), 7,41 (2H, dd).

1-Etil indenil-litio. Se disolvieron 44,27 g (306,98 mmol) de 1-etilindeno que contenía ~10 % de 3-etilindeno en 500 mL de pentano y aproximadamente 3 mL de Et_2O . A la solución en agitación transparente se añadieron 188,28 mL (301,25 mmol) de n-butil-litio 1,6 M en hexanos durante 10 minutos. Se formó inmediatamente un precipitado blanco escamoso y provocó la parada de la agitación. Se agitó manualmente la mezcla para asegurar la incorporación adecuada de reactivos y se dejó reposar la suspensión durante la noche. La suspensión se filtró y el sólido blanco se secó al vacío. Se obtuvieron 43,27 g (288,18 mmol) de producto para un rendimiento del 95,7 %. ^1H -RMN (THF-d_8): δ 1,26 (3H, triplete), 2,86 (2H, cuartete), 5,72 (doblete, 1H), 6,38 (dd 1H), 6,43 (2H, m), 7,26 (1H, t), 7,30 (1H, m).

Rac-meso - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (1-EtInd) $_2\text{ZrMe}_2$ (IV-A/B)

Se disolvieron 7,00 g (46,65 mmol) de 1-etil-indenil-litio en 74 mL de 1, 2-dimetoxietano (DME) y se preparó una solución separada con 5,43 g (23,30 mmol) de ZrCl_4 en 75 mL de DME. A la disolución transparente de ZrCl_4 se le añadió la disolución amarilla brillante de 1-etil-indenillitio mediante una pipeta a lo largo de un periodo de quince minutos. Tras la adición inicial, la solución adquirió un color amarillo, y después de 5 minutos en la adición se formó un precipitado y siguió un color amarillo anaranjado. Diez minutos tras la adición, el sobrenadante se volvió naranja con un precipitado amarillo, y una vez que se añadió la disolución de 1-etil-indenillitio, la mezcla se volvió a poner amarilla. Se dejó agitar la reacción durante la noche. Un espectro de ^1H -RMN en bruto de la suspensión mostró una relación *rac*/*meso* de ~1,1:1; sin embargo, esto puede ser erróneo ya que el isómero *rac* es más soluble en DME que el isómero *meso*. Independientemente de la relación de isómeros, se añadieron 15,61 mL (46,83 mmol) de CH_3MgBr 3,0 M en Et_2O en porciones de 1 mL durante diez minutos. Después de la décima adición, la mezcla amarilla adquirió un color anaranjado. Tras la adición final del reactivo de Grignard, la mezcla se había vuelto marrón y se dejó agitar la reacción durante la noche. Un espectro de ^1H -RMN de la mezcla bruta reveló una relación *meso*/*rac* de 1,1:1. El DME se evaporó y el sólido marrón se extrajo con 3 x 20 mL de tolueno más 10 mL adicionales. El sólido marrón claro obtenido después de la eliminación del disolvente se lavó con 10 mL de pentano y se secó *al vacío*. Se obtuvieron 8,26 g (20,26 mmol) del sólido de color blanquecino para un rendimiento del 87 %.

Datos espectrales de dicloruro: ^1H -RMN (CD_2Cl_2): δ 1,16 (6,34H, t, *rac*), 1,24 (6H, t, *meso*), 2,73-2,97 (8H, solapamiento q), 5,69 (1,82H, dd, *meso*), 5,94 (1,92H, dd, *rac*), 6,06 (1,99H, d, *rac*), 6,35 (1,84H, d, *meso*), 7,22-7,65 (16H, m).

Datos espectrales de dimetilo: ^1H RMN (C_6D_6): δ -1,40 (3,33H, s, *meso*), -0,895 (6H, s, *rac*), -0,323 (3,34H, s, *meso*), 1,07 (13H, superposición t), 2,47 (4H, superposición q), 2,72 (4H, q), 5,45 - 5,52 (8H, m), 6,91 (8H, m), 7,06 - 7,13 (4H, m), 7,30 (4H, m).

Síntesis de *Rac-meso* - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (1-EtInd) $_2\text{ZrMe}_2$ (IV-A/B)

A una solución de ZrCl_4 (20,8 g; 89,3 mmol) en 1,2-dimetoxietano (DME) (aproximadamente 100 mL) se añadió una solución de 1-etil-indenil-litio (26,8 g; 178 mmol) disuelto en 1,2-dimetoxietano (DME) (aproximadamente 200 mL) en porciones de aproximadamente 5 mL durante 15 minutos. Se añadió DME adicional según fuera necesario para evitar que la reacción se volviera demasiado espesa para agitar. El volumen total al final de la adición fue de aproximadamente 425 mL. Inmediatamente antes de la adición de la solución de 1-etil-indenil-litio y aproximadamente a mitad de la adición, se añadió pentano (aproximadamente 10 mL) a la mezcla de reacción y se eliminó al vacío con el fin de reducir la temperatura. Después de agitar aproximadamente 4 h a temperatura ambiente, se retiró una alícuota de la suspensión y se secó. La RMN ^1H del sólido así obtenido se tomó en CD_2Cl_2 y mostró una relación *rac*/*meso* de 0,7:1.

Se evaporaron aproximadamente 100 mL del disolvente de la reacción y se añadió solución de metil-litio (1,6 M en éter; 111 mL; 178 mmol) en porciones (aproximadamente 20 mL) durante aproximadamente una hora. Después de agitar durante la noche, la relación *rac*/*meso* fue de 0,7:1,0. Se añadió solución adicional de MeLi (1,6 M en éter; 7,0 mL; 11,2 mmol) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. La relación *rac*/*meso* fue de 0,9:1 según se determinó mediante RMN ^1H . El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 300 mL; 60 °C), se filtró y se concentró a aproximadamente 100 mL de volumen total y luego se enfrió a -20 °C durante la noche. El sólido se aisló por filtración, se lavó con pentano frío (2 x 50 mL) y se secó al vacío proporcionando 29,2 g de sólido con una relación *rac*/*meso* de 0,94:1. El sólido aislado se extrajo con hexano caliente (aproximadamente 150 mL), se separó por filtración de una pequeña cantidad de sólido rosa. El volumen se redujo a aproximadamente 125 mL y la solución se trató con cloruro de trimetilsililo (2,0 mL). La solución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para volver a disolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. Después de reposar durante la noche, el matraz se enfrió a -20 °C, lo que provocó que precipitara algo de sólido rosa. El matraz se calentó a 55 °C y se añadieron hexanos adicionales (aproximadamente 75 mL) junto con cloruro de trimetilsililo (5,0 mL). Esto se mantuvo a 55 °C durante dos horas, la reacción se filtró para dar una solución amarilla. La solución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para volver a disolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. El sólido precipitado se aisló por filtración, se lavó con pentano frío (2 x 30 mL), se secó al vacío a 55 °C. El rendimiento fue de 21,1 g con una relación *rac*/*meso* de 1,19/1.

Síntesis de *meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂

Se disolvió 1-etilindenil-litio (1,0 g; 6,7 mmol) en dimetoxietano (DME) (7,7 mL) y se enfrió a -20 °C. Se añadió ZrCl₄ sólido (0,781 g; 3,35 mmol) en porciones durante 5 minutos y la reacción se continuó durante la noche. Después de eliminar las sustancias volátiles, los sólidos amarillos así obtenidos se extrajeron con CH₂Cl₂ hasta que no quedó color amarillo. El CH₂Cl₂ se eliminó al vacío dejando un sólido amarillo. Rendimiento = 1,14 g con una relación *meso*/*rac* de 19:1.

Conversión de *meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂ en *meso*-(1-EtInd)₂ZrMe₂

***meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂** (1:19 *rac*/*meso*; 307 mg; 0,68 mmol) se suspendió en Et₂O (aproximadamente 10 mL) y se añadió MeMgBr (3,0 M en Et₂O; 0,47 mL; 1,41 mmol). La reacción se secó y se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 18 mL a 60 °C), se filtró y se secó hasta un sólido amarillo claro (240 mg). La RMN ¹H en C₆D₆ mostró que se retuvo la relación *rac*/*meso* de 1:19.

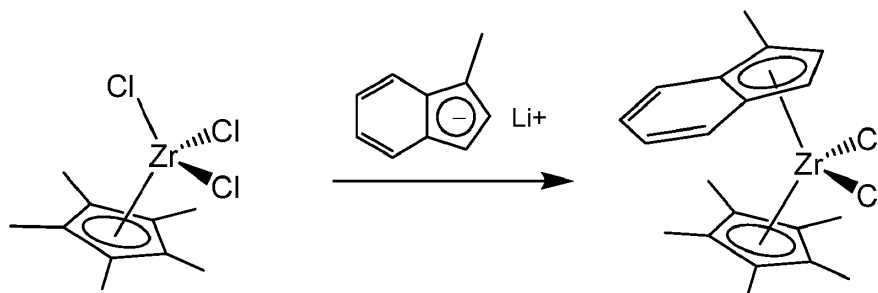
Conversión de 1:1 *rac*/*meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂ a 1:1 *rac*/*meso*-(1-EtInd)₂ZrMe₂

(1-EtInd)₂ZrCl₂ (1:1 *rac*/*meso*; 12,2 g; 27,2 mmol) se suspendió en Et₂O (aproximadamente 80 mL) y se añadió MeMgBr (2,6 M en Et₂O; 23,2 mL; 60,3 mmol). La reacción se agitó durante la noche, la reacción se secó y se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 300 mL), se filtró y aproximadamente 1 mL de la solución se secó y la RMN ¹H en C₆D₆ mostró una relación *meso*/*rac* 1:1 muy limpia de **(1-EtInd)₂ZrMe₂**.

Conversión de (1-EtInd)₂ZrCl₂ rico en *meso* a (1-EtInd)₂ZrMe₂ próximo a 1:1 *rac*/*meso*

***meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂** (1:5 *rac*/*meso*; 244 mg; 0,54 mmol) se suspendió en Et₂O (aproximadamente 5 mL) y se añadió MeLi (1,6 M en Et₂O; 0,69 mL; 1,10 mmol). La reacción se agitó durante la noche, se filtró y una alícuota de la mezcla de reacción filtrada se secó. La RMN ¹H en C₆D₆ mostró una relación *rac*/*meso* 1:1,24.

Síntesis de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio(IV) dimetilo (IV-C)



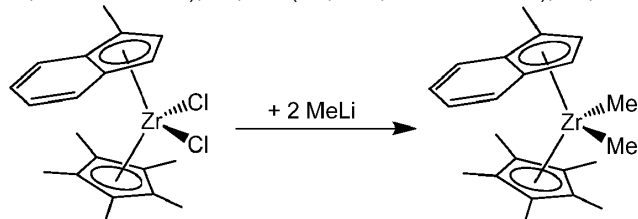
Dicloruro de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio(IV)

En la caja seca, se pesó aceite de 1-metil-1*H*-indeno (1,85 g, 14,2 mmol) en un matraz de fondo redondo de 250 ml y se disolvió en 25 ml de dietil éter seco. Se añadió *n*-butillitio (1,6 M en hexanos, 12,0 ml, 19,2 mmol) gota a gota desde una aguja/jeringa de 20 ml para formar una disolución amarilla. Se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos.

A la solución amarillo-naranja de (1-metil)indenil-litio se añadió Cp^{*}ZrCl₃ (4,51 g, 13,5 mmol, usado como se recibió de Aldrich-475181) rápidamente en una porción como un sólido cristalino amarillo. Se agitó la suspensión de color amarillo-naranja durante la noche a temperatura ambiente.

La mezcla se dejó sedimentar durante 30 min. La solución de color marrón oscuro se decantó a partir de sólidos de color amarillo pálido, se enjuagaron los sólidos sobre frita de vidrio con 100 ml de éter seco. Se extrajeron los sólidos en frita con 100 ml de diclorometano, proporcionando una suspensión amarilla. Se filtraron a través de un tapón de Celite sobre frita y se evaporaron los compuestos volátiles para producir un sólido amarillo. Se recristalizó en éter/pentano para proporcionar 2,70 g (47 %). Material adicional obtenido a partir de las aguas madres: 1,19 g (20 %)

^1H RMN (C_6D_6 , 500 MHz, 35 °C): δ 1,70 (15H, s, Cp^{*}), 2,30 (3H, s, indenilo CH_3), 5,56 (2H, ABq, indenilo CH , CH), 7,05 (1H, dd, indenilo CH), 7,10 (1H, dd, indenilo CH), 7,24 (1H, dt, indenilo CH), 7,56 (1H, dq, indenilo CH).

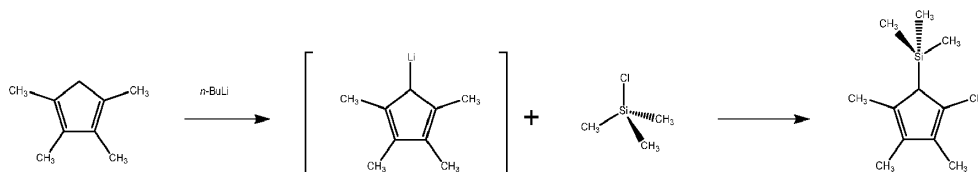


(1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio(IV)dimetilo (IV-C)

Se suspendió dicloruro de (1-metilindenil) (pentametilciclopentadienil) zirconio (4,92 g, 11,5 mmol) en 50 ml de dietil éter y se enfrió hasta -50 °C. A esto, se añadió lentamente una disolución de MeLi (14,8 ml de una disolución 1,71 M en dietil éter, 25,4 mmol) lentamente mediante una jeringa. Se dejó agitar la mezcla y se calentó lentamente hasta temperatura ambiente para dar una suspensión rosa. Después de 16 h, se eliminó el disolvente a vacío y se extrajo el residuo con tolueno. Se retiraron los componentes insolubles mediante filtración a través de una frita revestida con Celite y se eliminó el disolvente para dar un sólido oleoso naranja. Se lavó el sólido con pentano y se secó a vacío (3,89 g, rendimiento del 88 %). ^1H -RMN δ (C_6D_6): 7,53 (d, 1H, 8-IndH), 7,13 - 6,99 (m, 3H, 5,6,7-Ind H), 5,21 (d, 1H, 2-IndH), 5,11 (d, 1H, 3-Ind H), 2,20 (s, 3H, 1-MeInd), 1,69 (s, 15H, CpMe₅), -0,51 (s, 3H, ZrMe), -1,45 (s, 3H, ZrMe).

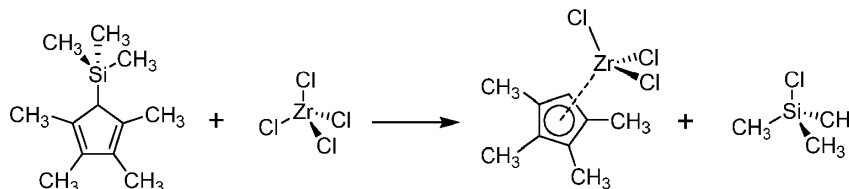
Síntesis de (1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)circonio dimetilo [(1,3-Me₂Ind)(CpMe₄)]ZrMe₂ (IV-D)

2,3,4,5-tetrametil-1-trimetilsilil-ciclopenta-2,4-dieno:



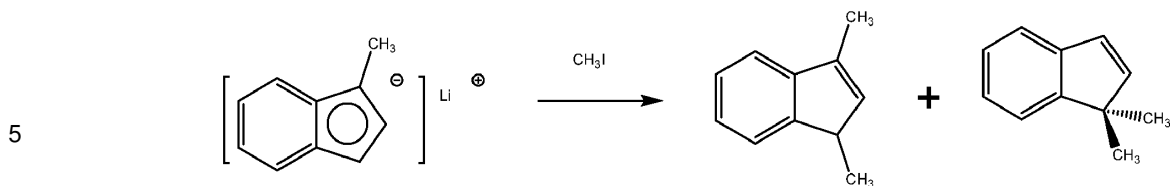
En un matraz Erlenmeyer de 2 litros, se disolvió aceite amarillo de tetrametilciclopentadieno (50 g, 409 mmol — obtenido de Boulder Scientific) en 1 litro de THF anhidro. Se agitó a temperatura ambiente mientras se añadía *n*-butillitio (175 ml, 437 mmol) a través de una jeringa de plástico de 60 ml con una aguja de calibre 20 que regulaba el flujo gota a gota. Se observó formación de un precipitado amarillo pálido. La reacción es una suspensión amarilla tras la adición completa de reactivo de litio. Se agitó 1 h a temperatura ambiente, después con agitación vigorosa se añadió clortrimetilsilano (60 ml, 470 mmol) y la reacción se dejó agitar durante la noche a temperatura ambiente. Después de agitar a temperatura ambiente durante 15 h, la mezcla es una solución amarilla. Se eliminó el disolvente THF con una corriente de N₂ para proporcionar un residuo oleoso, que luego se extrajo con 1 litro de pentano seco y se filtró a través de una almohadilla de celite en fritas gruesas. Se eliminaron los compuestos volátiles a vacío para proporcionar un producto como aceite amarillo: 62,9 g, 79 %. ^1H RMN (C_6D_6 , 250 MHz): δ -0,04 (s, Si(CH₃)₃), δ 1,81, (s, CH₃), δ 1,90 (s, CH₃), δ 2,67 (s, CH)

Síntesis de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil)circonio



En una caja seca, se cargó ZrCl₄ sólido (30,0 g, 129 mmol) en un recipiente a presión Chemglass de 450 ml con barra de centrifugación magnética, suspendido en 100 ml de tolueno seco. Se dispensó 2,3,4,5-tetrametil-1-trimetilsilil-ciclopenta-2,4-dieno como un aceite de color amarillo (27,5 g, 142 mmol) y se enjuagó con 100 ml adicionales de tolueno seco. Se selló el recipiente a presión con un tapón roscado con una junta tórica de Viton, y se calentó sobre un manto de calentamiento de aluminio ajustado a 110 °C durante 90 min. La disolución se oscurece con el tiempo, y estaban presentes componentes insolubles durante la reacción. Se dejó agitar el recipiente durante la noche y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se abrió el recipiente y se redujo el volumen de disolvente bajo corriente de N₂, proporcionando un lodo rojo espeso. Se extrajo con 2 x 50 ml de pentano seco, luego con 100 ml de éter seco. Se eliminó la disolución roja y se recuperó el producto como un sólido rojo pálido: 35,4 g, 85 %. ^1H RMN (C_6D_6 , 250 MHz): δ 1,89 (br s, CH₃), δ 2,05 (br s, CH₃), δ 5,78 (br s, CH)

Síntesis de 1,3-dimetilindeno

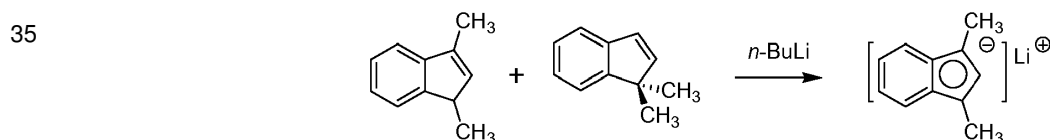


10 1-metil-indenillitio: Se disolvió 3-metilindeno recién destilado (33,75 g, 259,24 mmol) en pentano (1 L). Se añadieron Et₂O (10 ml), después n-butil-litio 1,6 M en hexanos (107 mL, 171,2 mmol) y n-butil-litio 2,5 M en hexanos (34,2 mL, 85,5 mmol) a la solución en agitación transparente. Se precipitó inmediatamente un sólido blanco escamoso. Después de agitar durante la noche, se filtró la suspensión y se secó el sólido blanco a vacío (33,88 g, 248,90 mmol, 97 %). ¹H RMN (THF-d₈): δ 2,41 (s, 3H), 5,68 (d, 1H), 6,31 (d, 1H), 6,41 (m, 2H), 7,22 (m, 2H).

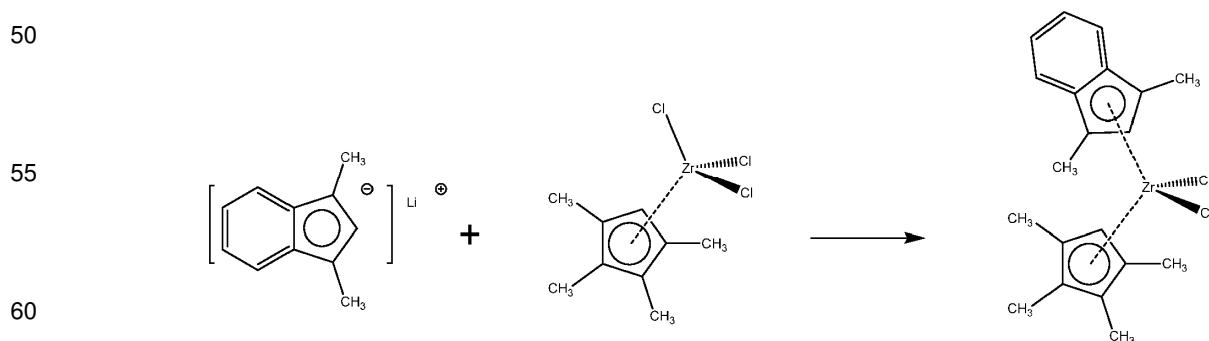
15 En una caja seca, se disolvió yodometano (2,0 ml, 32,1 mmol) en 80 ml de dietil éter seco en un matraz de fondo redondo de 250 ml con una barra de agitación magnética Spinbar. El matraz se colocó en un baño frío de isohexano (-25 °C) en un dewar de boca ancha. En un matraz Erlenmeyer de 100 ml independiente, se preparó una disolución a temperatura ambiente de 1-metilindenillitio (3,50 g, 25,7 mmol) en 50 ml de dietil éter seco, proporcionando una disolución amarilla. Se realizó la adición lenta, gota a gota de la disolución de indenillitio a la disolución agitada fría de yodometano a lo largo de 15 min. Se continuó la agitación a baja temperatura durante 30 min, luego se retiró el baño frío y se dejó que la reacción se calentara hasta temperatura ambiente durante la noche. La disolución es blanca turbia después de agitar 15 h a temperatura ambiente. Se redujo el volumen de disolución bajo un flujo de nitrógeno, luego se evaporaron los compuestos volátiles a alto vacío. Se extrajeron los sólidos con 2x80 ml de isohexano y se filtraron a través de una almohadilla de celite sobre fritas gruesas. Se evaporaron los filtrados a alto vacío para proporcionar un aceite marrón. Se disolvió en 5 ml de diclorometano y se cargó mediante pipeta en una columna de gel de sílice (Biotage SNAP 100 g), eluyendo con diclorometano:isohexano (gradiente, 2-20 %). Se combinaron las fracciones y se evaporaron para proporcionar un aceite transparente. Se recogieron 2,54 g, 68 %.

30 ¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz): δ 1,11 (d, J = 7,5 Hz, -CHCH₃), δ 1,96 (s, CH=CCH₃), δ 3,22 (m, CHCH₃), δ 5,91 (m, CH=CCH₃), δ 7,15-7,27 (CH aromático). La mezcla contiene el isómero menor 3,3-dimetilindeno en una relación 1:10 con el producto deseado. δ 1,17 (s, CH₃), δ 6,14 (d, J=5,5 Hz, CHH), δ 6,51 (d, J=5,5 Hz, CHH).

Síntesis de 1,3-dimetilindenil litio



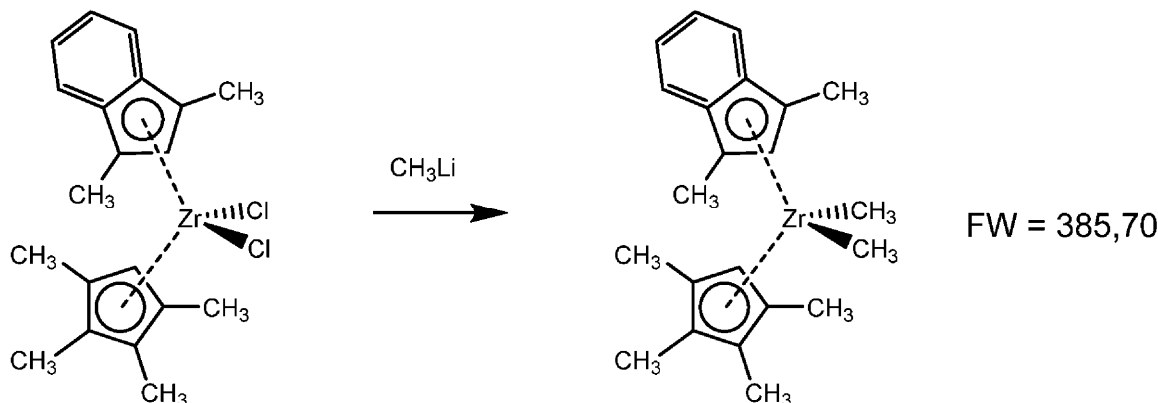
40 Se disolvieron 2,54 g (17,6 mmol) de aceite transparente, una mezcla 10:1 de 1,3-dimetilindeno y 3,3-dimetilindeno, en 35 ml de pentano seco. Se agitó a temperatura ambiente, se añadió lentamente, gota a gota como 6,2 ml de una disolución en hexano 2,5 M de n-butilitio (15,5 mmol). Se formó inmediatamente un precipitado blanco. Se agitó a temperatura ambiente durante 45 min, luego se filtró el sobrenadante a través de una cánula. Se suspendió el residuo en 30 ml de pentano seco y se enfrió en un congelador de caja seca (-27 °C) durante 60 min. Se filtró el sobrenadante y se secó al vacío hasta polvo blanco, 2,34 g (88 %) y se usó tal cual para la etapa de reacción posterior sin caracterización.

Síntesis de **dicloruro** de [(1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)]circonio:

65 Se pesaron 3,50 g (10,98 mmol) de polvo beis de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil) zirconio en un frasco de vidrio de fondo plano de 100 ml con una barra de agitación magnética Spinbar. Se suspendieron en 80 ml de dietil éter seco. Se agitaron como 1,3-dimetilindenillitio (1,65 g, 10,99 mmol) añadido como polvo a lo largo de varios minutos. Se enjuagaron con 20 ml adicionales de éter. Se tapó el frasco y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se mezcló una

suspensión amarilla después de agitar 15 h a temperatura ambiente. Se evaporaron los compuestos volátiles a alto vacío, luego se extrajo el residuo con 2 x 80 ml de diclorometano. Se filtraron a través de un lecho de Celite en frita gruesa. Se concentraron a vacío y se filtraron nuevamente a través de Celite nuevo en frita gruesa. Se secaron a vacío para dar un polvo amarillo suelto libre, 3,6 g (77 %). ^1H RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ 1,89 (s, CH_3 de Cp^{Me_4}), δ 1,90 (s, CH_3 de Cp^{Me_4}), δ 2,40 (s, CH_3 del fragmento C_9), δ 5,67 (s, CH de Cp^{Me_4}), δ 6,33 (s, CH del fragmento C_9), δ 7,24 (AA'BB', CH aromático del fragmento C_9), δ 7,52 (AA'BB', CH aromático del fragmento C_9). Contiene aproximadamente el 15 % de dietil éter.

Síntesis de [(1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)]circonio dimetilo (IV-D)



En la caja seca, se suspendió polvo amarillo brillante de $(1,3\text{-Me}_2\text{Ind})(\text{Cp}^{\text{Me}_4})\text{ZrCl}_2$ (3,6 g, 8,4 mmol) en 75 ml de éter dietílico seco en un frasco de fondo plano de vidrio ámbar de 100 ml con barra giratoria magnética. Se enfrió el frasco a -10°C en baño de isohexano, se agitó como solución de metil-litio (1,6 M en éter) se suministró mediante jeringa en porciones (4 x 3 ml, 19,2 mmol). Se tapó el frasco con una membrana de goma y se agitó durante la noche, permitiendo que el baño frío se calentara lentamente hasta temperatura ambiente. Se evaporó la suspensión hasta sequedad a alto vacío. Se extrajo con 3 x 50 ml de diclorometano y se filtró a través de Celite en frita gruesa. Se concentró bajo corriente de nitrógeno, luego se añadió pentano. Luego se agitó 15 min, después se evaporaron los compuestos volátiles. Se lavaron los sólidos con pentano frío, se secaron a vacío. Se recogió como polvo beis, 1,67 g; segunda recogida recuperada del filtrado, 0,52 g. El rendimiento combinado es de 2,19 g, 67 %. ^1H RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ -1,22 (s, ZrCH_3), 1,78 (s, CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 1,87 (s, CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 2,25 (s, CH_3 del fragmento C_9), 4,92 (s, CH del fragmento Cp^{Me_4}), 5,60 (s, CH del fragmento C_9), 7,14 (AA'BB', CH aromático del fragmento C_9), 7,44 (AA'BB', CH aromático del fragmento C_9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 11,64 (CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 12,91 (CH_3 del fragmento C_9), 13,25 (CH_3 del fragmento Cp^{Me_4}), 37,23 (ZrCH_3), 106,34 (CH del fragmento Cp^{Me_4}), 115,55 (CH del fragmento C_9); resonancias cuaternarias de ^{13}C 107,36, 117,51, 122,69, 125,06.

Síntesis de Meso-O-(1-SiMe₂Indenil)₂circonio dimetilo (V-A)

A una suspensión de *meso*-O-(SiMe₂Indenil)₂ZrCl₂ (adquirido de Süd-Chemie Catalytic a; 40,0 g; 83,2 mmol) en aproximadamente 300 mL de éter se añadieron 54,0 mL de MeMgBr (3,0 M/éter; 162 mmol) a temperatura ambiente. Después de agitar la suspensión durante 1,5 horas, se eliminaron las sustancias volátiles; se añadió heptano (aproximadamente 300 mL) al sólido resultante y se calentó a 80°C durante 30 minutos. La suspensión se filtró y el sobrenadante se enfrió a -30°C dando como resultado la formación de un sólido cristalino que se aisló por filtración, se lavó con pentano y se secó al vacío. El rendimiento fue de 26,0 g. ^1H RMN δ (C_6D_6): 7,57 (m, 2H), 7,42 (m, 2H), 7,02 (m, 2H), 6,94 (m, 2H), 6,31 (d, 2H), 5,82 (d, 2H), 0,44 (s, 6H), 0,34 (s, 6H), 0,00 (s, 3H), -2,07 (s, 3H).

Preparaciones de catalizador

Deshidratación de sílice a 610°C

Se cargó sílice Ineos ES757 (3969 g) en un deshidratador (6 pies de longitud, 6,25 de diámetro) equipado con un calentador de 3 zonas y luego se fluidizó con gas N₂ seco a un caudal de 0,12 ft³/s. Después de esto, se elevó la temperatura hasta 200°C en un período de 2 h. Después de mantener a 200°C durante 2 h, se elevó la temperatura hasta 610°C en un período de 6 h. Después de mantener a 610°C durante 4 h, se dejó enfriar la temperatura hasta temperatura ambiente a lo largo de 12 h. La sílice se transfirió bajo N₂ a una lata APC y después se almacenó bajo presión de N₂ (239 kPa (20 psig)).

Preparación de metilaluminoxano soportado sobre sílice (SMAO)

En un procedimiento típico, se añadió sílice Ineos ES757 (741 g), deshidratada a 610°C , a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico superior) de tolueno (2 L) y solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). Se extrajo la sílice con tolueno (200 ml), luego se calentó la mezcla hasta 90°C durante 3 h.

Después de eso, se eliminaron los compuestos volátiles mediante aplicación de vacío y calor suave (40 °C) durante la noche, después se dejó enfriar el sólido hasta temperatura ambiente.

Preparación típica del catalizador a pequeña escala para el reactor de lecho salino de laboratorio

En una caja seca purgada con N₂, se transfirieron 3,00 gramos de SMAO (4,5 mmol de MAO/g de SMAO) a un mezclador Cel-Stir de 125 ml. Se añadió pentano (50 mL) para crear una suspensión. La suspensión se agitó a temperatura ambiente. El metaloceno (0,11 mmol) se disolvió en una cantidad mínima de tolueno (~2 mL). Esta solución se añadió a continuación a la suspensión en agitación. La mezcla se dejó agitar durante una hora. Después del tiempo asignado, la mezcla se filtró sobre una frita de vidrio y se lavó con pentano fresco (2 x 10 mL) y después se secó durante al menos una hora.

Descripción del reactor de lecho salino de laboratorio

Bajo una atmósfera de N₂, se cargó un autoclave de 2 L con sal seca (200 g) y SMAO (3 g). A una presión de 115 Kpa (2 psig) de N₂, se añadió 1-hexeno desgasificado seco (véase la Tabla 6) al reactor con una jeringa. El reactor se selló, se calentó a 80 °C mientras se agitaba el lecho, después se cargó con N₂ a una presión de 239 kPa (20 psig). A continuación, se inyectó catalizador sólido en el reactor con etileno a una presión de 1620 mPa (220 psig); se permitió el flujo de etileno en el transcurso de la operación. La temperatura se elevó a 85 °C. Se alimentó hexeno al reactor como una relación al flujo de etileno (0,08 g/g). Se alimentó hidrógeno al reactor como una relación al flujo de etileno según la descripción de la tabla. Las relaciones de hidrógeno y etileno se midieron mediante análisis de GC en línea. Las polimerizaciones se detuvieron después de 1 h ventilando el reactor, enfriando a temperatura ambiente y después exponiendo al aire. La sal se eliminó agitando el producto bruto en agua. El polímero se obtuvo por filtración y después se secó en un horno de vacío.

Tabla 6: Condiciones de alimentación para experimentos de laboratorio en reactores de lecho salino

SMAO-Metaloceno	Carga inicial C6 (mL)	Carga inicial H2 (sccm)	Relación de alimentación C6/C2 (g/g)	Relación de alimentación H2/C2 (mg/g)	Cantidad de cat usada (mg)
IV-A/B	2	0	0,08	0	18,3
IV-A/B	2	17	0,08	0	41,5
IV-A/B	2	100	0,08	3	43,5
IV-C	2	0	0,08	0	18,3
IV-C	3	10,5	0,08	0	40,3
IV-C	4,9	10,5	0,08	0	38,9
IV-C	3	45	0,08	3	43,5
IV-C	3	400	0,08	3	43,5
IV-D	2	51	0,08	0	30,4
IV-D	2	51	0,08	0	30,7
III	2	261	0,08	1	50,8
III	2	300	0,08	1	30,4
III	2	0	0,08	0	41,7
III	2	100	0,08	3	40,1

Tabla 7: Resultados de polimerización para experimentos de laboratorio en reactores de lecho salino

SMAO-Metaloceno	Productividad (g/g)	Promedio H2/C2 (ppm/mol)	Mn /1000	Mw/1000	Mz /1000	Mw/Mn	Contenido de SCB Me/1000C (Corr)
IV-A/B	1530	0,5	39	131	278	3,4	6,1
IV-A/B	1525	0,5	40	126	264	3,2	6,0
IV-A/B	993	4,2	11	47	116	4,3	5,3

SMAO-Metaloceno	Productividad (g/g)	Promedio H ₂ /C ₂ (ppm/mol)	Mn /1000	Mw/1000	Mz /1000	Mw/Mn	Contenido de SCB Me/1000C (Corr)
IV-C	1350	0,2	57	204	471	3,5	3,4
IV-C	1953	0,2	57	187	371	3,3	4,9
IV-C	1900	0,5	34	145	312	4,2	6,2
IV-C	777	4,3	13	60	134	4,6	3,8
IV-C	805	6,3	9	48	118	5,6	3,4
IV-D	1751	0,3	39	168	427	4,3	6,1
IV-D	641	4,3	19	73	142	3,8	3,8
III	3510	2,0	69	193	432	2,8	12,5
III	4846	4,2	43	114	220	2,7	9,5
III	4825	4,8	47	133	269	2,8	12,1
III	4677	10,2	21	63	128	3,0	10,3

Preparaciones de catalizadores a gran escala para pruebas de planta piloto en fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

Se cargó un matraz de Morton de 3 bocas de 5 l con pentano (4 l) y luego se agitó (140 rpm) con un agitador mecánico mientras se cargó con SMAO (375 g). Se añadió una solución que contenía (1-EtInd)₂ZrMe₂ (IV-A/B), HfPMe₂ (III) y tolueno con un embudo de adición durante el transcurso de una hora. La suspensión adoptó un color verde y se dejó agitar durante una hora adicional. Luego se filtró la mezcla y se secó a vacío durante un total de 8 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Combinaciones de mezclas

(1EtInd) ₂ ZrMe ₂ (IV-A/B)		(CpPr) ₂ HfMe ₂ (III)		(1EtInd) ₂ ZrMe ₂
masa (g)	mmol	masa (g)	mmol	fracción molar
2,89	7,09	8,86	20,95	0,25
2,87	7,04	8,94	21,14	0,25
5,75	14,10	5,97	14,12	0,50
5,75	14,10	5,97	14,12	0,50

75 % HfPMe₂/25 % (1-EtInd)₂ZrMe₂ Preparación del catalizador Lote 2 Se empleó un procedimiento similar al descrito anteriormente para el segundo lote de catalizador 75/25. Se usó una mezcla de SMAO que comprendía 204,15 g de UT-331-142, 176,17 g de UT-331-101, 209,49 g de UT-331-124 y 160,19 g de la forma UT-331-143. Para el segundo lote, se añadieron en primer lugar 4 l de pentano al matraz de Morton seguido de SMAO, por lo que no se produjo la aglutinación. Se prepararon dos soluciones separadas con 2,87 g (7,09 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 8,94 g (20,95 mmol) de HfPMe₂ en 20 mL de tolueno.

50 % HfPMe₂/ 50 % (1-EtInd)₂ZrMe₂ Preparación del catalizador Lote 1 y 2

Se usó el mismo procedimiento usado para preparar el segundo lote de catalizador 75/25 para ambos conjuntos de catalizador 50/50. El lote 1 usó SMAO de UT-331-143, 5,75 g (14,10 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 5,97g (14,11 mmol) de HfPMe₂. El lote 2 usó SMAO de UT-331-144, 5,75 g (14,09 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 5,97 g (14,11 mmol) de HfPMe₂.

Mezclado de los catalizadores

Los dos lotes de 75/25 se combinaron en una botella de Nalgene de 4 L y se mezclaron manualmente girando y agitando la botella. También se mezclaron los dos lotes 50/50 de la misma manera.

Preparaciones de catalizador secadas por pulverización

HfP seco por pulverización bajo (SD-(III)). La suspensión de materia prima se preparó añadiendo primero 10 % en peso de MAO (24,7 lb), tolueno (35,8 lb) y Cabosil TS-610 (3,4 lb) a un tanque de alimentación de 10 galones. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se añadió HfP (III) (28,75 g, 0,06798 mol), después la suspensión resultante se mezcló durante otra hora a ~ 38 - 40 °C antes de pulverizar. El catalizador se secó por pulverización a un caudal (máscico) de alimentación de la suspensión de 93 lb/h, una velocidad del atomizador del 90 % y una temperatura de salida de 80 °C. El rendimiento fue de 2289 g (85 %). Los datos analíticos se indican en la Tabla 9.

Tabla 9: Datos analíticos para HfP compatible (III)

Catalizador	% en peso de Al	% en peso de Hf	Al mmol/g real	Hf micromol/g	Al/Hf real
SD-(III)	16,0	0,73	5,9	41	145

Descripción del reactor de fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa continuo que tenía una sección recta de 24 pulgadas (61 cm) de diámetro con una longitud de aproximadamente 11,75 pies (3,6 m) y una sección expandida de 10,2 pies (3,1 m) de longitud y 4,2 pies (1,3 m) de diámetro en la anchura más grande. El lecho fluidizado se compone de gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con 1-hexeno líquido se mezclaron juntas en una disposición de mezcla en T y se introdujeron debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. Se controló el hidrógeno para mantener una relación molar de hidrógeno a etileno constante. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado.

El catalizador sólido se inyectó directamente en el lecho fluidizado usando nitrógeno purificado como vehículo. Su velocidad de inyección se ajustó para mantener una velocidad de producción constante del polímero. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y el gas de reciclaje a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 1-3 ft/s (0,3 a 0,9 m/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de 300 psig (2068 kPa manométricos). Para mantener una temperatura de reactor constante, la temperatura del gas de reciclaje se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo para acomodar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización.

Una solución de agentes antiestáticos en hexano (estearato de aluminio 1:1: N-nonildietanolamina al 20 % en peso) se alimentó al reactor usando una mezcla de isopentano y nitrógeno a una velocidad tal que también mantenía aproximadamente 30 ppm de agentes antiestáticos en el lecho fluidizado.

El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. El producto se eliminó de forma semicontinua a través de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo, que se ventiloó simultáneamente de nuevo al reactor para permitir la eliminación altamente eficiente del producto, mientras que al mismo tiempo se recicla una gran parte de los gases sin reaccionar de nuevo al reactor. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad de trazas de catalizador residual y cocatalizador.

Resumen de la ejecución

En la Tabla 10 se muestran ejemplos de condiciones de ejecución para las polimerizaciones.

Tabla 10: Condiciones de ejecución para las polimerizaciones en un reactor de fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

Ejemplo de polimerización				
MCN	(III)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)
Densidad del cat g/cc	0,34	0,40	0,40	0,40
Polímero total producido	4853	11386	4452	3058
Rotación del lecho (parte completa)	6,98	16,42	6,41	4,40
Tiempo de residencia	4,21	4,26	4,48	4,55
Concentración de C2 (% en moles)	69,9	70,1	70,0	70,0

ES 2 944 883 T3

	Ejemplo de polimerización				
	Presión parcial de C2 (psia)	220	220	220	220
5	Concentración de H2 (ppm)	293	315	296	232
	Relación del analizador H2/C2 (ppm/% en moles)	4,19	4,50	4,23	3,31
10	Cono de hexeno (% en moles)	1,20	1,90	1,47	1,56
	Relación del analizador C6/C2	0,0172	0,0271	0,0210	0,0223
	Alimentación de C2 (lb/h)	187	199	189	182
15	Relación de flujo H2/C2 (M b/lb)	0,059	0,166	0,149	0,116
	Relación de flujo C6/C2	0,0988	0,1335	0,0991	0,1040
	IC5 (% en moles)	2,5	2,2	2,4	2,3
20	Cono de N2 (% en moles)	26,39	25,77	26,08	26,03
	Caudal másico de ventilación del reactor (lb/h)	16,67	17,57	7,08	18,15
	Presión del reactor (psia)	314,5	314,5	314,2	314,6
25	Temperatura del lecho (grados C)	78,8	78,8	78,7	78,7
	dp en el intercambiador (psi)	0,409	0,380	0,400	0,416
	dp en la placa ("H2O)	91,97	92,24	90,62	91,48
30	Velocidad del gas (ft/s)	2,25	2,25	2,25	2,25
	Peso del lecho (lb)	695,4	693,4	694,1	695,7
	Nivel del lecho (ft)	14,2	13,4	13,1	13,0
35	Densidad del lecho fluidizado (lb/ft3)	17,80	18,95	19,08	19,07
	Pres dif de la sec exp (pulgada H2O)	6,35	4,96	4,59	4,63
	Tasa de alimentación del cat (segundos)	21,00	15,00	16,00	16,00
40	Caudal de alimentación del cat (g/h)	9,07	12,43	11,55	11,55
	Eficiencia del alimentador de cat (%)	1,10	0,93	0,92	0,92
	Barrido de N2 con aditivo de continuidad lb/h	1,3	1,3	1,3	1,3
45	Lavado de IC5 con aditivo de continuidad lb/h	4,1	4,0	4,1	4,0
	Flujo de N2 al anillo con cat lb/h	3,0	3,2	3,2	3,2
50	Flujo de N2 con cat lb/h	3,0	3,0	3,0	3,0
	Caudal de producción (lb/h)	165,0	162,8	155,0	152,8
	Equilibrio matl actividad del cat (g/g)	8264	5944	6092	6005
55	Índice de fusión (12)	0,93	1,06	1,23	0,72
	HLMI (I21)	27,23	61,67	67,01	38,17
	MFR (I21/I2)	29,28	58,18	54,48	53,09
60	Densidad (g/cc)	0,9196	0,9210	0,9263	0,9253

65

ES 2 944 883 T3

Tabla 10 (continuación): Condiciones de ejecución para las polimerizaciones en un reactor de fase gaseosa de 24 pulgadas de diámetro

	Ejemplo de polimerización			
	Ejemplo de catalizador			
5	MCN	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)
	Densidad del cat g/cc	0,38	0,38	0,38
10	Polímero total producido	4338	3624	2359
	Rotación del lecho (parte completa)	6,26	5,22	3,43
	Tiempo de residencia	5,19	4,86	5,58
15	Concentración de C2 (% en moles)	69,8	70,0	69,0
	Presión parcial de C2 (psia)	220	220	200
	Concentración de H2 (ppm)	294	321	192
20	Relación del analizador H2/C2 (ppm/% en moles)	4,21	4,59	2,78
	Cono de hexeno (% en moles)	1,74	2,14	2,41
25	Relación del analizador C6/C2	0,0249	0,0305	0,0350
	Alimentación de C2 (lb/h)	172	174	89
	Relación de flujo H2/C2 (Mlb/lb)	0,185	0,197	0,106
30	Relación de flujo C6/C2	0,0988	0,1330	0,1347
	IC5 (% en moles)	2,4	2,2	2,3
	Cono de N2 (% en moles)	26,00	25,60	26,30
35	Caudal másico de ventilación del reactor (lb/h)	11,90	19,82	45,33
	Presión del reactor (psia)	314,4	314,6	289,9
	Temperatura del lecho (grados C)	78,9	78,8	78,2
40	dp en el intercambiador (psi)	0,373	0,385	0,433
	dp en la placa ("H2O)	92,07	92,45	96,76
45	Velocidad del gas (ft/s)	2,25	2,25	2,24
	Peso del lecho (lb)	693,5	694,6	688,4
	Nivel del lecho (ft)	13,3	13,7	12,6
50	Densidad del lecho fluidizado (lb/ft3)	18,96	18,51	19,88
	Pres dif de la sec exp (pulgada H2O)	4,98	5,91	4,08
	Caudal de alimentación del cat (segundos)	17,00	17,00	16,00
55	Caudal de alimentación del cat (g/h)	10,63	10,63	11,30
	Eficiencia del alimentador de cat (%)	0,94	0,94	0,94
	Barrido de N2 con aditivo de continuidad lb/h	1,3	1,3	1,3
60	Lavado de IC5 con aditivo de continuidad lb/h	4,0	4,0	3,6
	Flujo de N2 al anillo con cat lb/h	3,2	3,2	3,2
	Flujo de N2 con cat lb/h	3,0	3,0	3,0
65	Caudal de producción (lb/h)	133,5	143,0	123,3

	Ejemplo de polimerización			
	Ejemplo de catalizador			
5	Equilibrio matl actividad del cat (g/g)	5700	6106	4955
	Índice de fusión (12)	4,86	6,17	2,20
	HLMI (I21)	239,08	319,27	99,04
10	MFR (I21/I2)	49,19	51,75	45,02
	Densidad (g/cc)	0,9319	0,9257	0,9254

Descripción del reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

Para las polimerizaciones se utilizó un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura de lecho, con los resultados mostrados en la Tabla 11. El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos de polímero y las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener constante la relación molar de hidrógeno a etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado. El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas de reciclado a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial del gas de 0,6-0,9 metros/s para conseguir esto. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La velocidad de producción del polímero estaba en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de forma semicontinua mediante una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

El catalizador sólido se dispersó en aceite mineral desgasificado y seco como una suspensión nominal al 18 % en peso y se puso en contacto con la solución del catalizador de ajuste durante unos segundos a minutos antes de inyectarlo directamente en el lecho fluidizado usando nitrógeno purificado e isopentano como portadores de una manera que produce una efervescencia de nitrógeno en el líquido y la pulverización para ayudar a dispersar el catalizador. El catalizador de ajuste se proporcionó inicialmente como una solución, y se diluyó sustancialmente con isopentano a una concentración de aproximadamente 0,015 % en peso antes de mezclarse en línea con el componente catalizador de suspensión de manera continua antes de la inyección al reactor. Las alimentaciones relativas del catalizador en suspensión y el catalizador de ajuste se controlaron para lograr una relación de alimentación objetivo de sus metales de polimerización activos, y las alimentaciones se ajustaron en consecuencia para la tasa de producción total de polímero y las cantidades relativas de polímero producidas por cada catalizador basadas en cierto modo en el índice de flujo de polímero MFR y la densidad, mientras que también modifican la temperatura de reacción y las composiciones de gas en el reactor. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y el gas de reciclaje a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial en aproximadamente el intervalo de 2,0 a 2,2 ft/s (0,61 a 0,67 m/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de aproximadamente 350 psig (2413 kPa manométricos). Para mantener una temperatura de lecho fluidizado constante en el reactor, la temperatura del gas de reciclado se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo haciendo pasar el gas de recirculación a través de los tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos con agua de enfriamiento en el lado de la carcasa para acomodar cualquier cambio en la tasa de generación de calor debido a la polimerización.

Una mezcla en suspensión de agentes antiestáticos en aceite mineral desgasificado y seco (estearato de aluminio 1:1: N-nonildietanolamina a una concentración del 20 % en peso) se alimentó al reactor usando una mezcla de isopentano y nitrógeno a una velocidad tal que se alcanzara una concentración de entre 38 y 123 ppm en peso de agentes antiestáticos en el lecho fluidizado. (fila 128) Se empleó opcionalmente isopentano y/o nitrógeno para ayudar a transportar y dispersar la mezcla de suspensión de antiestático en el lecho fluidizado del reactor a través de un ladrón de tubos de inyección de 1/8 de pulgada a 3/16 de pulgada que se extiende unas pocas pulgadas en el lecho desde la pared lateral del reactor.

El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. El producto se retiró de forma semicontinua a través de una serie de válvulas en una cámara de descarga de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado inmediatamente después de la descarga a un tambor de fiberpak receptor para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual y cocatalizador.

ES 2 944 883 T3

Tabla 11: Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

	Ejemplo de polimerización	1	2	3A	3B
5	Metaloceno de ajuste	Ninguno	Ninguno	IV-A/B	IV-A/B
	Catalizador de base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
	Datos del promedio de rotaciones de lecho parciales	1,81	1,80	1,74	2,22
10	BTO parciales	17,22	5,40	6,95	5,18
	Tasa de producción (lb/h)	26,5	26,3	24,9	20,8
	Tiempo de residencia (h)	3,31	3,33	3,45	4,06
15	Presión parcial de C2 (psia)	220,2	220,5	220,3	220,0
	Presión parcial de C2 (bar)	14,99	15,01	14,99	14,98
	Razón de conc. de H2/C2 (ppm/% en m.)	4,61	3,84	3,74	3,74
20	Razón de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01527	0,01539	0,01835	0,01729
	Etileno (% en moles)	61,03	61,05	61,34	61,26
	Isopentano (% en moles)	12,06	12,16	12,35	12,35
25	Nitrógeno (% en moles)	26,75	26,56	26,47	26,58
	Alimentación de isopentano (lb/h)	12,01	12,01	12,01	12,01
	Presión de RX (psig)	349,07	349,06	349,19	349,18
30	Temperatura de Rxn (°C)	85,00	84,99	85,00	85,00
	Peso del lecho (lb)	87,6	87,8	85,9	84,2
	Nivel del lecho (ft)	6,43	6,23	7,41	8,19
35	Cono de aditivo de continuidad (ppm en peso prod)	54,4	73,4	75,3	90,3
	Flujo de la solución de ajuste (g/h)			120,0	79,7
	Flujo del catalizador de ajuste (g/h)			0,0180	0,0119
40	Caudal del cat de suspensión	9,50	10,00	7,00	7,00
	Flujo de IC5 del tubo interior del cat de suspensión (lb/h)	3,01	3,00	3,00	3,00
	Flujo de N2 del tubo interior del cat de suspensión (lb/h)	5,00	5,00	5,00	5,00
45	Flujo de IC5 del tubo exterior del cat de suspensión (lb/h)	12,01	12,01	12,01	12,01
	Flujo de N2 del tubo exterior del cat de suspensión (lb/h)	5,02	5,01	5,02	5,00
50	Flujo del pleno (lb/h)	62,01	62,56	58,42	56,40
	Índice de fusión (dg/min)	0,73	0,49	1,68	1,01
	MI-5 (dg/min)	2,12	1,38	5,75	3,10
55	Índice de fusión de alta carga (dg/min)	18,2	11,7	83,2	37,0
	MFR (HLMI/MI)	25,0	23,9	49,4	36,6
	MFR I21/I5	8,6	8,4	14,5	11,9
60	Densidad (q/cc)	0,9201	0,9194	0,9340	0,9281
	Densidad aparente (lb/ft^3)	24,00	24,50	32,40	31,43
65	Densidad aparente del vertido (q/cc)	0,3846	0,3926	0,5192	0,5037

Ejemplo de polimerización	1	2	3A	3B
Cat Prod (Eq matl)	7.801	7.373	9.956	8.300

Tabla 11 (continuación): Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

Ejemplo de polimerización	4B	4A	5B	5A
Metaloceno de ajuste	IV-C	IV-C	IV-D	IV-D
Catalizador de base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos del promedio de rotaciones de lecho parciales	2,13	3,00	2,12	2,63
BTO parciales	5,68	6,00	5,65	5,26
Tasa de producción (lb/h)	20,6	21,9	20,7	19,2
Tiempo de residencia (h)	4,22	4,00	4,25	4,56
Presión parcial de C2 (psia)	220,0	220,0	220,0	220,2
Presión parcial de C2 (bar)	14,98	14,97	14,98	14,99
Razón de conc. de H2/C2 (ppm/% en m.)	3,78	3,78	3,80	3,74
Razón de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01742	0,01823	0,01614	0,01709
Etileno (% en moles)	60,95	60,79	60,97	61,29
Isopentano (% en moles)	12,30	12,31	12,26	12,42
Nitrógeno (% en moles)	26,46	26,31	26,58	26,49
Alimentación de isopentano (lb/h)	12,01	12,01	12,01	12,01
Presión de RX (psig)	349,19	349,15	349,16	349,16
Temperatura de Rxn (°C)	85,00	85,00	85,00	85,00
Peso del lecho (lb)	86,9	87,6	87,8	87,6
Nivel del lecho (ft)	7,55	6,96	6,56	6,74
Cono de aditivo de continuidad (ppm en peso prod)	91,0	85,5	90,7	97,6
Flujo de la solución de ajuste (g/h)	80,0	120,0	80,0	119,8
Flujo del catalizador de ajuste (g/h)	0,0120	0,0180	0,0120	0,0180
Caudal del cat de suspensión	7,00	7,00	7,00	7,00
Flujo de IC5 del tubo interior del cat de suspensión (lb/h)	3,00	3,00	3,00	3,00
Flujo de N2 del tubo interior del cat de suspensión (lb/h)	5,00	5,00	5,00	5,00
Flujo de IC5 del tubo exterior del cat de suspensión (lb/h)	12,01	12,01	12,01	12,01
Flujo de N2 del tubo exterior del cat de suspensión (lb/h)	5,04	5,02	5,02	5,03
Flujo del pleno (lb/h)	55,29	56,68	58,46	58,70
Índice de fusión (dg/min)	1,23	1,72	0,914	1,090
MI-5 (dg/min)	3,59	5,22	2,528	3,101
Índice de fusión de alta carga (dg/min)	35,9	57,0	21,3	27,8
MFR (HLMI/MI)	29,1	33,1	23,3	25,5
MFR I21/I5	10,0	10,9	8,4	9,0
Densidad (g/cm³)	0,9274	0,9315	0,9221	0,9238

Ejemplo de polimerización	4B	4A	5B	5A
Densidad aparente (lb/ft ³)	30,03	30,93	30,33	31,42
Densidad aparente del vertido (g/cc)	0,4813	0,4956	0,4861	0,5036
Cat Prod (Eq matl)	8.233	8.767	8.267	7.680

Tabla 11 (continuación): Experimentos de polimerización en un reactor de fase gaseosa de 13,25 pulgadas de diámetro

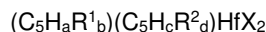
Ejemplo de polimerización	6B	6A	3C-1	3C-2
Metaloceno de ajuste	V-A	V-A	IV-A/B	IV-A/B
Catalizador de base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos del promedio de rotaciones de lecho parciales	1,40	1,88	1,02	1,38
BTO parciales	4,19	5,02	3,07	3,46
Tasa de producción (lb/h)	20,4	18,1	29,7	20,0
Tiempo de residencia (h)	4,30	4,78	2,93	4,34
Presión parcial de C2 (psia)	219,7	220,0	221,2	220,0
Presión parcial de C2 (bar)	14,96	14,98	15,06	14,98
Razón de conc. de H2/C2 (ppm/% en m.)	3,76	3,75	3,55	3,77
Razón de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01595	0,01724	0,01692	0,01953
Etileno (% en moles)	61,02	61,03	61,47	60,84
Isopentano (% en moles)	12,29	12,43	12,21	12,09
Nitrógeno (% en moles)	26,72	26,35	26,32	26,47
Alimentación de isopentano (lb/h)	12,02	12,01	12,02	12,02
Presión de RX (psig)	349,15	349,12	349,18	349,17
Temperatura de Rxn (°C)	85,00	85,00	84,99	85,00
Peso del lecho (lb)	87,9	86,5	87,1	86,8
Nivel del lecho (ft)	6,71	7,01	6,81	7,15
Cono de aditivo de continuidad (ppm en peso prod)	91,7	103,6	63,2	93,7
Flujo de solución de recorte (g/h)	100,0	150,0	80,0	80,0
Flujo del catalizador de ajuste (g/h)	0,0150	0,0225	0,0120	0,0120
Caudal del cat de suspensión	7,00	7,00	7,50	5,00
Flujo de IC5 del tubo interior del cat de suspensión (lb/h)	3,00	3,00	3,01	3,00
Flujo de N2 del tubo interior del cat de suspensión (lb/h)	5,00	5,00	5,00	5,00
Flujo de IC5 del tubo exterior del cat de suspensión (lb/h)	12,02	12,01	12,02	12,02
Flujo de N2 del tubo exterior del cat de suspensión (lb/h)	5,02	5,03	4,99	5,03
Flujo del pleno (lb/h)	59,81	59,74	66,36	65,32
Índice de fusión (dg/min)	0,602	0,702	0,401	0,287
MI-5 (dg/min)	1,640	1,994	1,183	0,851
Índice de fusión de alta carga (dg/min)	14,6	19,0	13,4	10,8
MFR (HLMI/MI)	24,3	27,1	33,5	37,8

Ejemplo de polimerización	6B	6A	3C-1	3C-2
MFR I21/I5	8,9	9,5	11,4	12,7
Densidad (g/cm ³)	0,9201	0,9234	0,9232	0,9206
Densidad aparente (lb/ft ³)	30,25	30,77	30,80	32,40
Densidad aparente del vertido (g/cc)	0,4848	0,4930	0,4936	0,5192
Cat Prod (Eq matl)	8.178	7.233	11.076	11.200

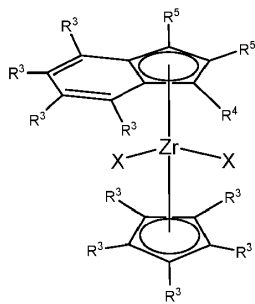
En los experimentos descritos anteriormente, solo los ejemplos 4A, 4B, 5A y 5B caen dentro del alcance de las reivindicaciones.

La presente invención también se ilustra mediante las siguientes cláusulas numeradas:

1. Un método de polimerización de olefinas para producir un polímero de poliolefina con una distribución de composición multimodal, que comprende poner en contacto etileno y un comonomero con un sistema catalítico, donde el sistema catalítico comprende un primer compuesto catalítico y un segundo compuesto catalítico que están soportados conjuntamente para formar un sistema catalítico comúnmente soportado, donde el primer compuesto catalítico comprende la siguiente fórmula:



donde cada R¹ es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R² es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; a y c son ≥ 3; a+b = c+d = 5; al menos un R¹ y al menos un R² es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos R¹ adyacentes y grupos R² pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R¹ o R²; y el segundo compuesto catalítico comprende al menos una de las siguientes fórmulas:

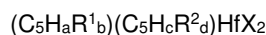


donde cada R³ es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; R⁴ es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R⁵ es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; donde R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido, un grupo heteroatómico o un radical divalente que se une a un grupo R³, R⁴ o R⁵.

2. El método de la cláusula 1, donde el valor de una relación de incorporación de comonomero/etileno para el segundo catalizador es menor que aproximadamente 0,8 veces la relación de incorporación de comonomero/etileno del primer catalizador.

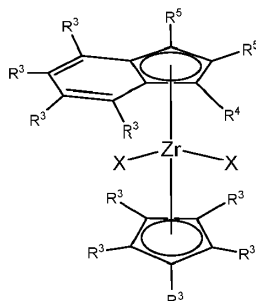
3. El método de la cláusula 1, donde el valor de la relación de incorporación de comonomero/etileno para el segundo catalizador es menor que aproximadamente 0,25 veces una relación de incorporación de comonomero/etileno del primer catalizador.

4. Una composición de catalizador que comprende un primer compuesto catalítico y un segundo compuesto catalítico que están soportados conjuntamente formando un sistema de catalizador soportado comúnmente, donde el primer compuesto catalítico comprende la siguiente fórmula:



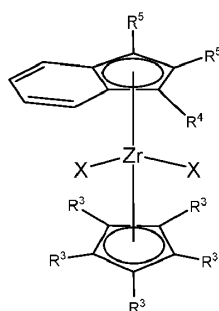
donde cada R¹ es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R² es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo

heteroatómico; a y c son ≥ 3 ; $a+b = c+d = 5$; al menos un R^1 y al menos un R^2 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos R^1 adyacentes y grupos R^2 pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R^1 o R^2 ; y el segundo compuesto catalítico comprende al menos una de las siguientes fórmulas:

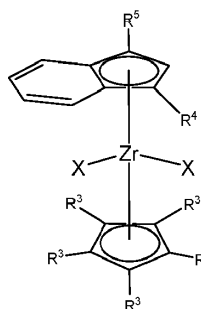


donde cada R^3 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; R^4 es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R^5 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; donde R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes; donde los grupos R^3 , R^4 o R^5 pueden estar unidos con grupos R^3 , R^4 o R^5 en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es ≥ 3 ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido, un grupo heteroatómico o un radical divalente que se une a un sustituyente R^3 , R^4 o R^5 .

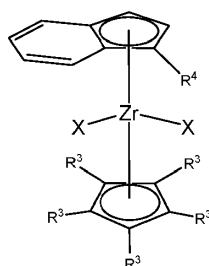
5. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



6. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:

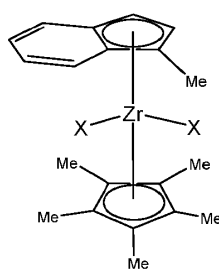


7. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:

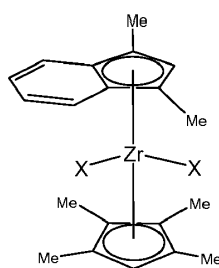


donde cada R^{4A} es independientemente un metilo, etilo, propilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, dodecilo, fenetilo u otro hidrocarbilo.

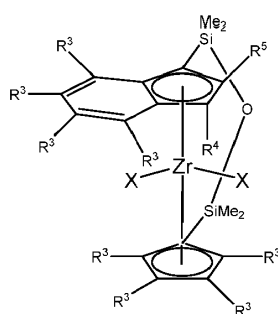
8. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



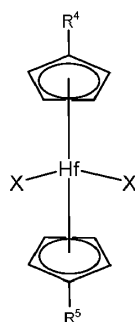
9. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



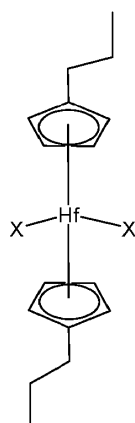
10. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



11. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el primer compuesto catalítico tiene la siguiente fórmula:



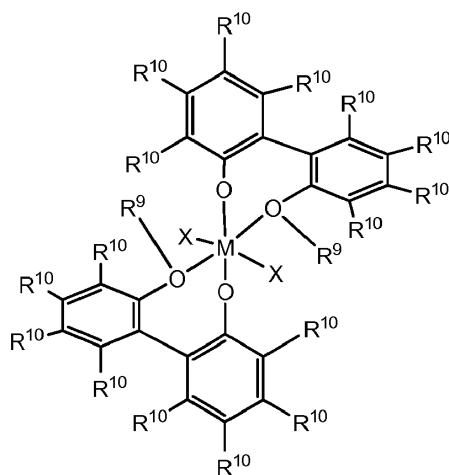
12. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde el primer compuesto catalítico tiene la siguiente fórmula:



13. La composición de catalizador de la cláusula 4, donde la relación del primer compuesto catalítico al segundo compuesto catalítico está entre 10:1 y 1:10.

14. La composición de catalizador de la cláusula 4, que comprende un agente organometálico que comprende un compuesto de la siguiente fórmula: $ER^6_nR^7_{V-n}$, donde E es Al, B, Mg, Ca, Zn, Si, Ti, Zr, Hf; cada R^6 es independientemente H, o un hidrocarbilo; cada R^7 es independientemente un H, un grupo hidrocarburo C1 a C20, o un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo; V es la valencia de E, y n es 1-V.

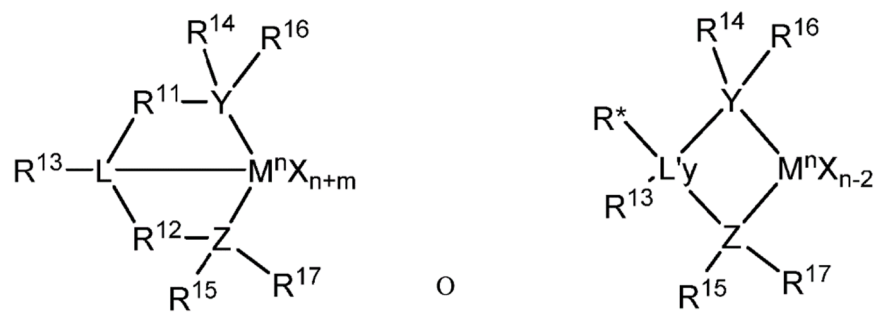
15. La composición de catalizador de la cláusula 4, que comprende un compuesto catalítico de la siguiente fórmula:



donde M es Ti, Zr o Hf;

donde R^9 es H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; y donde cada R^9 puede estar unido para formar un anillo; donde cada R^{10} es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico.

16. La composición de catalizador de la cláusula 4, que comprende al menos un compuesto catalítico que contiene el Grupo 15 representado por la fórmula:



en donde:

M es un metal del Grupo 4, 5 o 6;

y es 0 o 1, donde cuando y es 0, el grupo L' está ausente;

n es el estado de oxidación de M;

m es la carga formal del ligando representado por YZL e YZL';

L, L', Y y Z son cada uno un elemento del Grupo 15;

cada R¹¹ y R¹² es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico;

R¹³ está ausente o es H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico;

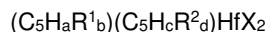
cada R¹⁴ y R¹⁵ es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo arilalquilo cíclico, un grupo arilalquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples;

cada R¹⁶ y R¹⁷ es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; y

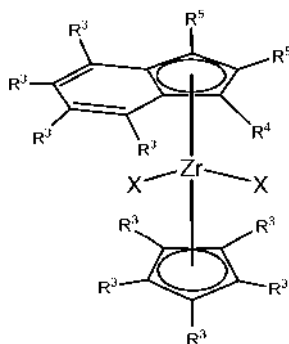
R* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo(s).

REIVINDICACIONES

1. Un método de polimerización de olefinas para producir un polímero de poliolefina con una distribución de composición multimodal, que comprende poner en contacto etileno y un comonómero con un sistema catalítico, en donde el sistema catalítico comprende un primer compuesto catalítico y un segundo compuesto catalítico que están soportados conjuntamente para formar un sistema catalítico comúnmente soportado, en donde el primer compuesto catalítico comprende la siguiente fórmula:

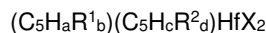


en donde cada R^1 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R^2 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; a y c son ≥ 3 ; $a+b = c+d = 5$; al menos un R^1 y al menos un R^2 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos R^1 y R^2 adyacentes pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R^1 o R^2 ; y el segundo compuesto catalítico comprende la siguiente fórmula:

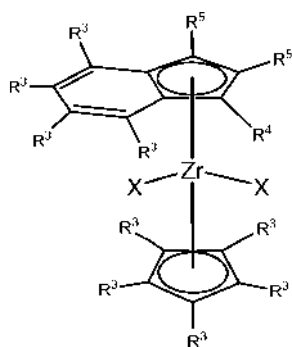


en donde cada R^3 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; R^4 es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada R^5 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; en donde R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes; donde los grupos R^3 , R^4 y R^5 se unen opcionalmente con los grupos R^3 , R^4 y R^5 en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es ≥ 3 ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un hidrocarbilo lábil, un hidrocarbilo sustituido, un grupo heteroatómico o un radical divalente que se une a un grupo R^3 , R^4 o R^5 .

2. El método de la reivindicación 1, en donde el valor de una relación de incorporación de comonómero/etileno para el segundo catalizador es inferior a 0,8 veces la relación de incorporación de comonómero/etileno del primer catalizador, preferiblemente inferior a 0,25 veces dicha relación.
3. Una composición de catalizador que comprende un primer compuesto catalítico y un segundo compuesto catalítico que están soportados conjuntamente formando un sistema catalítico soportado comúnmente, en donde el primer compuesto catalítico comprende la siguiente fórmula:

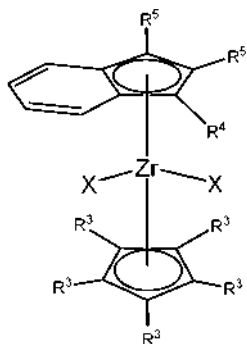


en donde cada R^1 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; cada R^2 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; a y c son ≥ 3 ; $a+b = c+d = 5$; al menos un R^1 y al menos un R^2 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; grupos R^1 y R^2 adyacentes pueden acoplarse para formar un anillo; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo, o un radical divalente que se une a un grupo R^1 o R^2 ; y el segundo compuesto catalítico comprende la siguiente fórmula:

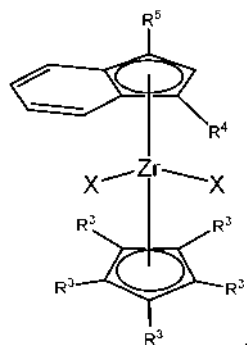


en donde cada R^3 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; R^4 es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroátomo; cada R^5 es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; en donde R^3 , R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes; donde los grupos R^3 , R^4 o R^5 pueden estar unidos con grupos R^3 , R^4 o R^5 en una estructura de ciclopentadienilo opuesta para formar uno o más puentes si el número de átomos que conectan los dos anillos de ciclopentadienilo es ≥ 3 ; y cada X es independientemente un grupo saliente seleccionado de un grupo hidrocarbilo lábil, hidrocarbilo sustituido, heteroatómico, o un radical divalente que se une a un sustituyente R^3 , R^4 o R^5 .

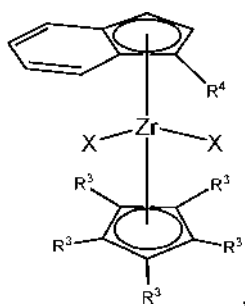
4. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



5. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:

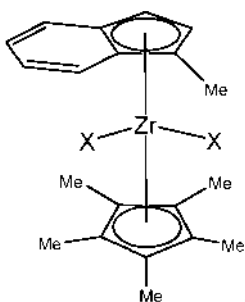


6. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:

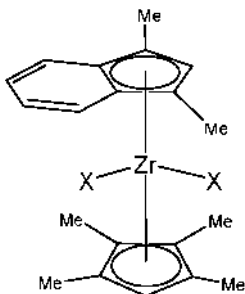


en donde cada R^4 es independientemente un metilo, etilo, propilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, dodecilo, fenetilo u otro hidrocarbilo.

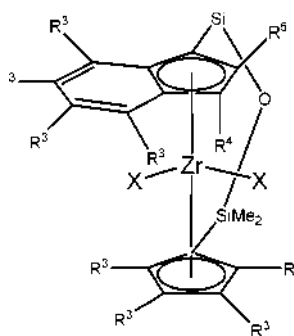
7. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



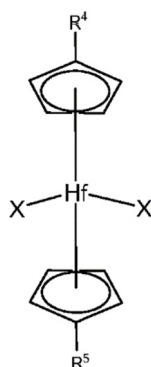
8. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



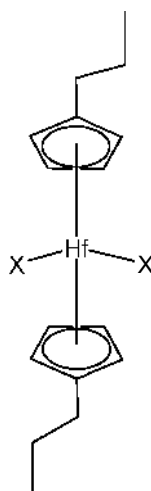
9. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el segundo compuesto catalítico comprende al menos un compuesto con la siguiente fórmula:



10. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el primer compuesto catalítico tiene la siguiente fórmula:



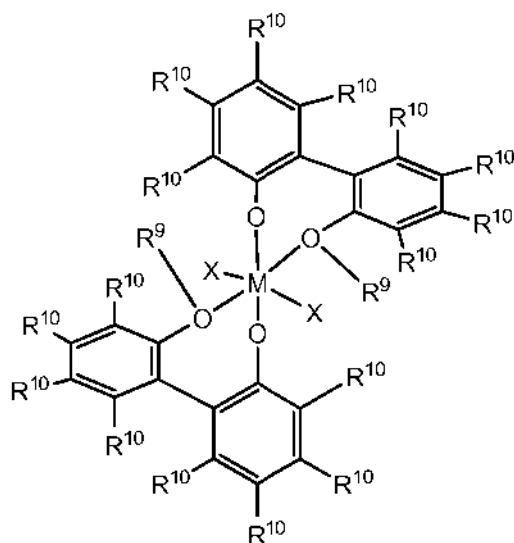
11. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde el primer compuesto catalítico tiene la siguiente fórmula:



12. La composición de catalizador de la reivindicación 3, en donde la relación del primer compuesto catalítico al segundo compuesto catalítico está entre 10:1 a 1:10.

13. La composición de catalizador de la reivindicación 3, que comprende un agente organometálico que comprende un compuesto de la siguiente fórmula: $ER^6_nR^7_{V-n}$, en donde E es Al, B, Mg, Ca, Zn, Si, Ti, Zr, Hf; cada R^6 es independientemente H, o un hidrocarbilo; cada R^7 es independientemente un H, un grupo hidrocarburo de C1 a C20, o un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo; V es la valencia de E, y n es 1-V.

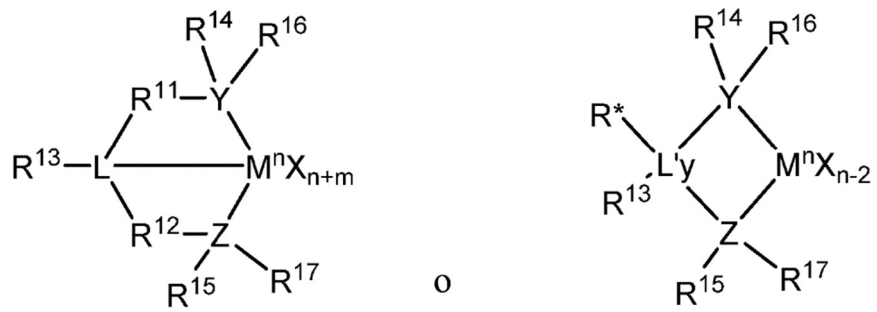
14. La composición de catalizador de la reivindicación 3, que comprende además un compuesto catalítico de la siguiente fórmula:



en donde M es Ti, Zr o Hf;

en donde R⁹ es H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; y en donde cada R⁹ puede unirse para formar un anillo; en donde cada R¹⁰ es independientemente H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico.

15. La composición de catalizador de la reivindicación 3, que comprende además al menos un compuesto catalítico que contiene el Grupo 15 representado por la fórmula:



en donde:

M es un metal del Grupo 4, 5 o 6;

y es 0 o 1, donde cuando y es 0, el grupo L' está ausente;

n es el estado de oxidación de M;

m es la carga formal del ligando representado por YZL e YZL';

L, L', Y y Z son cada uno un elemento del Grupo 15;

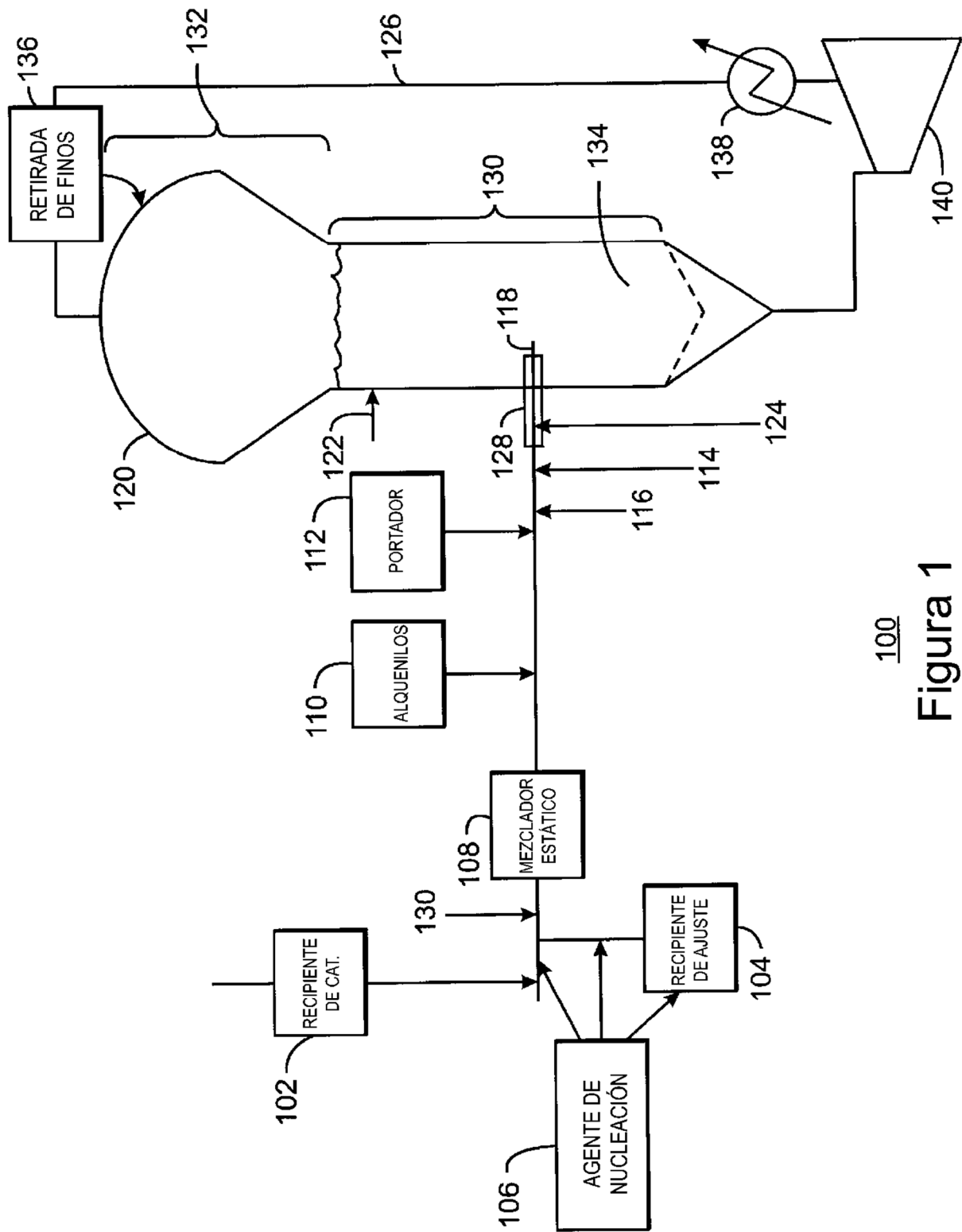
cada R¹¹ y R¹² es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico;

R¹³ está ausente o es H, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico;

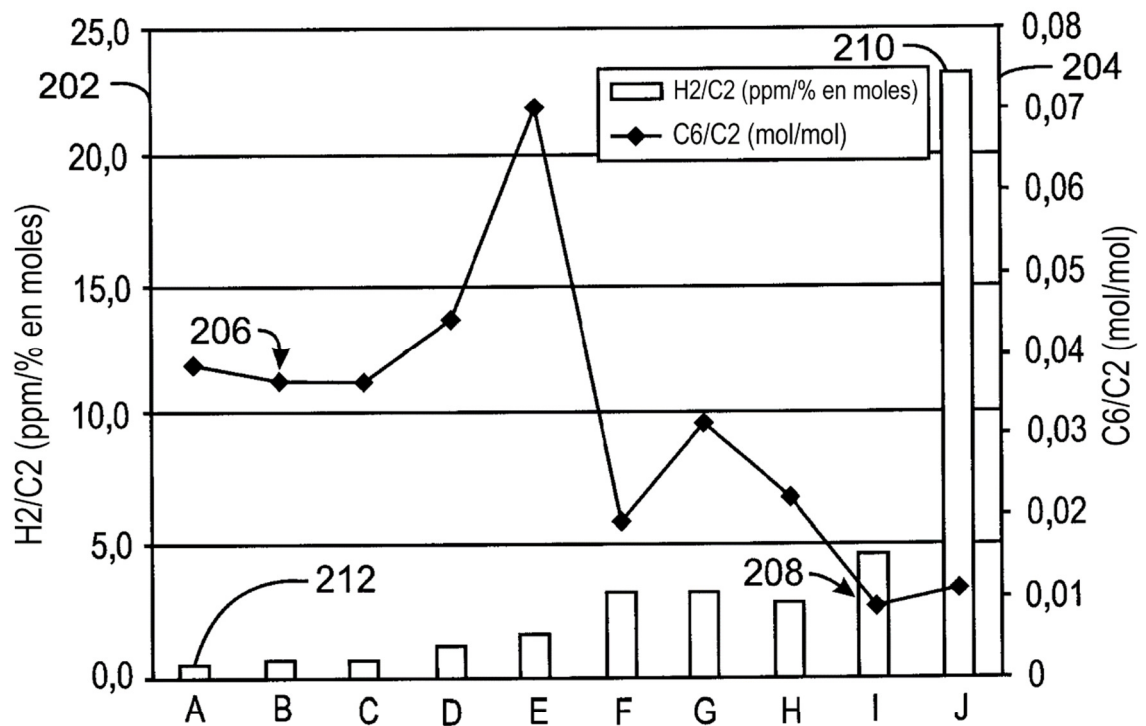
cada R¹⁴ y R¹⁵ es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo arilalquilo cíclico, un grupo arilalquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples;

cada R¹⁶ y R¹⁷ es independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heteroatómico; y

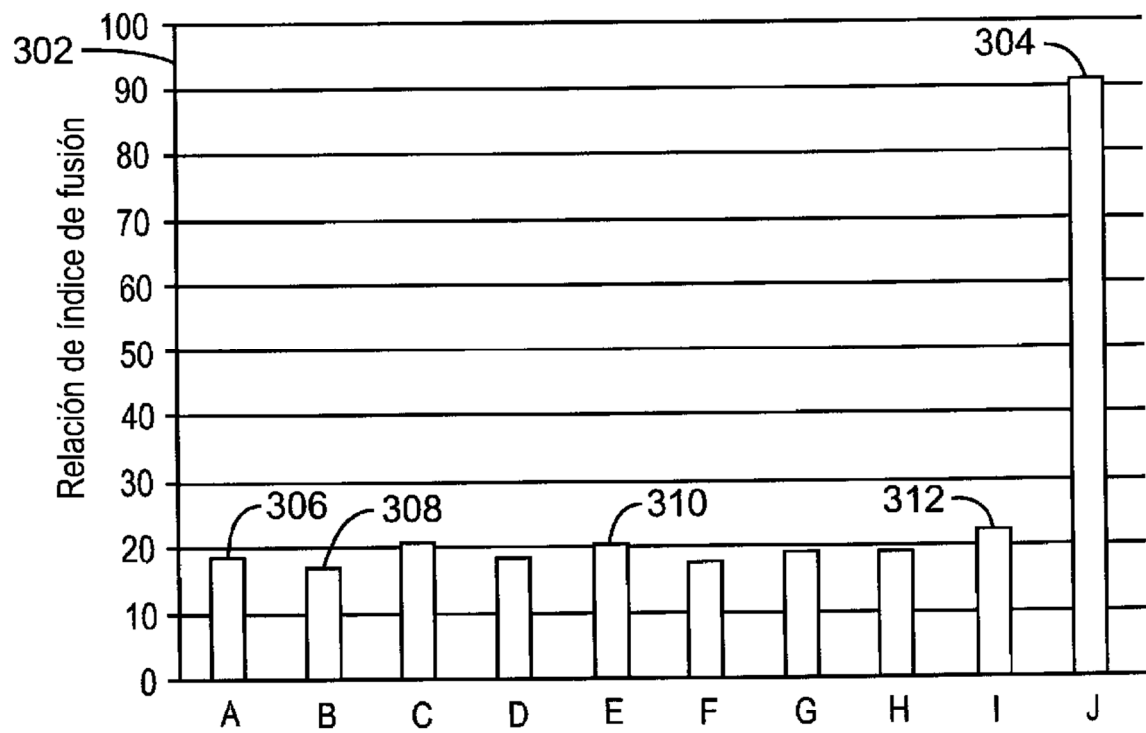
R* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene un heteroátomo.



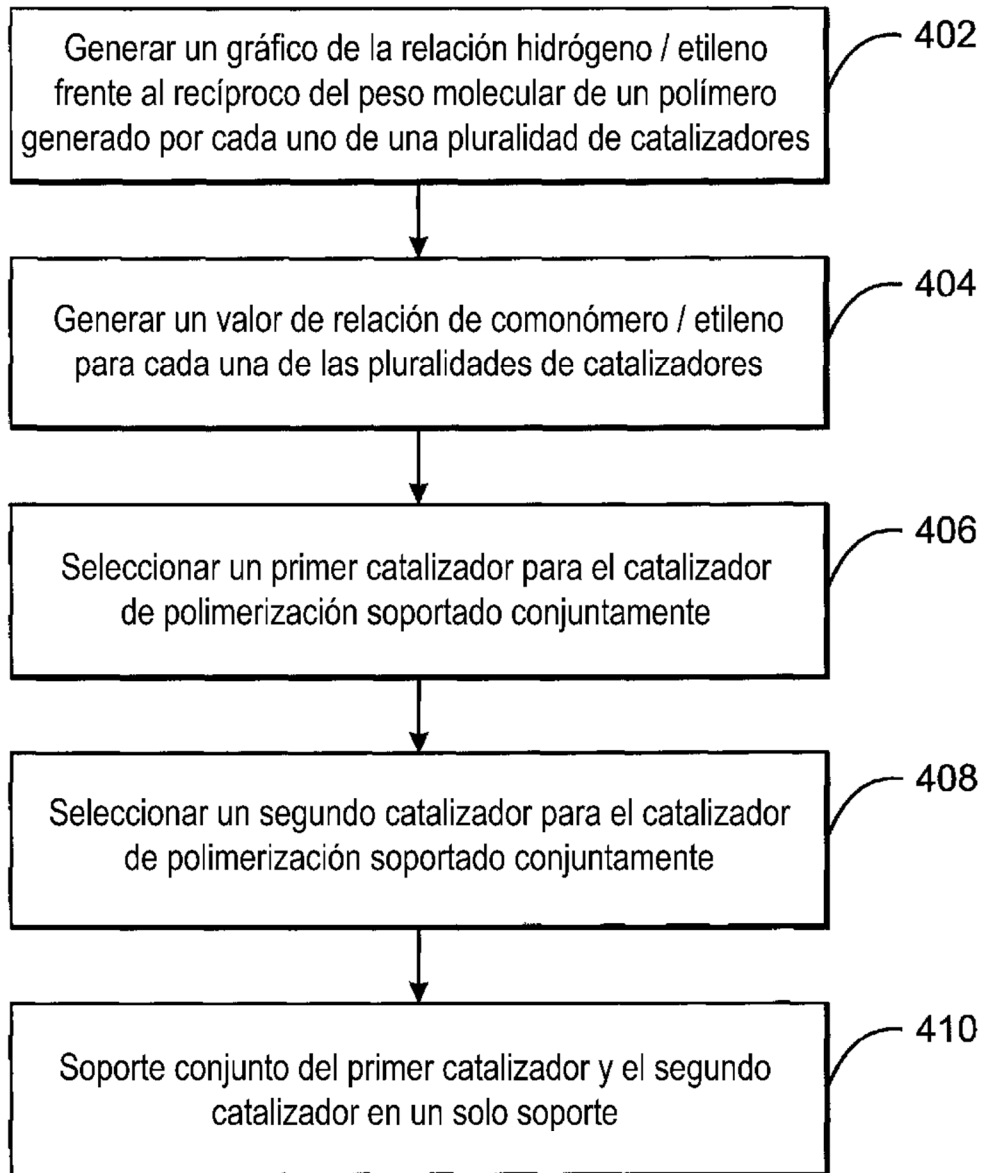
100
Figura 1



200
Figura 2



300
Figura 3



400

Figura 4