

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 556**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2006 PCT/US2006/032590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2007 WO07024773**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2006 E 06813604 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **09.01.2019 EP 1917281**

54 Título: **Catalizadores de polimerización y procedimiento para producir polímeros bimodales en un solo reactor**

30 Prioridad:

22.08.2005 US 209006

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

09.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MARTIN, JOEL, L.;
THORN, MATTHEW, G.;
MCDANIEL, MAX, P.;
JENSEN, MICHAEL, D.;
YANG, QING;
DESLAURIERS, PAUL, J. y
KERTOK, MARK, E.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de polimerización y procedimiento para producir polímeros bimodales en un solo reactor

Campo técnico de la invención

Esta invención se refiere al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, composiciones catalíticas, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, y poliolefinas.

Antecedentes de la invención

El polietileno (PE) se consume en los EE. UU. a razón de más de diez millones de toneladas métricas cada año. Actualmente, se puede usar una variedad de resinas de PE para producir tuberías de alta rigidez en agua, gas, y otras aplicaciones de transporte de fluidos. El tubo de polietileno clasificado como PE-100, MRS 10, o ASTM D3350 clasificación típica 345566C es especialmente deseable para uso en condiciones que requieren de valores más altos de presión. Para obtener una clasificación PE-100, el tubo PE-100 está obligado a cumplir con ciertas normas que especifican rigidez, resistencia al crecimiento lento de grietas, resistencia al ataque químico, y tenacidad a baja temperatura (expresada como propagación rápida de grieta). Además, el tubo debe cumplir con un patrón de deformación que se determina bajo presión a temperaturas elevadas. También es deseable que el tubo PE-100 muestre tenacidad. Esta característica puede ser importante en muchas aplicaciones de tubo de polietileno, por ejemplo, cuando el tubo es enterrado, o cuando el tubo es usado para transportar suspensiones gruesas o abrasivas. En consecuencia, hay una necesidad de una resina y un tubo PE-100 producido a partir de la misma que tengan propiedades físicas y propiedades de resistencia al impacto mejoradas.

En resinas y procedimientos convencionales, hay un intercambio entre alta rigidez y alta resistencia al craqueo por tensión medioambiental (ESCR). Aunque se pueden producir artículos o bien con alta rigidez o bien con alta ESCR, a través de los procedimientos convencionales no se producen artículos que tengan tanto alta rigidez como alta ESCR.

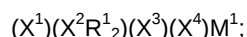
Existe una necesidad de producir copolímeros de etileno bimodales en los que los polímeros componentes tengan distribuciones de peso molecular estrechas y en los que el comonomero, si se desea, se pueda colocar preferiblemente en la parte de alto peso molecular. Además, existe una necesidad de un sistema catalítico rentable para controlar el nivel ramificaciones de cadena larga (LCB) en el PE a niveles apropiados para aplicaciones de resina tales como películas, tubos y botellas de HDPE.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere generalmente a una composición catalítica que incluye al menos dos compuestos de metaloceno, un activador, y un cocatalizador. La presente invención se refiere además a procedimientos para producir dicha composición catalítica, procedimientos de polimerización, y polímeros producidos a partir de los mismos. Los compuestos de metaloceno se combinan con un activador, un compuesto de alquil aluminio, y un monómero de olefina para producir una poliolefina que tenga una distribución de peso molecular bimodal. Los polímeros resultantes presentan un excepcional equilibrio entre rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas. Adicionalmente, los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención tienen una excelente resistencia al impacto.

De acuerdo con la presente invención, los dos compuestos de metaloceno se seleccionan de modo que los polímeros producidos a partir de los mismos tengan dos pesos moleculares claramente diferentes. Uno de los metalocenos, por lo general un metaloceno fuertemente puenteado que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal, produce un componente de alto peso molecular. Otro metaloceno, que por lo general no tiene puente y puede ser más receptivo a hidrógeno que el primer metaloceno, produce un componente de bajo peso molecular de la resina.

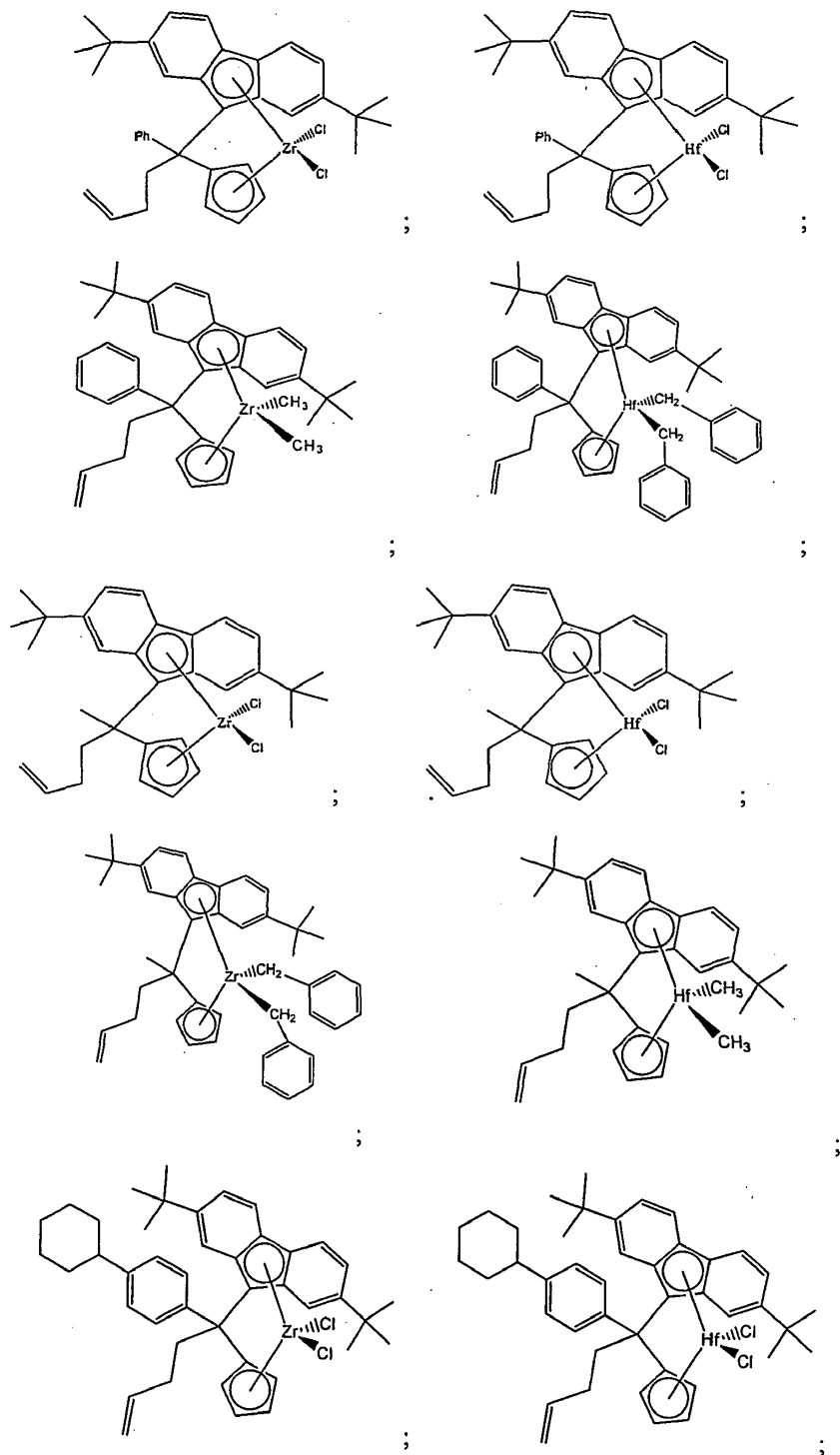
De acuerdo con un aspecto, una composición catalítica comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metaloceno tiene la fórmula:

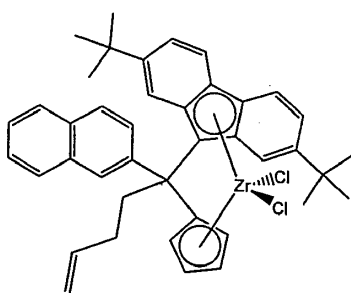


en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2) , en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro; y M^1 es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo

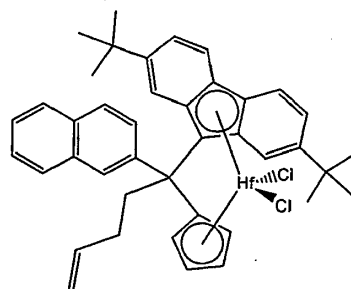
formador de puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, o un grupo metilo. El segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo.

De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, el primer metaloceno puede incluir, pero no se limita a:

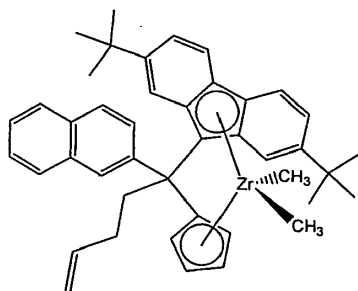




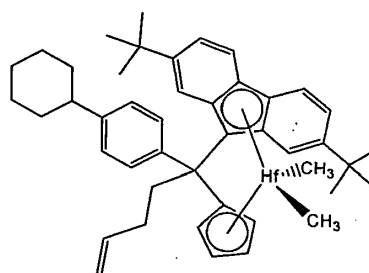
;



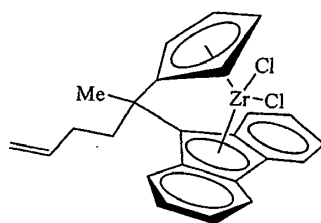
;



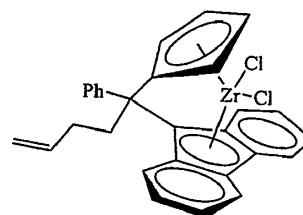
;



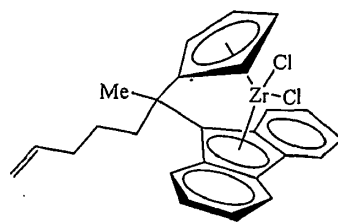
;



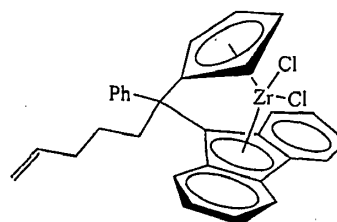
;



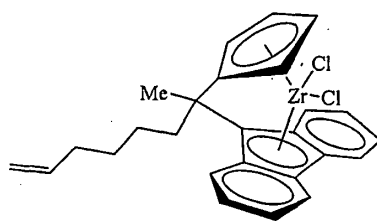
;



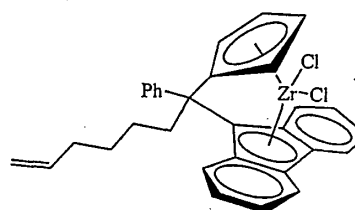
;



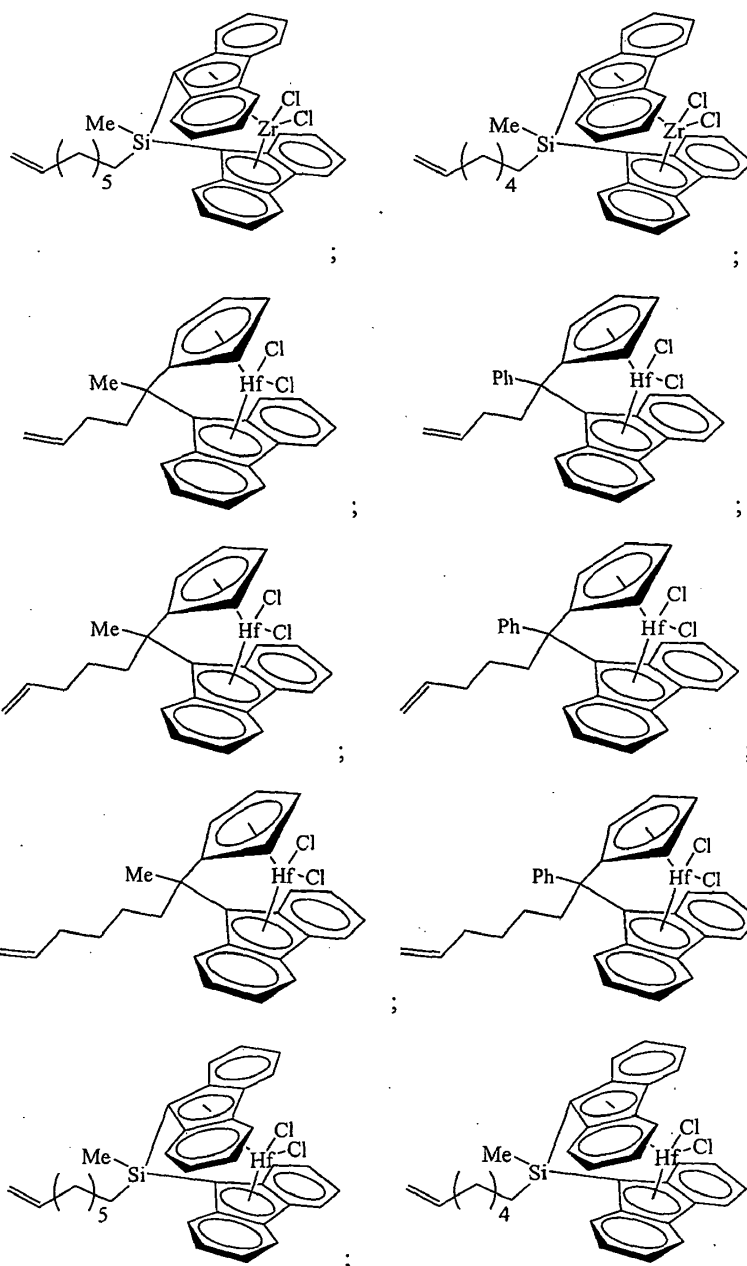
;



;



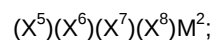
;



5

o cualquier combinación de los mismos.

El segundo compuesto de metaloceno tiene la fórmula:

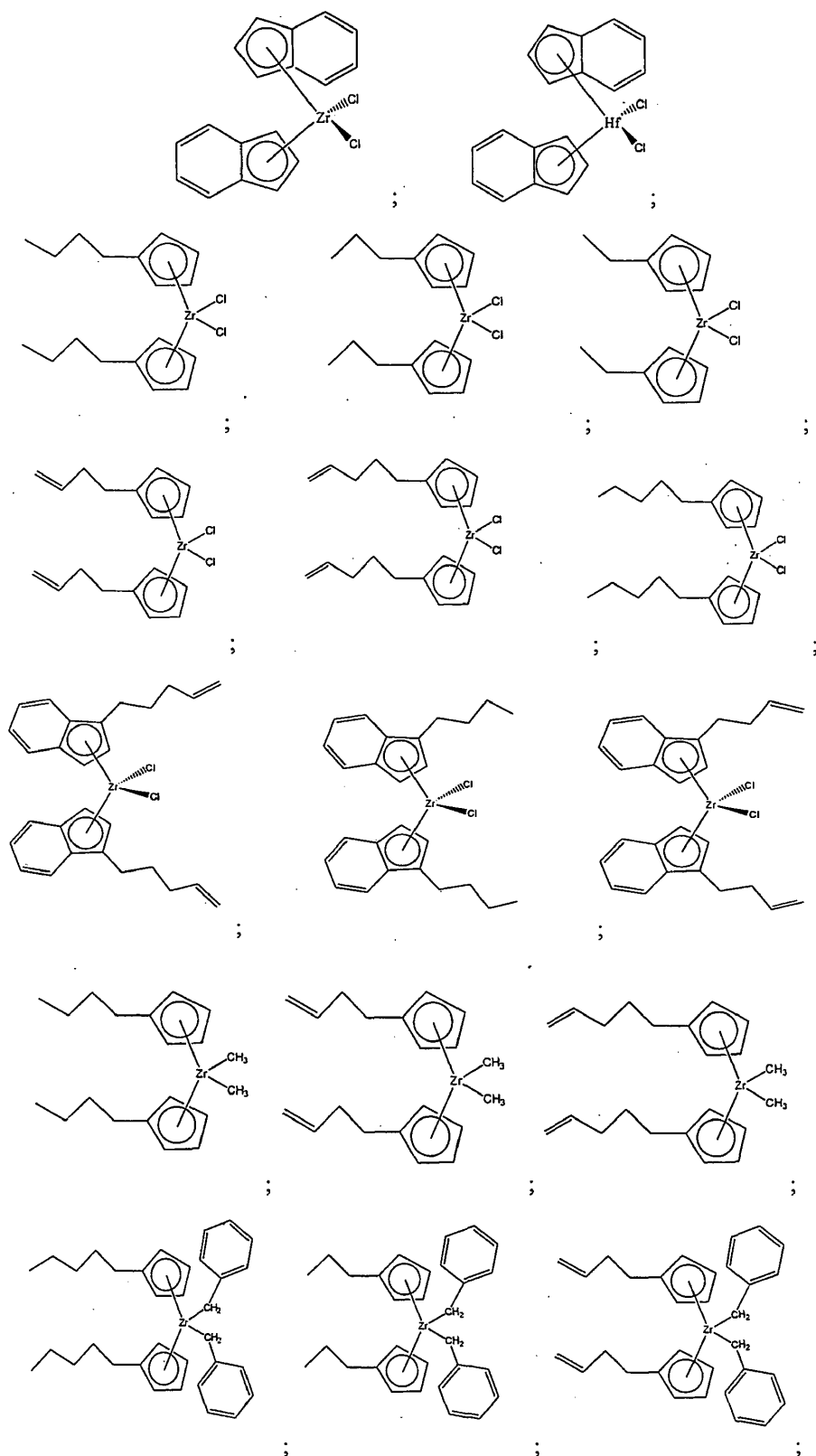


10

en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en (X^5) y (X^6) se selecciona independientemente a partir de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alquenilo lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o el grupo alquenilo es sustituido o insustituido, cualquier sustituyente en (X^5) y (X^6) tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^7) y (X^8) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro, y M^2 es Zr o Hf.

15

De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, el segundo metaloceno puede incluir, pero no se limita a:



o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. De acuerdo con otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. De acuerdo con

otros aspectos más de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

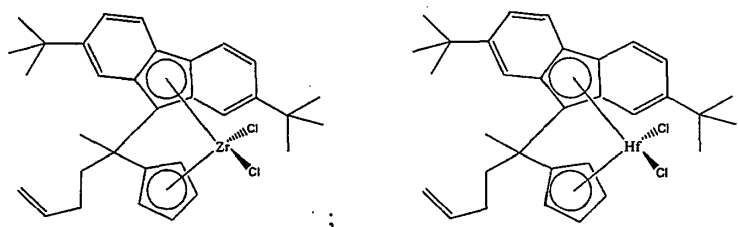
De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, el activador-soporte puede ser un óxido sólido químicamente tratado, un mineral de arcilla, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de tipo silicato estratificado, un mineral de tipo silicato no estratificado, un mineral de tipo aluminosilicato estratificado, un mineral de tipo aluminosilicato no estratificado, un aluminoxano, un aluminoxano soportado, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoboro, o cualquier combinación de los mismos.

El compuesto de organoaluminio usado con la presente invención puede tener la fórmula:



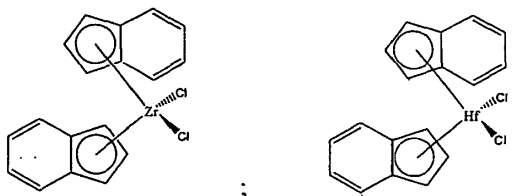
en donde (R^2) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R^2) es etilo, propilo, butilo, hexilo, o isobutilo.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, una composición catalítica comprende un compuesto ansa-metalloceno, un compuesto de metalloceno sin puente, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El compuesto ansa-metalloceno es:



o una combinación de los mismos.

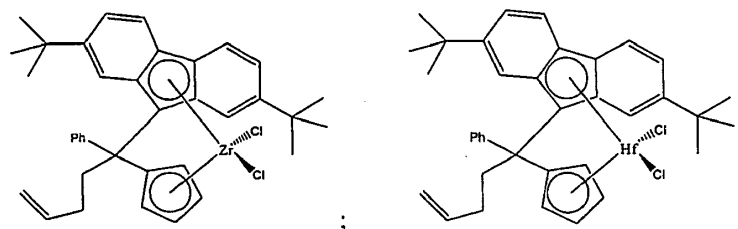
El compuesto de metalloceno sin puente es:



20 o una combinación de los mismos.

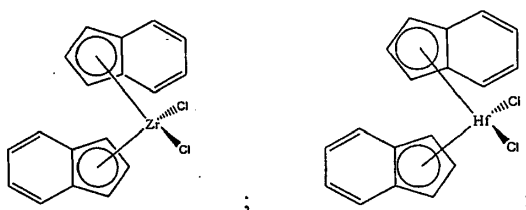
De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, el activador-soporte puede ser alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, una arcilla pilareada, o cualquier combinación de los mismos.

25 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, una composición catalítica comprende un compuesto ansa-metalloceno, un compuesto de metalloceno sin puente, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El compuesto ansa-metalloceno es:



o una combinación de los mismos.

30 El metalloceno sin puente tiene la fórmula:

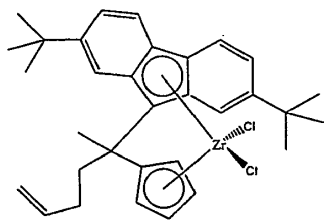


o una combinación de los mismos.

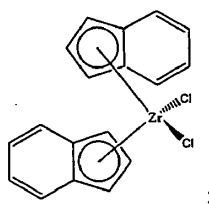
Por lo tanto, la composición catalítica de la presente invención puede comprender un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

5

(a) el primer compuesto de metalloceno es:



(b) el segundo compuesto de metalloceno es:

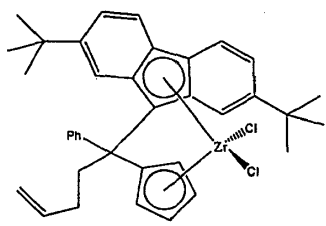


10 (c) el activador-soporte es alúmina sulfatada; y

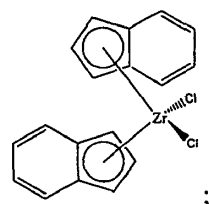
(d) el compuesto de organoaluminio es trietilaluminio.

La presente invención también contempla una composición catalítica que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y al menos un compuesto de organoaluminio, en donde:

15 (a) el primer compuesto de metalloceno es:



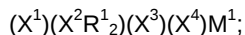
(b) el segundo compuesto de metalloceno es:



(c) el activador-soporte es alúmina sulfatada; y

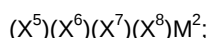
20 (d) el compuesto de organoaluminio es trietilaluminio.

La presente invención también contempla un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica. El procedimiento comprende poner en contacto la composición catalítica con al menos un tipo de monómero de olefina en condiciones de polimerización, en donde la composición catalítica comprende un compuesto *ansa*-metaloceno, un compuesto de metaloceno sin puente, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El compuesto *ansa*-metaloceno tiene la fórmula:



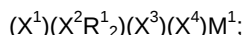
en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2), en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro; y M^1 es Zr o Hf.

El metaloceno sin puente tiene la fórmula:



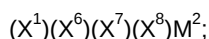
en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en (X^5) y (X^6) se selecciona independientemente a partir de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alquenilo lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o el grupo alquenilo es sustituido o insustituido, cualquier sustituyente en (X^5) y (X^6) tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^7) y (X^8) son independientemente un haluro, y M^2 es Zr o Hf.

La presente invención contempla además un procedimiento para producir una composición catalítica que comprende poner en contacto un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y al menos un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2), en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido que comprende un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro; y M^1 es Zr o Hf.

El segundo metaloceno tiene la fórmula:



en donde (X^5) y (X^6) se seleccionan independientemente a partir de un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en (X^5) y (X^6) se selecciona independientemente a partir de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alquenilo lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o el grupo alquenilo es insustituido o sustituido, cualquier sustituyente en (X^5) y (X^6) tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y, (X^7) y (X^8) son independientemente un haluro, y M^2 es Zr o Hf.

La presente invención contempla además un polímero o copolímero de etileno caracterizado por un HLMI de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, una densidad del polímero de aproximadamente 0,920 a aproximadamente 0,965, y una polidispersidad de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 30. El polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar además por un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 50.000. El polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar aún más por un valor PENT superior a aproximadamente 10 horas.

La presente invención también contempla un polímero o copolímero de etileno caracterizado por un HLMI de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 15, una densidad del polímero de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,960, y una polidispersidad de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 30. El polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar además por un peso molecular medio ponderal superior a aproximadamente 150.000. El polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar aún más por un valor PENT superior a aproximadamente 30.

La presente invención también contempla un polímero o copolímero de etileno caracterizado por un HLMI de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 10, una densidad del polímero de aproximadamente 0,940 a aproximadamente 0,955, y una polidispersidad de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 25. El polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar además por un peso molecular medio superior a aproximadamente

200.000. El polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar aún más por un valor PENT superior a aproximadamente 500 horas.

Descripción breve de las figuras

5 La Figura 1, presenta curvas de cromatografía por permeación en gel para las rondas 1, 5, y 12 del Ejemplo 3, preparado de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2, presenta la distribución de pesos moleculares y la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCB) en toda la distribución de pesos moleculares para la Ronda 14 del Ejemplo 3, preparado de acuerdo con la presente invención. El ensayo de SCB se realizó por duplicado.

Definiciones

10 Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado en la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionados en la presente memoria, prevalece la definición o uso proporcionados en la presente memoria.

15 El término "polímero" se usa en la presente memoria para hacer referencia a homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otro comonomero olefínico. "Polímero" se usa también en la invención para hacer referencia a homopolímeros y copolímeros de cualquier monómero de olefina descrito en la presente memoria.

20 El término "cocatalizador" se usa generalmente en la presente memoria para hacer referencia a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalítica. Además, "cocatalizador" se refiere a los componentes opcionales de la composición catalítica que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organocinc, o compuestos iónicos ionizantes, descritos en la presente memoria. El término "cocatalizador" se puede usar independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual pueda operar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "cocatalizador" se usa para distinguir ese componente de la composición catalítica del compuesto de metalloceno.

25 La expresión "compuesto de fluoroorganoboro" se usa en la presente memoria con su significado habitual para hacer referencia a los compuestos neutros de la fórmula BY_3 . La expresión "compuesto de fluoroorganoborato" también tiene su significado habitual para hacer referencia a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[catión]^+[BY_4]$, en la que Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, típicamente los compuestos de fluoroorganoboro y fluoroorganoborato se identifican colectivamente por "compuestos de organoboro", o por cada nombre según requiera el contexto.

30 El término mezcla "precontactada" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una mezcla "postcontactada" o segunda mezcla de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto (o compuestos) de metalloceno, monómero olefínico, y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla sea puesta en contacto con el activador-soporte y compuesto de organoaluminio adicional opcional. De esta manera, la puesta en contacto previamente describe componentes que se usan para contactar entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla puesta en contacto posteriormente. En consecuencia, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente y ese componente después de que se ha preparado la mezcla. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que es puesto en contacto con el metalloceno y el monómero olefínico, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio específico usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio puesto en contacto previamente se describe comprendiendo un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla puesta en contacto previamente.

De manera similar, el término mezcla "postcontactada" se emplea en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que son puestos en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente de la cual es la mezcla "precontactada" o primera mezcla de componentes catalíticos que fueron puestos en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "postcontactada" se usa en la presente memoria para describir la mezcla del compuesto de metalloceno, monómero olefínico, compuesto de organoaluminio, y óxido sólido químicamente tratado, formada a partir de poner en contacto la mezcla precontactada de una parte de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales añadidos para constituir la mezcla postcontactada. De manera general, el componente adicional añadido para constituir la mezcla postcontactada es el óxido sólido químicamente tratado, y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio, el mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. En consecuencia, esta invención puede distinguir también ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

El término “metaloceno”, como se usa en la presente memoria, describe un compuesto que comprende dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula. Por lo tanto, los metalocenos de esta invención son compuestos de ligandos de tipo bis(η^5 -ciclopentadienilo), en donde las partes de η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción “derivados sustituidos de los mismos” en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido, y similares. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente el “catalizador”; de la misma manera, el término “cocatalizador” se usa en la presente memoria para hacer referencia al compuesto de organoaluminio. A menos que se especifique lo contrario, se usan las siguientes abreviaturas: Cp para ciclopentadienilo; Ind para indenilo; y Flu para fluorenilo.

Las expresiones “composición catalítica”, “mezcla catalítica” y similares no dependen del producto real que resulte del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador de aluminio, el compuesto de metaloceno, cualquier monómero olefínico usado para preparar una mezcla precontactada, o el óxido sólido químicamente tratado después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones “composición catalítica”, “mezcla catalítica”, y similares pueden incluir tantas composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

El término “hidrocarbilo” se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomos de los mismos.

Las expresiones “óxido sólido químicamente tratado”, “activador-soporte de óxido sólido”, “activador-soporte ácido”, “activador-soporte”, “compuesto de óxido sólido tratado” o simplemente “activador”, y similares se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico, sólido, de porosidad relativamente alta, que presenta un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente que retira electrones es generalmente un compuesto fuente de anión que retira electrones. Por tanto, el compuesto de óxido sólido químicamente tratado comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto que es fuente de aniones que retiran electrones. Típicamente, el óxido sólido químicamente tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos “soporte” y “activador-soporte” no se usan para suponer que estos componentes son inertes, y tales componentes no deben ser interpretados como un componente inerte de la composición catalítica.

Aunque cualquiera de los procedimientos, dispositivos y materiales similar o equivalente a los descritos en la presente memoria puede usarse en la práctica o prueba de la invención, en la presente memoria se describen los procedimientos, dispositivos y materiales típicos.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en el presente documento se incorporan en el presente documento por referencia con el fin de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podrían usarse junto con la invención actualmente descrita. Las publicaciones anteriormente analizadas y a lo largo del texto se proporcionan únicamente por su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria se va a interpretar como una admisión de que los autores de la invención no estén autorizados para prefechar tal descripción en virtud de la invención previa.

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

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida generalmente a nuevas composiciones catalíticas, métodos para preparar composiciones catalíticas, y métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, las resinas polimerizadas usando los catalizadores, y la tubería que comprende estas resinas. En particular, la presente invención se refiere a nuevas composiciones catalíticas y a métodos para usar dichas composiciones catalíticas para formar poliolefinas que tengan un excelente equilibrio de rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas. La invención también está dirigida a poliolefinas y tuberías PE 100 que tengan un excelente equilibrio de rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas. La resina que se puede emplear para producir tuberías PE-100, tanto de diámetro pequeño (de 25,4 mm a 304,8 mm de diámetro) como de diámetro grande (superior a 304,8 mm de diámetro) se describe en la solicitud de patente de EE. UU. publicada nº. 2003/0199648 A1 (solicitud de patente de EE. UU. publicada nº. 10/373.648), publicada el 23 de octubre de 2003, la cual se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia.

La composición catalítica incluye al menos dos metallocenos. El primer metalloceno se usa para producir un componente de alto peso molecular, y es generalmente un metalloceno fuertemente unido con puente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metalloceno, usado para producir el componente de bajo peso molecular, generalmente no tiene puente, y es más receptivo al hidrógeno que el primer metalloceno. Los

- 5 metalocenos se combinan con un activador sólido, un compuesto de alquilaluminio, y un monómero olefínico para producir la poliolefina bimodal deseada. Se ha descubierto que el sistema catalítico de bi-metalloceno de la presente invención proporciona una útil combinación de propiedades de la poliolefina, tales como rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas, con lo que la resina es adecuada para el moldeo por soplado de películas, formar una tubería, etcétera.
- 10 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de materia. La composición incluye un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. De acuerdo con otros aspectos, la presente invención está dirigida a una composición catalítica, una composición catalítica para polimerizar olefinas, un método para preparar una composición catalítica, un método para usar una composición catalítica, y similares, que abarcan en cada caso un
- 15 primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. La presente invención está dirigida además a un método para producir poliolefinas y tuberías, y a las poliolefinas y tuberías producidas a partir del mismo.

A. Composición catalítica y componentes

- La presente invención está dirigida a una composición catalítica que incluye un primer compuesto de metalloceno, un
- 20 segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. El primer metalloceno produce un componente de alto peso molecular, y es generalmente un metalloceno fuertemente unido con puente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metalloceno, usado para producir el componente de bajo peso molecular, generalmente no tiene puente, y es más receptivo al hidrógeno que el primer metalloceno. La combinación de metallocenos se usa con un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio
- 25 para formar poliolefinas que tengan un excelente equilibrio de rigidez, y resistencia al crecimiento lento de grietas.

- Las composiciones catalíticas que comprenden diversas combinaciones de estos metallocenos, que incluyen, pero no se limitan a, al menos un primer compuesto de metalloceno, al menos un segundo compuesto de metalloceno, y también está contemplada por esta invención cualquier combinación de más de un primer compuesto de metalloceno, y de más de un segundo compuesto de metalloceno. Además, también está contemplado el uso de más
- 30 de un activador-soporte y de más de un compuesto de organoaluminio.

1. Los compuestos de metalloceno

(a) El primer compuesto de metalloceno

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el primer compuesto de metalloceno es un compuesto de ansa-metalloceno que tiene la fórmula:

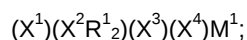
- 35
$$(X^1)(X^2R^1_2)(X^3)(X^4)M^1;$$

en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo; (X^2) es fluorenilo; y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) y (X^2) , en donde el átomo es carbono o silicio;

- en donde un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido comprende un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono; R^1 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro; y M^1 es Zr o Hf.
- 40

- El primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, o un grupo metilo. El segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo.
- 45

De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el primer metalloceno es un compuesto de ansa-metalloceno que tiene la fórmula:



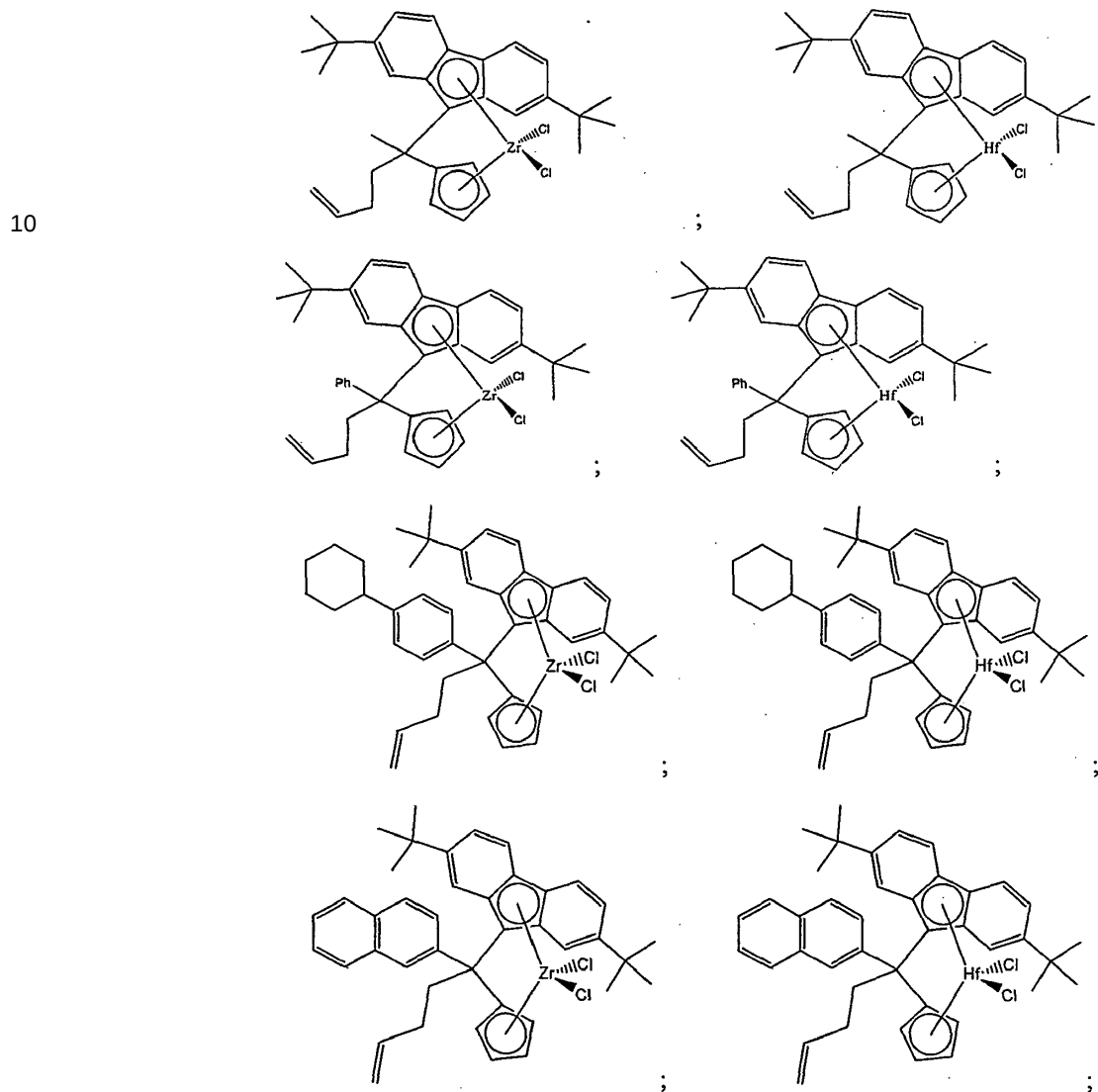
- 50 en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo; (X^2) es fluorenilo; (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2) , en donde el átomo es carbono o silicio;

en donde un primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido comprende un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un segundo sustituyente del grupo formador de puente

disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro; y M^1 es Zr o Hf.

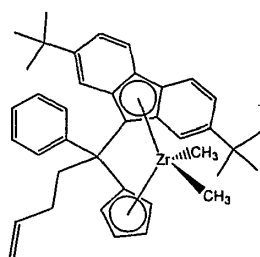
- 5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el primer sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, o un grupo metilo. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo.

Algunos ejemplos de compuestos de metaloceno que pueden ser adecuados para usar como primer compuesto de metaloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:

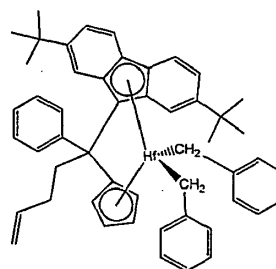


o cualquier combinación de los mismos.

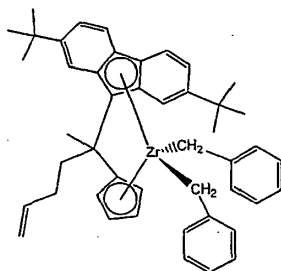
- 15 Los ejemplos adicionales de compuestos de metaloceno que pueden ser adecuados para usar como primer compuesto de metaloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:



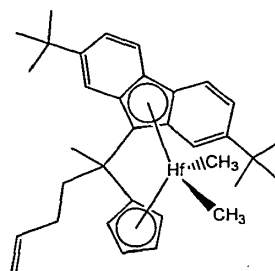
;



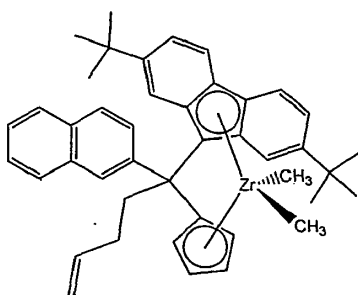
;



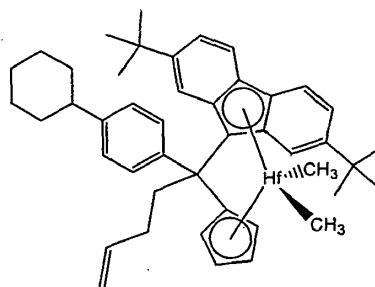
;



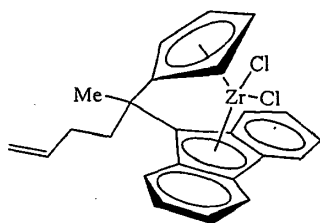
;



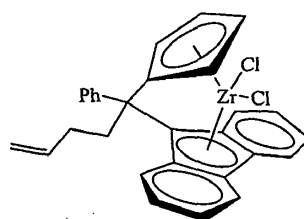
;



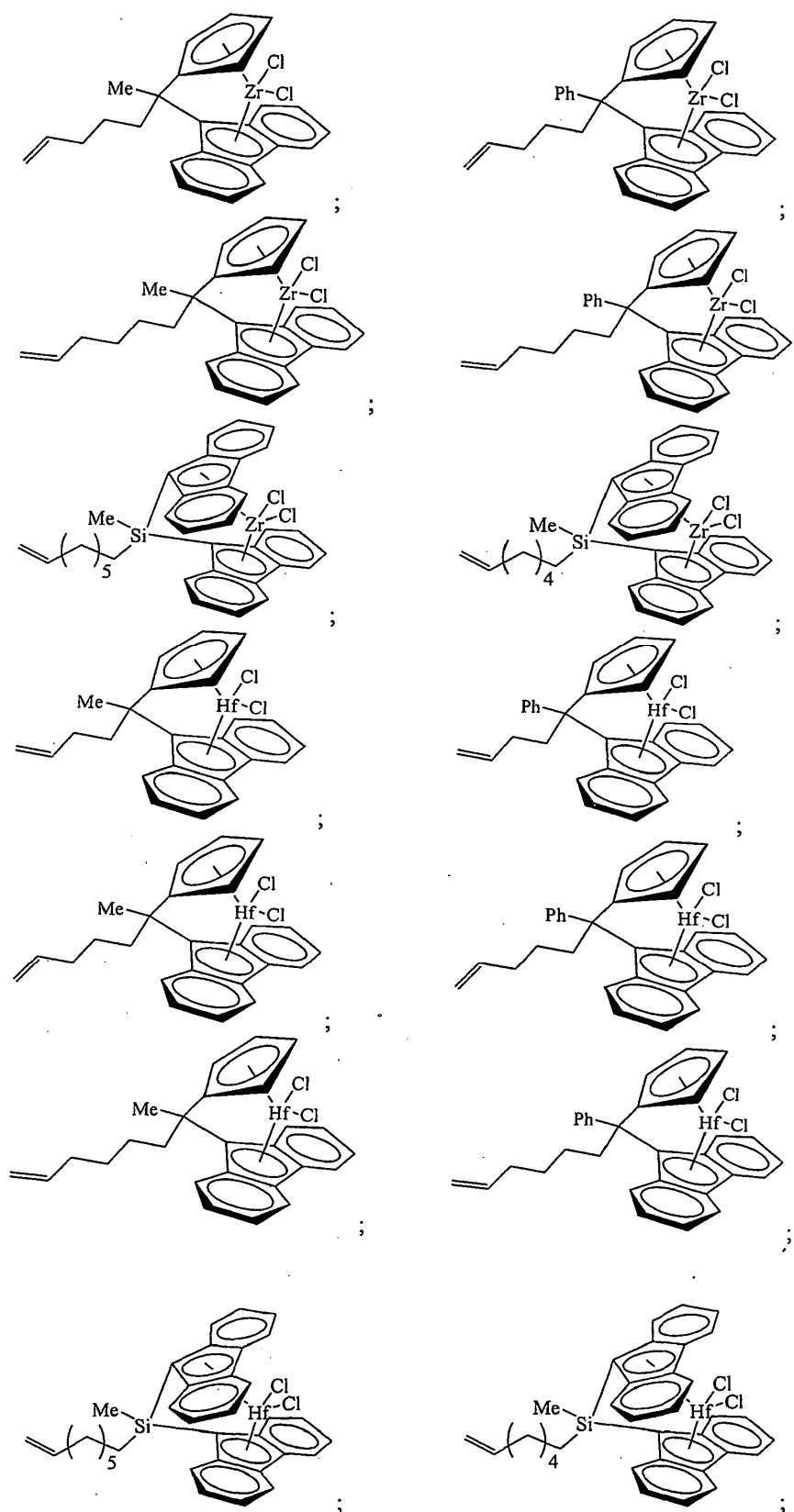
;



;



;

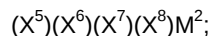


o cualquier combinación de los mismos. Aún otros ejemplos de compuestos de metaloceno que pueden ser adecuados para usar como primer compuesto de metaloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los proporcionados en la patente de EE. UU. n°. 5.571.880 de Alt *et al.*, incorporada en su totalidad en la presente memoria como referencia. Los métodos de preparación generales para formar metalocenos sustituidos con hidrocarbilo mediante reacciones de sustitución, tales como alquilación o arilación de un metaloceno sustituido con haluro o sustituido con alcóxido, se pueden encontrar en diversas referencias, que incluyen: Basset,

J.-M., *et.al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 3520; Marks, T. J. *Acc. Chem Res.*, 1992, 25, 57; Marks, T. J. *Organometallics*, 2002, 21, 1788; cada una de las cuales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia.

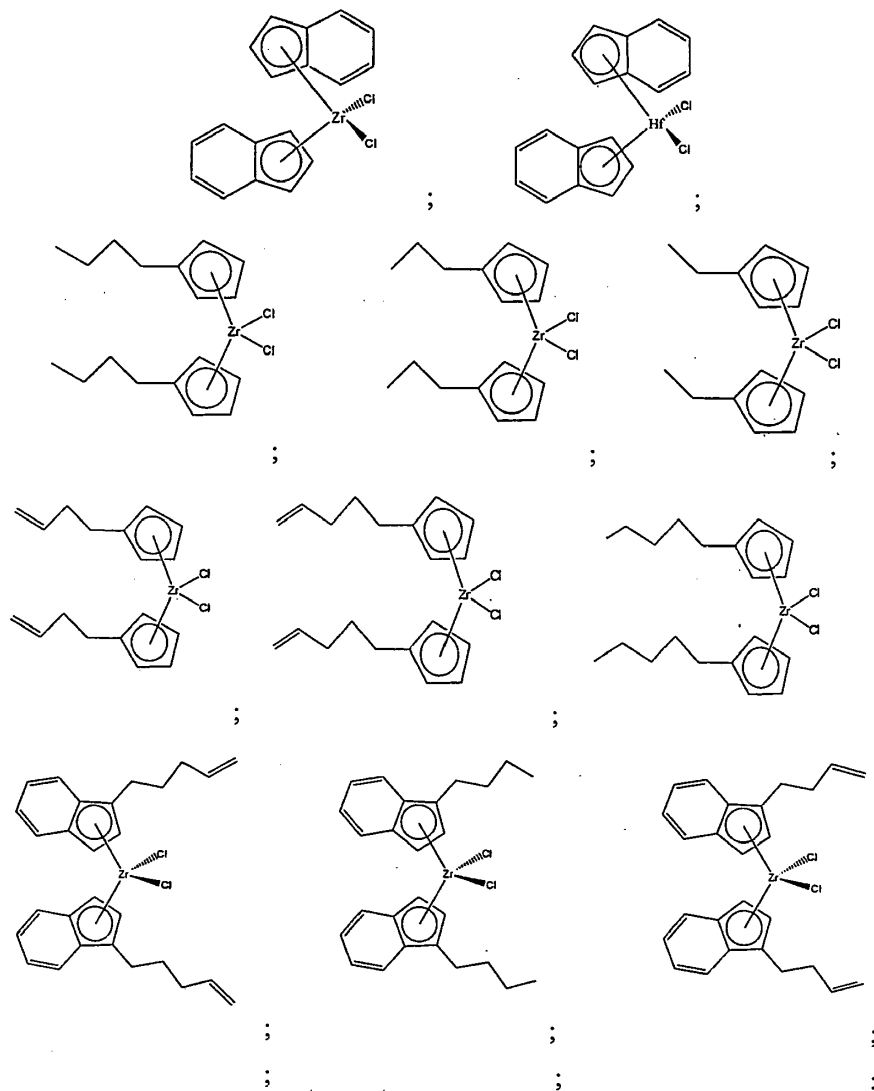
(b) El segundo compuesto de metalloceno

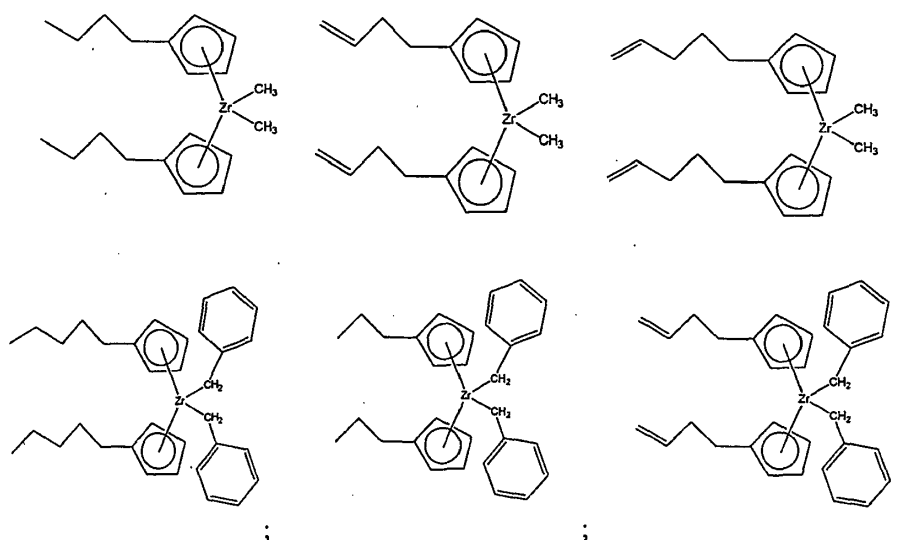
- 5 De acuerdo con la presente invención, el segundo compuesto de metalloceno es un compuesto de metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



- 10 en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en (X^5) y (X^6) se selecciona independientemente a partir de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alqueno lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o el grupo alqueno es sustituido o insustituido, cualquier sustituyente en (X^5) y (X^6) tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^7) y (X^8) son independientemente un haluro; y M^2 es Zr o Hf.

Los ejemplos de compuestos de metalloceno que pueden ser adecuados para usar como el segundo compuesto de metalloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a:





o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos de compuestos de metalloceno que pueden ser adecuados para usar como el segundo compuesto de metalloceno de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los proporcionados en Grimmer *et al.*, *J. Molecular Catalysis A, Chemical* (2002), 188 (1-2), 105-113; Thorshaug *et al.*, *Macromolecules* (2000), 33(22), 8136-8145; Schumann *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry* 636 (2001) 31-40; Licht *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 648 (2002) 134-148; las descripciones de los cuales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia.

En este y otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. En aún otros aspectos de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. En aún otros aspectos adicionales de la presente invención, la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

2. El activador-soporte

La presente invención abarca diversas composiciones catalíticas que incluyen un activador-soporte que comprende un óxido sólido químicamente tratado. De manera alternativa, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de tipo silicato estratificado, un mineral de tipo silicato no estratificado, un mineral de tipo aluminosilicato estratificado, un mineral de tipo aluminosilicato no estratificado, o cualquier combinación de los mismos, o un aluminóxano soportado.

El óxido sólido químicamente tratado presenta una acidez potenciada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido químicamente tratado también funciona como un activador del catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido químicamente tratado activa el metalloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad potenciada de la composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido químicamente tratado puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro, o compuestos iónicos ionizantes.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión que retira electrones. Aunque no se pretende limitar por la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente que retira electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. De esta manera, cualquier activador-soporte presenta acidez de Lewis o de Brønsted que es normalmente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado o el activador-soporte tiene un mayor número de sitios de ácido que el óxido sólido no tratado o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido químicamente tratado y no tratado es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratado y no tratado bajo reacciones catalizadas por ácido.

El óxido sólido químicamente tratado de esta invención se forma generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta.

El óxido sólido se trata químicamente con un componente que retira electrones, típicamente un anión que retira electrones, para formar un activador-soporte.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido químicamente tratado puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 100 a aproximadamente $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 200 a aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tener una superficie específica de aproximadamente 250 a aproximadamente $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de los elementos lantánidos o actínidos. (Véase: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11ª Ed., John Wiley & Sons; 1995, Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; y Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª Ed., Wiley-Interscience, 1999.) Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

Los ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido químicamente tratado incluyen, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolíwolfratos, titanía, circonia, magnesita, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" de la misma tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas individuales o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titanía, alúmina-circonia, aluminato de cinc y similares.

El componente que retira electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido después del tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no es tratado con al menos un anión que retira electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el componente que retira electrones es un anión que retira electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que puede servir como fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones que retiran electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear en la presente invención otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones que retiran electrones.

Así, por ejemplo, el óxido sólido químicamente tratado usado con la presente invención puede ser alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

Cuando el componente que retira electrones comprende una sal de un anión que retira electrones, el contraión o catión de esa sal se puede seleccionar de cualquier catión que permita que la sal se revierta o descomponga de vuelta al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como fuente para el anión que retira electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas transmitidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión que retira electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trietilamonio, tetraetilamonio, tetraetilfosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+$, y similares.

Además, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones diferentes que retiran electrones, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Se pueden poner en contacto combinaciones de componentes que retiran electrones con el material de óxido de manera simultánea o individual, y en cualquier orden que proporcione la acidez deseada del óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, un

aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos fuente de aniones que retiran electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Así, un ejemplo de dicho procedimiento por el que se prepara un óxido sólido químicamente tratado es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se calcina y después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una segunda mezcla; a continuación, esta segunda mezcla se calcina para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, los primero y segundo compuestos fuente de aniones que retiran electrones pueden ser compuestos diferentes o el mismo compuesto.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxidos inorgánicos, que se trata químicamente con un componente que retira electrones, y se trata opcionalmente con una fuente de metal, que incluyen sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metales. El metal o ión metálico puede ser, por ejemplo, cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos químicamente tratados que incluyen un metal o ión metálico incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorurada impregnada con titanio, alúmina fluorurada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorurada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorurado, aluminato de cinc fluorurado, aluminato de cinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

Se puede usar cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que se pone en contacto el óxido con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal puede ser añadido a, o impregnado en, el óxido sólido en forma de disolución, y convertido posteriormente en el metal soportado tras la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede usar cinc para impregnar el óxido sólido porque proporciona buena actividad catalítica y bajo coste.

El óxido sólido puede ser tratado con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión que retira electrones. Después de cualquier método de contacto, se calcina típicamente la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión que retira electrones, y el ión metálico. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones que retiran electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal son puestos en contacto y calcinados simultáneamente.

Se pueden usar diversos procedimientos para formar el óxido sólido químicamente tratado. El óxido sólido químicamente tratado puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de aniones que retiran electrones. No se requiere que el compuesto de óxido sólido sea calcinado antes de la puesta en contacto con la fuente de aniones que retiran electrones. El producto de contacto puede ser calcinado bien durante o bien después de que el compuesto de óxido sólido es puesto en contacto con la fuente de aniones que retiran electrones. El compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Se ha informado de varios procedimientos para preparar soportes para activadores de óxido sólido que pueden ser empleados en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las patentes de EE. UU. n^{os} 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, y 6.548.441, cada una de las cuales se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se puede tratar químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente que retira electrones, típicamente una fuente de aniones que retiran electrones. Además, opcionalmente el material de óxido sólido se puede tratar químicamente con un ión metálico, y después calcinarse para formar un óxido sólido químicamente tratado que contiene metal o impregnado con metal. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de aniones que retiran electrones son puestos en contacto y calcinados simultáneamente.

El método por el que el óxido se pone en contacto con el componente que retira electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión que retira electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Por lo tanto, después de cualquier método de contacto, se calcina la mezcla contactada del óxido sólido, anión que retira electrones, e ión metálico opcional.

El activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido químicamente tratado) se puede producir por lo tanto mediante un procedimiento, que comprende:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinarse la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido químicamente tratado) se puede producir mediante un procedimiento, que comprende:

1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de aniones que retiran electrones para formar una primera mezcla;

5 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión que retira electrones para formar una segunda mezcla; y

10 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado se produce o forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de aniones que retiran electrones, en donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante, o después de contactar con la fuente de aniones que retiran electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

15 La calcinación del óxido sólido tratado se realiza generalmente en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede realizar durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas, por ejemplo, durante aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas. Así, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Se puede usar cualquier tipo de ambiente adecuado durante la calcinación. Por lo general, la calcinación se realiza en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

25 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ión haluro, ión sulfato, o una combinación de aniones, tratar opcionalmente con un ión metálico, y después calcinar para proporcionar el óxido sólido químicamente tratado en la forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato (denominado un "agente sulfatante"), una fuente de ión cloruro (denominado un "agente clorurante"), una fuente de ión fluoruro (denominado un "agente fluorurante"), o una combinación de los mismos, y calcinado para proporcionar el activador de óxido sólido. Los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromurada, alúmina clorurada, alúmina fluorurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia sulfatada; una arcilla pilareada, tal como una montmorillonita pilareada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratada con sulfato, fluoruro o cloruro o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de los activadores-soportes pueden ser opcionalmente tratados con un ión metálico.

40 El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido fluorurado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorurado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorurante. El ión fluoruro puede ser añadido al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorurantes que pueden ser adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio ((NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro (hexafluorosilicato) de amonio ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se puede usar bifluoruro de amonio NH₄HF₂ como agente fluorurante, debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

45 Si se desea, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorurante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto a fondo el óxido sólido durante la etapa de la calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorurantes descritos previamente, se puede usar agentes fluorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorurantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. También se puede usar fluoruro de hidrógeno gaseoso o el propio flúor con el óxido sólido que se fluorura durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorurante es vaporizar un agente fluorurante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

55 De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido clorurado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorurado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorurante. El ión cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede ser tratado con un agente clorurante durante la etapa de

calcinación. Se puede usar cualquier agente clorurante capaz de servir como fuente de cloruro y contactar por completo con el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes clorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorurantes orgánicos volátiles que pueden ser adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. También se puede usar cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente clorurante es vaporizar un agente clorurante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de calcar el óxido sólido puede ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 25% en peso, y de acuerdo con otro aspecto de esta invención, puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede ser secado por cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero no se limitan a, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cm³/g. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cm³/g, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente 1,0 cm³/g. Además, la sílice-alúmina puede tener una superficie específica mayor que aproximadamente 100 m²/g. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente 250 m²/g, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la superficie específica puede ser mayor que aproximadamente 350 m²/g.

La sílice-alúmina usada con la presente invención tiene típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95%. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, y de acuerdo con otro aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 8% a aproximadamente 30% de alúmina en peso. De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y de acuerdo con otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede ser tratado además con un ión metálico de tal modo que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por un procedimiento en donde la alúmina es tratada con una fuente de sulfato, por ejemplo, pero no se limita a, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se puede realizar formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos, debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 partes en peso a aproximadamente 100 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 1 parte en peso a aproximadamente 50 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y de acuerdo con otro aspecto más de esta invención, de aproximadamente 5 partes en peso a aproximadamente 30 partes en peso de ión sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso de óxido sólido antes de calcar. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede ser secado por cualquier método conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares, aunque es posible también iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte usado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta invención puede comprender un activador-soporte de intercambio iónico que incluye, pero no se limita a, compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, ya sean con estructuras estratificadas o no estratificadas, y cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto de esta invención, como activador-soporte se pueden usar aluminosilicatos de intercambio iónico estratificados tal como arcillas pilareadas. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de ion intercambiable, puede ser, opcionalmente, tratado con al menos un anión que retira electrones tal como los descritos en la presente memoria, aunque normalmente el activador-soporte de ion intercambiable, no es tratado con un anión que retira electrones.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de esta invención puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. El activador-soporte típico de mineral de arcilla incluye, pero no se limita a, aluminosilicatos de intercambio iónico estratificados tal como arcillas pilareadas. Aunque se utiliza el término "soporte", no debe interpretarse como un componente inerte de la composición catalítica, sino más bien debe considerarse una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación estrecha con los componentes catalíticos de *ansa*-metaloceno y de organoaluminio. Aunque no se pretende limitación alguna por la teoría, se cree que el activador-soporte de intercambio iónico sirve como un reactante insoluble que reacciona con los componentes catalíticos de *ansa*-metaloceno y de organoaluminio para formar una composición catalítica usada para producir polímero.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención abarcan los materiales bien en su estado natural o bien que hayan sido tratados con diversos iones mediante humectación, intercambio iónico, o pilareo. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que han sido sometidas a intercambio iónico con cationes grandes, que incluyen cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención también abarca arcillas que han sido sometidas a intercambio iónico con sales sencillas, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte comprende una arcilla pilareada. La expresión "arcilla pilareada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que han sido sometidos a intercambio iónico con cationes complejos metálicos altamente cargados, grandes, típicamente polinucleares. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tal como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. Por lo tanto, el término pilarear se refiere a una reacción de intercambio sencillo en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes altamente cargados, tal como iones Keggin. Estos cationes poliméricos son inmovilizados después dentro de las intercapas de la arcilla, y cuando es calcinada se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan eficazmente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. Por lo tanto, una vez seca y calcinada la arcilla para producir los pilares soportadores entre las capas de la arcilla, se mantiene la estructura reticular expandida y se mejora la porosidad. Los poros resultantes pueden variar de forma y tamaño como una función del material pilareado y del material de arcilla matriz usado. Ejemplos de pilareado y arcillas pilareadas se encuentran en: T. J. Pinnavaia, *Science* 220 (4.595), 365-371 (1.983); J. M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (eds., S. Whittington y A. Jacobson) Cap. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1.972); patente de EE. UU. nº. 4.452.910; patente de EE. UU. nº. 5.376.611 y patente de EE. UU. nº. 4.060.480; cada una de las cuales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia.

El procedimiento de pilareado utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede usar cualquier arcilla pilareada que pueda potenciar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para el pilareado incluyen, pero no se limitan a: alofanos; esmectitas, tanto dioctahédrica (Al) como trioctahédrica (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla pilareada comprende bentonita o montmorillonita. El principal componente de la bentonita es la montmorillonita.

La arcilla pilareada, si se desea, se puede pretratar. Por ejemplo, una bentonita pilareada se puede pretratar por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente memoria se describe un ejemplo de pretratamiento, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales son abarcadas por esta invención.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención puede ser combinado con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típico que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesita, boria, alúmina fluorurada, alúmina silatada, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice fosfatada, alúmina fosfatada, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, alúmina fluorurada/silatada, y cualquier combinación o mezcla de los mismos.

De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metaloceno pueden ser precontactados con un monómero olefínico y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez que la mezcla precontactada del compuesto o compuestos de metaloceno, monómero olefínico, y compuesto de organoaluminio es puesta en contacto con el activador-soporte, la composición, que comprende además el activador-soporte, se denomina la mezcla "postcontactada". Se puede dejar que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante

un segundo periodo de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

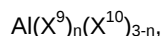
3. El compuesto de organoaluminio

Los compuestos de organoaluminio que se pueden usar con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los compuestos que tienen la fórmula:



en la que (R^2) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Por ejemplo, (R^2) puede ser etilo, propilo, butilo, hexilo, o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que se pueden usar de acuerdo con la presente invención, incluyen, pero no se limitan a, los compuestos que tienen la fórmula:



en la que (X^9) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, (X^{10}) es un alcóxido o un arilóxido, teniendo cualquiera de los cuales, de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro, y n es un número de 1 a 3, inclusive. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, (X^9) es un alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos de restos (X^9) incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, hexilo, y similares. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, (X^{10}) se puede seleccionar independientemente de fluoro o cloro. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, (X^{10}) puede ser cloro. En la fórmula $Al(X^9)_n(X^{10})_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no está restringido a que sea un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos clúster de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio que pueden ser adecuados para usar con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de dialquilaluminio, compuestos de haluros de dialquilaluminio, compuestos de alcóxidos de dialquilaluminio, compuestos de hidruros de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que pueden ser adecuados incluyen, pero no se limitan a: trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, y cloruro de dietilaluminio.

La presente invención contempla precontactar el primer compuesto de metaloceno, el segundo compuesto de metaloceno, o ambos, con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con el activador-soporte para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, se añade una parte del compuesto de organoaluminio a la mezcla precontactada, y otra parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada es puesta en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, se puede usar el compuesto de organoaluminio en su totalidad para preparar el catalizador en la etapa o bien de precontacto o bien de postcontacto. Alternativamente, todos los componentes del catalizador se pueden poner en contacto en una única etapa.

Además, se puede usar más de un compuesto de organoaluminio en la etapa o bien de precontacto o bien de postcontacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total del compuesto de organoaluminio utilizado en las mezclas tanto puestas en contacto previamente como puestas en contacto posteriormente y cualquier compuesto adicional de organoaluminio añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen sin considerar si se utiliza un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

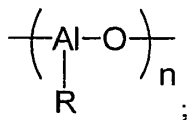
4. El cocatalizador de aluminóxano

La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un cocatalizador de aluminóxano. Como se usa en la presente memoria, el término "aluminóxano" se refiere a compuestos de aluminóxano, composiciones, mezclas o especies discretas, independientemente de cómo se preparen, formen o proporcionen de otro modo dichos aluminóxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición catalítica que comprende un cocatalizador de aluminóxano opcional, en la que el aluminóxano es proporcionado como poli(óxido de hidrocarbilaraluminio), o en la que el aluminóxano es proporcionado como la combinación de un compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminóxanos también se denominan poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) u organoaluminóxanos.

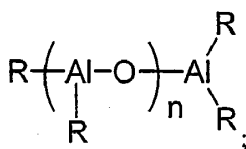
Los otros componentes del catalizador son puestos en contacto típicamente con el aluminóxano en un disolvente que es un compuesto hidrocarbonado saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactantes, compuestos intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera puede ser recogida mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica, que

incluyen, pero no se limitan a, filtración. Alternativamente, la composición catalítica puede ser introducida en el reactor de polimerización sin ser aislada.

El compuesto de aluminóxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, cíclicas, o estructuras similares a jaulas, o mezclas de las tres. Los compuestos aluminóxanos cíclicos que tienen la fórmula:



en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10, están abarcados por esta invención. El resto (AlRO)_n mostrado en la presente memoria también constituye la unidad repetida en un aluminóxano lineal. De esta manera, aluminóxanos lineales que tienen la fórmula:



en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 50, también están abarcados por esta invención.

Además, los aluminóxanos también pueden tener estructuras similares a jaulas de la fórmula $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_m \cdot \alpha \text{Al}_4\text{O}_3$, en la que m es 3 o 4 y α es = $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, en la que $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de átomos de aluminio de coordinación tres, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de átomos de oxígeno de coordinación dos, $n_{\text{O}(4)}$ es el número de átomos de oxígeno de coordinación 4, R^t es un grupo alquilo terminal, y R^b es un grupo alquilo formador de puente, y R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Por lo tanto, los aluminóxanos que pueden servir como cocatalizadores opcionales en esta invención se representan generalmente por fórmulas tales como (R-Al-O)_n, R(R-Al-O)_nAlR₂, y similares, en donde el grupo R es típicamente un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo, y n representa típicamente un número entero de 1 a aproximadamente 50. Los ejemplos de compuestos de aluminóxano que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentil-aluminóxano, neopentilaluminóxano, o cualquier combinación de los mismos. El metilaluminóxano, el etilaluminóxano, y el isobutilaluminóxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se denominan poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como los descritos en la patente de EE. UU. n.º 4.794.096, incorporada en su totalidad en la presente memoria como referencia.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxanos (R-Al-O)_n y R(R-Al-O)_nAlR₂, y n puede ser típicamente al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena, y usa el organoaluminóxano, el valor de n puede variar dentro de una sola muestra de aluminóxano, y dichas combinaciones de organoaluminóxanos están contempladas por la presente memoria.

Al preparar la composición catalítica de esta invención que comprende un aluminóxano opcional, la relación en moles del aluminio en el aluminóxano con respecto al metaloceno en la composición puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1, por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. La cantidad de aluminóxano opcional añadido a una zona de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1.000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l, o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar por diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminóxanos en las patentes de EE. UU. n.ºs. 3.242.099 y 4.808.561, cada una de las cuales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquilaluminio tal como AlR₃ para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende estar limitado por esta afirmación, se cree que este método de síntesis puede dar una mezcla de especies de aluminóxano (R-Al-O)_n tanto lineales como cíclicas, ambas de las cuales están abarcadas por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como AlR₃, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

5. El cocatalizador de organoboro

La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un cocatalizador de organoboro. El compuesto de organoboro puede comprender compuestos neutros de boro, sales de borato, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto de fluoroorganoboro, un compuesto de fluoroorganoborato, o una combinación de los mismos.

Se puede utilizar con la presente invención cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato conocido en la técnica. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como tetrakis-(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Aunque no se pretende estar limitado por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la patente de EE. UU. 5.919.983, incorporada en su totalidad en la presente memoria como referencia.

De manera general, se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación en moles del compuesto de organoboro con respecto al compuesto de metaloceno en la composición puede ser de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado como cocatalizador para los metalocenos puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro por moles totales de los compuestos de metaloceno. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro por moles totales del compuesto de metaloceno.

6. El cocatalizador de compuesto iónico ionizante

La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un cocatalizador que es un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede tener la función de mejorar la actividad de la composición catalítica. Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando alcadienilo no η^5 , tal como (X^3) o (X^4), del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si ioniza el metaloceno, abstrae un ligando (X^3) o (X^4) de un modo que forma un par iónico, debilita el enlace metal- (X^3) o metal- (X^4) en el metaloceno, se coordina simplemente a un ligando (X^3) o (X^4), o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active únicamente los metalocenos. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad potenciada de la composición catalítica como un todo, en comparación con una composición catalítica que contiene una composición catalítica que no comprende ningún compuesto iónico ionizante. Tampoco es necesario que el compuesto iónico ionizante active cada uno de los compuestos de metaloceno presentes, ni es necesario que active cualquiera de los metalocenos en la misma medida.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetrakis(ptolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetil)borato de tri(nbutil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(nbutil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis(fenil)borato de litio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrakis(fenil)borato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio,

tetrakis(fenil)borato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(ptolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tri(nbutil)amonio, tetrakis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(mtolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(ptolil)aluminato de tropilio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(mtolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(ptolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrakis(fenil)aluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares. Sin embargo, los compuestos iónicos ionizantes que son útiles en esta invención no se limitan a estos. Se describen otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes en las patentes de EE. UU. n^{os}. 5.576.259 y 5.807.938, cada una de las cuales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia.

B. Monómero olefínico

Los reactantes insaturados que pueden ser útiles con las composiciones catalíticas y procedimientos de polimerización de esta invención incluyen típicamente compuestos olefínicos que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procedimientos de homopolimerización que usan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. El copolímero resultante puede comprender una cantidad mayor de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno pueden tener típicamente de tres a aproximadamente 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Se pueden emplear en esta invención olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que se pueden polimerizar con los catalizadores de esta invención incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos. También se pueden polimerizar como se describió anteriormente olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares.

Cuando se desea un copolímero, el monómero de etileno puede ser copolimerizado con un comonómero. Los ejemplos del comonómero incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales o los cinco decenos normales. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el comonómero se puede seleccionar de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o estireno.

La cantidad de comonómero introducido en una zona del reactor para producir el copolímero puede ser generalmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en una zona del reactor puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en una zona del reactor puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. Alternativamente, la cantidad de comonómero introducido en una zona del reactor puede ser cualquier cantidad suficiente para proporcionar las concentraciones en peso anteriores.

Aunque no se pretende estar limitado por esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. De esta manera, no se esperaría que parte (o partes) ramificada y/o cíclica de la olefina eliminada un poco del doble enlace carbono-carbono impida la reacción en la forma en que lo puedan hacer los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, al menos un reactante para las composiciones catalíticas de esta invención puede ser etileno, con lo que las polimerizaciones son o bien homopolimerizaciones o bien copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas

de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos diolefinicos que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

C. Preparación de la composición catalítica

La presente invención abarca una composición catalítica que comprende el producto de contacto de un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. Esta invención abarca además métodos para preparar la composición catalítica que abarcan poner en contacto un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. De acuerdo con dichos métodos, se obtiene una composición catalítica activa cuando los componentes del catalizador son puestos en contacto en cualquier secuencia u orden.

Uno o más de los compuestos de metaloceno pueden ser precontactados con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero olefínico a ser polimerizado, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con el activador-soporte. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio puede variar típicamente de un tiempo de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 hora. También son típicos los tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

Alternativamente, el procedimiento de precontacto se puede llevar a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en las que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un grupo diferente de componentes de catalizador. Por ejemplo, se pueden poner en contacto al menos dos componentes de catalizador para formar una primera mezcla, seguido de la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos un otro componente de catalizador que forma una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Las múltiples etapas de puesta en contacto previa pueden llevarse a cabo en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además, las múltiples etapas de puesta en contacto previa pueden llevarse a cabo en serie (secuencialmente), en paralelo o en una combinación de las mismas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes del catalizador puede ser formada en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente adicional del catalizador puede ser formada en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que está normalmente situado aguas abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, se pueden dividir uno o más de los componentes de catalizador y usar en tratamientos de precontacto diferentes. Por ejemplo, parte de un componente del catalizador puede ser alimentada en un primer recipiente de puesta en contacto previa para poner en contacto previamente con al menos otro componente del catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente del catalizador puede ser alimentado en un segundo recipiente de puesta en contacto previa para la puesta en contacto previa con al menos otro componente del catalizador o puede ser alimentado directamente al reactor o una combinación de los mismos. El precontacto se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como depósitos, reactores de depósito agitado, diversos dispositivos de mezclamiento estático, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, ansa-metaloceno, activador-soporte, cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se pueden poner en contacto en el reactor de polimerización de manera simultánea, al tiempo que avanza la reacción de polimerización. Alternativamente, se pueden precontactar cualesquiera dos o más componentes catalíticos en un recipiente antes de su entrada en la zona de reacción. Esta etapa de puesta en contacto previa puede ser un procedimiento continuo, en el que el producto precontactado es alimentado de manera continua al reactor, o puede ser un procedimiento discontinuo o por lotes en el que un lote de producto precontactado puede ser añadido para formar la composición catalítica. Esta etapa de puesta en contacto previa puede llevarse a cabo a lo largo de un periodo de tiempo que puede variar desde unos pocos segundos hasta tanto como varios días o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. También en este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico, y el cocatalizador de organoaluminio es puesta en contacto con el activador-soporte, esta composición (que comprende además el activador-soporte) se denomina la "mezcla postcontactada". La mezcla postcontactada se puede dejar opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el activador-soporte pueden variar en un tiempo de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora. La etapa de precontacto, de postcontacto o ambas pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de puesta en contacto previa ni una etapa de puesta en contacto posterior.

La mezcla postcontactada puede ser calentada a una temperatura y durante un tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla precontactada y el activador-soporte, de tal modo que una porción de los componentes de la mezcla precontactada es inmovilizada, adsorbida o depositada sobre el mismo. Cuando se usa calentamiento, la mezcla precontactada se puede calentar entre aproximadamente -17,8°C (0°F) y aproximadamente 65,7°C (150°F), por ejemplo, de aproximadamente 4,4°C (40°F) a aproximadamente 35°C (95°F).

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación en moles de los moles totales de los compuestos de metaloceno con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10.000. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la relación en moles de los moles totales de los compuestos de metaloceno combinados con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000. De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, la relación en moles de los moles totales de los compuestos de metaloceno combinados con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Estas relaciones en moles reflejan la relación de los compuestos de metaloceno con respecto a la cantidad total de compuesto de organoaluminio, tanto en la mezcla precontactada como en la mezcla postcontactada combinada.

Cuando se usa una etapa de precontacto, la relación en moles de monómero olefínico con respecto a los moles totales de compuesto de metaloceno combinado en la mezcla precontactada puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1, por ejemplo, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1.

La relación en peso del activador-soporte con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1.000:1. La relación en peso del activador-soporte con respecto al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 100:1, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1.

De acuerdo con un aspecto adicional de esta invención, la relación en peso de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado con respecto al activador-soporte puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, la relación en peso de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado con respecto al activador-soporte puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, la relación en peso de los moles totales del compuesto de metaloceno combinado con respecto al activador-soporte puede ser de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1.000.

No se requieren compuestos de aluminóxano para formar la composición catalítica de la presente invención. Por lo tanto, la polimerización tiene lugar en ausencia de aluminóxanos. Por consiguiente, la presente invención puede usar compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y un activador-soporte en ausencia de aluminóxanos. Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el compuesto de organoaluminio probablemente no activa el catalizador de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano. Como resultado, la presente invención da como resultado menores costes de producción de polímeros.

Adicionalmente, no se requieren compuestos de borato costosos ni MgCl_2 para formar la composición catalítica de esta invención. No obstante, se pueden usar opcionalmente aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc, MgCl_2 , o cualquier combinación de los mismos en la composición catalítica de esta invención. Además, se pueden usar opcionalmente cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organocinc, o cualquier combinación de los mismos como cocatalizadores con el compuesto de metaloceno, ya sea en presencia o en ausencia del activador soporte, y ya sea en presencia o en ausencia del compuesto de organoaluminio.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la actividad catalítica del catalizador de esta invención puede ser mayor que o igual a aproximadamente 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido químicamente tratado por hora (abreviado $\text{gP}/(\text{gCTSO} \cdot \text{h})$). De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 250 $\text{gP}/(\text{gCTSO} \cdot \text{h})$. De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 500 $\text{gP}/(\text{gCTSO} \cdot \text{h})$. De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 1.000 $\text{gP}/(\text{gCTSO} \cdot \text{h})$. De acuerdo con un aspecto adicional de esta invención, el catalizador de esta invención puede estar caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 2.000 $\text{gP}/(\text{gCTSO} \cdot \text{h})$. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión de etileno de aproximadamente 3.792 kPa (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente rastros de ninguna costra en la pared, revestimiento u otras formas de ensuciamiento al hacer estas mediciones.

Se puede precontactar cualquier combinación de los compuestos de metaloceno, el activador-soporte, el compuesto de organoaluminio, y el monómero olefínico. Cuando se produce cualquier puesta en contacto previa con un monómero de olefina no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de puesta en contacto previa sea el mismo que la olefina que se tiene que polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla

precontactada se puede usar en una etapa de postcontacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, se pueden usar todos los componentes catalíticos y 1-hexeno en una etapa de precontacto durante un primer período de tiempo, y después esta mezcla precontactada puede ser puesta en contacto con el activador-soporte para formar una mezcla postcontactada que es puesta en contacto durante un segundo periodo de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo de contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación de los compuestos de metalloceno, el monómero olefínico, el activador-soporte, y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora. También son típicos los tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla postcontactada se puede dejar opcionalmente que permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. De acuerdo con un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualesquiera componentes catalíticos remanentes pueden ser de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 1 hora. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, cada metalloceno de un sistema catalítico de metalloceno múltiple puede ser precontactado y/o postcontactado de manera independiente de cualquier otro compuesto de metalloceno.

D. Uso de la composición catalítica en procedimientos de polimerización

Después de la activación del catalizador, la composición catalítica se usa para homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno con un comonómero.

La temperatura de polimerización puede ser de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C. La reacción de polimerización empieza típicamente en una atmósfera inerte sustancialmente exenta de oxígeno y bajo condiciones sustancialmente anhidras. Por ejemplo, se puede usar una atmósfera inerte, seca, tal como nitrógeno seco o argón seco.

La presión de la reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no termine la reacción de polimerización, y es típicamente una presión más alta que las presiones de pretratamiento. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, la presión de polimerización puede ser desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 6.895 kPa (1.000 psig). De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la presión de polimerización puede ser de aproximadamente 345 kPa (50 psig) a aproximadamente 5.516 kPa (800 psig). Además, se puede usar hidrógeno en el procedimiento de polimerización de esta invención para controlar el peso molecular del polímero.

Las polimerizaciones que usan los catalizadores de esta invención se pueden llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Dichos procedimientos que pueden ser adecuados para el uso con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gaseosa, polimerizaciones en disolución, y combinaciones en multi-reactor de las mismas. Por lo tanto, se puede utilizar cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen olefinas. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor de depósito agitado para un procedimiento discontinuo, o se puede usar un reactor de bucle o un reactor de depósito agitado continuo para un procedimiento continuo.

Un método de polimerización típico es un procedimiento de polimerización en suspensión (también conocido como procedimiento en forma de partículas), que es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. nº. 3.248.179, incorporada en su totalidad en la presente memoria como referencia. Otros métodos de polimerización de la presente invención para procedimientos en suspensión son los que emplean un reactor de bucle del tipo descrito en la patente de EE. UU. nº. 6.239.235, incorporada en su totalidad en la presente memoria como referencia, y los utilizados en una pluralidad de reactores de depósitos agitados ya sean en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos, en donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores. Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica, e incluyen hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. El término "diluyente", como se usa en esta memoria descriptiva, no significa necesariamente un material inerte, ya que este término pretende incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir al procedimiento de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que se pueden usar como diluyentes incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Típicamente, se puede usar isobutano como diluyente en una polimerización en suspensión, como se proporciona en las patentes de EE. UU. N^{os}. 4.424.341, 4.501.885, 4.613.484, 4.737.280, y 5.597.892, cada una de las cuales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia.

Están contemplados por la presente invención diversos reactores de polimerización. Como se emplea en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización o sistema de reactores de polimerización capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros o copolímeros de la presente invención. Dichos reactores pueden ser reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de disolución, o cualquier combinación de los mismos. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de

lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales o bucles horizontales. Los reactores de disolución pueden comprender reactores de depósito agitado o de autoclave.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes del catalizador, al menos un sistema reactor, al menos un sistema de recuperación del polímero o cualquier combinación adecuada de los mismos. Los reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además uno cualquiera, o combinación de, un sistema de almacenamiento del catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclado del diluyente, o un sistema de control. Dichos reactores pueden comprender extracción y reciclado directo de catalizador, diluyente y polímero. De manera general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor por sistema o múltiples sistemas de reactores que comprenden dos o más tipos de reactores hechos funcionar en paralelo o en serie. Los sistemas de reactores múltiples pueden comprender reactores conectados entre sí para realizar la polimerización o reactores que no están conectados. El polímero puede ser polimerizado en un reactor bajo un conjunto de condiciones, y después transferido a un segundo reactor para polimerización bajo un conjunto diferente de condiciones.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle. Dichos reactores son conocidos en la técnica, y pueden comprender bucles horizontales y verticales. Dichos bucles pueden comprender un único bucle o una serie de bucles. Los reactores de bucles múltiples pueden comprender bucles tanto verticales como horizontales. La polimerización en suspensión se realiza típicamente en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y el polímero. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano, e isobutano. El monómero, disolvente, catalizador y cualquier comonómero pueden ser alimentados de manera continua a un reactor de bucle, donde se produce la polimerización. La polimerización se puede producir a bajas temperaturas y presiones. El efluente del reactor puede ser evaporado instantáneamente para retirar la resina sólida.

De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado gaseosa que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. La corriente de reciclado puede ser extraída del lecho fluidizado y vuelta a reciclar al reactor. De forma simultánea, el producto polímero puede ser retirado del reactor y puede añadirse nuevo o reciente monómero para reemplazar el monómero polimerizado. Los reactores en fase gaseosa de este tipo pueden comprender un proceso de polimerización de olefinas en fase gaseosa de múltiples etapas, en el que las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden preparar polímeros mediante iniciación por radicales libres, o empleando los catalizadores típicamente usados para la polimerización de coordinación. Los reactores autoclaves pueden tener varias zonas donde se añaden el monómero reciente, los iniciadores o los catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para la polimerización. Calor y presión pueden ser empleados apropiadamente para obtener unas condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

De acuerdo con aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución. Durante la polimerización en disolución, el monómero es puesto en contacto con la composición catalítica por agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un portador que comprenda un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ser llevado en fase de vapor al contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación durante la polimerización para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan los medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. La polimerización se puede efectuar de una manera discontinua, o de una manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes desde el primer reactor de polimerización al segundo reactor.

Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores posteriores para una polimerización continuada. Dichos reactores pueden incluir cualquier combinación, que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiples,

5

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, un polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar por un HLMI de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, una densidad del polímero de aproximadamente 0,920 a aproximadamente 0,965, y una polidispersidad de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 30. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar además por un peso molecular medio ponderal mayor que aproximadamente 50.000. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar aún más por un valor PENT mayor que aproximadamente 10 horas.

10

De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, un polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar por un HLMI de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 15, una densidad del polímero de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,960, y una polidispersidad de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 30. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar además por un peso molecular medio ponderal mayor que aproximadamente 150.000. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar aún más por un valor PENT mayor que aproximadamente 30 horas.

15

20

De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, un polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar por un HLMI de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 10, una densidad del polímero de aproximadamente 0,940 a aproximadamente 0,955, y una polidispersidad de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 25. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar además por un peso molecular medio ponderal mayor que aproximadamente 200.000. De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el polímero o copolímero de etileno se puede caracterizar aún más por un valor PENT mayor que aproximadamente 500 horas.

25

Después de que el polímero es producido, se puede conformar en diversos artículos, que incluyen, pero no se limitan a, recipientes para el hogar, utensilios, productos de película, tambores, depósitos de combustible, tuberías, geomembranas, y revestimientos. Se pueden usar diversos procedimientos para formar estos artículos. Usualmente, se añaden aditivos y modificadores al polímero, con el fin de proporcionar los efectos deseados. Al usar la invención descrita en la presente memoria, los artículos se pueden producir probablemente a un coste más bajo, al tiempo que se mantienen la mayoría o todas las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores de metaloceno.

30

35

E. Extrusión de tuberías

La extrusión de tuberías, en los términos más sencillos, se realiza fundiendo, transportando los gránulos de polietileno en una forma particular (generalmente una forma anular), y solidificando esa forma durante un proceso de enfriamiento. Hay numerosas etapas para la extrusión de tuberías, como se proporciona a continuación.

40

La materia prima polimérica puede ser una resina de polietileno prepigmentada o bien puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominadas "mezclas sal y pimienta"). En Norteamérica, la materia prima más común para la extrusión de tuberías son las "mezclas sal y pimienta". En Europa y en otras áreas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es resina de polietileno prepigmentada. La materia prima se controla estrictamente para obtener el producto acabado apropiado (tubería) y las especificaciones finales para el consumidor.

45

A continuación, la materia prima es alimentada a un extrusor. El sistema extrusor más común para la producción de tuberías es un extrusor de husillo único. La finalidad del extrusor es fundir, transportar, y homogeneizar los gránulos de polietileno. Las temperaturas de extrusión varían típicamente de 178°C a 232°C, dependiendo del diseño de husillo de extrusor y las propiedades de flujo del polietileno.

50

A continuación, el polímero fundido se hace pasar a través de una boquilla. La boquilla distribuye el fundido del polímero de polietileno homogéneo alrededor de un mandril sólido, que lo conforma en una forma anular. Se pueden hacer ajustes en la salida de la boquilla para intentar compensar el comado del polímero a través del resto del procedimiento.

55

Con el fin de que la tubería cumpla los parámetros dimensionales apropiados, a continuación, se dimensiona la tubería. Hay dos métodos para dimensionar: vacío o presión. Ambos emplean diferentes técnicas y diferente equipo.

Después, se enfría la tubería y se solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se lleva a cabo mediante el uso de varios depósitos de agua en los que o bien se sumerge el exterior de la tubería, o bien se rocía agua sobre

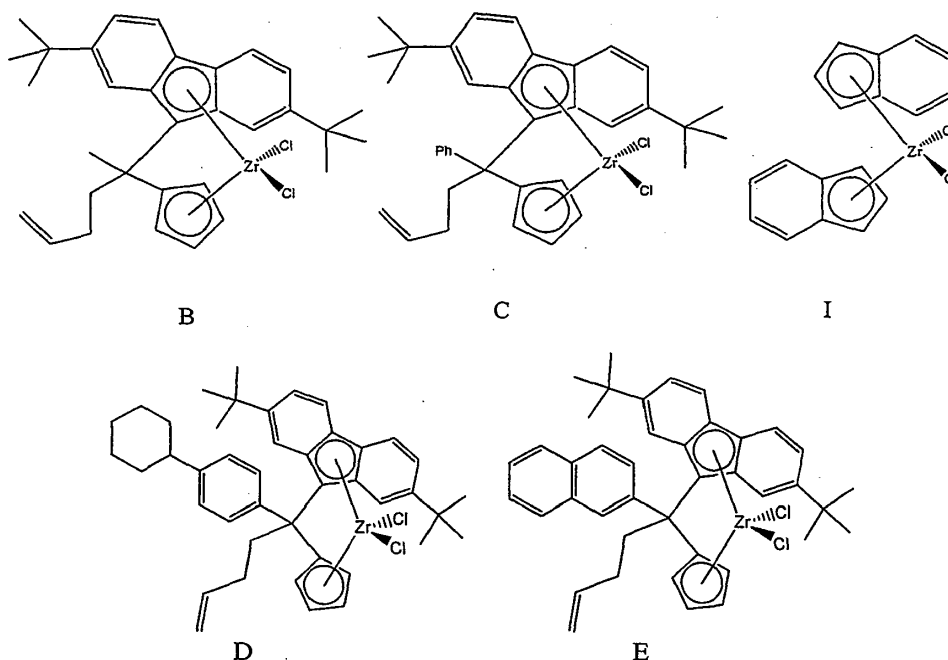
el exterior de la tubería. La tubería es enfriada desde la superficie exterior hasta la superficie interior. La pared interior y superficies interiores de la tubería pueden permanecer muy calientes durante un largo periodo de tiempo, ya que el polietileno es un mal conductor del calor.

Finalmente, la tubería se imprime, y enrolla o corta a medida.

- 5 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no son para ser interpretados de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de la misma. Por el contrario, es de entender claramente que se puede recurrir a diversos otros aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalentes de la misma, que, después de leer la descripción de la presente memoria, pueden ser sugeridos a un experto habitual en la técnica, sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones anexas.

10 Ejemplos

Para cada uno de los siguientes ejemplos, se evaluaron diversas combinaciones de los siguientes metallocenos para determinar su efecto sobre los atributos del polímero, en particular la rigidez y la resistencia al crecimiento lento de grietas. Por conveniencia, los diversos metallocenos se exponen a continuación mediante abreviaturas en siglas:



- 15 Los siguientes procedimientos de ensayo se usaron para evaluar los diversos polímeros y composiciones.
- El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238, condición F, a 190°C, con un peso de 2.160 gramos.
- 20 El índice de fusión a alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238, condición E, a 190°C con un peso de 21.600 gramos.
- La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

- 25 Las caracterizaciones reológicas en fusión se realizaron como sigue. Las medidas de cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10%) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometric Scientific Inc. usando geometría de platos paralelos. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190°C. Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a frecuencia (ω) fueron ajustados luego a una curva usando el modelo empírico de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) modificado para obtener la viscosidad a cizallamiento cero - η^0 , el tiempo de relajación viscosa característico - τ_1 , y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como sigue.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta^0}{[1 + (\tau_1 \omega)^a]^{(1-n)/a}},$$

en donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizallamiento complejo;

η_0 = viscosidad a cizallamiento cero;

τ_η = tiempo de relajación viscosa;

a = parámetro de "amplitud";

n = fija la pendiente de ley de potencias final, fijada a 2/11; y

5 ω = frecuencia angular de la deformación de cizallamiento oscilatorio.

Los detalles del significado e interpretación del modelo CY y parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987); cada uno de las cuales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia. El parámetro "a" del CY se indica en las tablas para las resinas descritas en la presente memoria.

10 Se usó un "Quantochrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" para determinar el área superficial específica ("superficie específica") y el volumen de poro específico ("volumen de poro"). Este instrumento se adquirió en la Quantochrome Corporation, Syosset, N.Y.

15 Los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de 145°C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l como estabilizador en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 μ l con una concentración de polímero nominal de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150°C durante 5 horas con agitación ocasional suave. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300 mm) y fueron calibradas con un patrón de polietileno lineal amplio (Chevron Phillips Chemical Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

20 Las distribuciones de pesos moleculares y los perfiles de ramificación se obtuvieron mediante cromatografía de exclusión de tamaños usando un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son las descritas anteriormente. Sin embargo, el volumen de inyección de muestras fue de 500 μ l. Las muestras fueron introducidas en el detector FTIR por medio de una tubería de transferencia calentada y una celda de flujo (ventanas de KBr, 1 mm de camino óptico, y aprox. 70 μ l de volumen de celda). Las temperaturas de la tubería de transferencia y la celda de flujo fueron mantenidas a $143 \pm 1^\circ\text{C}$ y $140 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente. Se usó en estos estudios un espectrofotómetro de FTIR Perkin Elmer (PE 2000) provisto de un detector de banda estrecha de telururo de cadmio y mercurio (MCT).

25 Todos los espectros se adquirieron usando el programa informático Timebase de Perkin Elmer. Se obtuvieron espectros de fondo del disolvente TCB antes de cada ensayo. Todos los espectros de IR se midieron a una resolución de 8 cm^{-1} (16 barridos). Los cromatogramas fueron generados usando la absorbancia de valor cuadrático medio sobre la región espectral de $3.000\text{--}2.700\text{ cm}^{-1}$ (es decir, el FTIR sirve como detector de concentración). Los cálculos de peso molecular se hicieron como se describió previamente usando un patrón de polietileno (PE) de peso molecular amplio [véase Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB. *Polymer* 2000;41:7175]. Los espectros de intervalos de tiempo individuales del cromatograma se analizan posteriormente en cuanto a los niveles de ramificación de comonomero usando técnicas quimiométricas. Todos los espectros de calibración fueron tomados a concentraciones de muestra que excedían por mucho las necesitadas para una buena señal a ruido (es decir, $> 0,08\text{ mg/ml}$ en el detector).

30 La determinación de la ramificación se hizo como sigue. Se usaron en estudios de calibración y verificación fracciones de gradiente de disolvente de peso molecular estrecho ($M_w/M_n \sim 1,1\text{ tol.3}$), de etileno 1-buteno, etileno 1-hexeno, homopolímeros de etileno, y alcanos de bajo peso molecular. El contenido de metilos total de estas muestras varió de 1,4 a 82,7 metilos por 1.000 carbonos totales. El contenido de metilos de las muestras se calculó a partir del M_n o se midió usando espectroscopía C-13 NMR. Los espectros de C-13 NMR se obtuvieron en muestras al 15% en peso en TCB usando un espectrómetro Varian Unity de 500 MHz hecho funcionar a 125°C como se describió previamente [véase Randall JC, Hsieh ET, *NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure*, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington DC, 1984.]. El contenido de metilos por 1.000 carbonos por NMR se obtuvo multiplicando ($\times 1.000$) la relación de las señales de metilo totales con respecto a la intensidad de señal total.

35 Se generó una curva de calibración de mínimos cuadrados parciales (PLS) usando el programa informático quimiométrico Pirouette (Infometrix) para correlacionar cambios en los espectros de absorción FTIR con valores calculados o medidos por NMR para metilos/1.000 carbonos totales para las 25 muestras. Los espectros de absorción por FTIR usados en el modelo de calibración se obtuvieron a partir de espectros co-añadidos recogidos por toda la muestra. Sólo se usó una porción de la región espectral ($2.996\text{ y }2.836\text{ cm}^{-1}$) en la etapa de calibración, con el fin de minimizar los efectos de la absorción de disolvente residual. El preprocesamiento de los datos espectrales incluyó la normalización de área, tomando la primera derivada de los espectros y centrando a la media todos los datos.

Se calculó y optimizó un modelo de calibración de cuatro componentes usando el procedimiento de validación cruzada (RSQ=0,999, SEV=0,7). El modelo de calibración se verificó usando 23 muestras adicionales. Los valores predichos frente a los valores reales para los datos de validación mostraron una excelente correlación (RSQ=0,987) y presentaron un error de predicción de valor cuadrático medio igual a +/- 0,4 grupos metilo por 1.000 moléculas de carbono totales.

Los niveles de ramificación de cadena corta se calcularon restando contribuciones de extremos de cadena metílicos. La cantidad de extremos de cadena metílicos se calculó usando la ecuación $Me_{ce}=C(2-V_{ce})/M$, en la que Me_{ce} es el número de extremos de cadena metílicos por 1.000 moléculas de carbono totales, C es una constante igual a 14.000, V_{ce} es el número de extremos de cadena terminados en vinilo (1 para resinas catalizadas por cromo), y M es el peso molecular calculado para un intervalo particular de la distribución de pesos moleculares.

Los valores de resistencia al crecimiento lento de grietas PENT se obtuvieron a 80°C (176°F) de acuerdo con ASTM F1473 (2001), con la excepción de que la carga inicial fue de 3,8 MPa, con el fin de acelerar el ensayo. Este ensayo PENT a 3,8 MPa se puede denominar ensayo PENT "de alta tensión".

El ensayo Charpy fue el ensayo de Energía Charpy a Temperatura Ambiente de Cortes con Navaja, llevado a cabo de acuerdo con ASTM F2231.

Ejemplo 1

Preparación del activador-soporte de alúmina sulfatada

Se impregnó hasta humedad incipiente alúmina A, de W.R. Grace Company, con una disolución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, la alúmina tenía un área superficial de aproximadamente 330 m²/gramo y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 cm³/gramo. La cantidad de sulfato de amonio usada fue igual a 20% de la alúmina de partida. El volumen de agua usado para disolver el sulfato de amonio fue calculado a partir del volumen de poro total de la muestra de partida (es decir, 2,6 ml de agua para cada gramo de alúmina a ser tratado). Por lo tanto, se empleó una disolución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por ml de agua. La arena húmeda resultante se secó en una estufa de vacío durante una noche a 120°C, y a continuación se cribó a través de una criba de malla 35. Finalmente, el material fue activado en una corriente fluidizante de aire seco a 550°C durante 3 horas, en el caso de muestras a escala de laboratorio, o 6 horas, para las muestras de planta piloto más grandes. A continuación, las muestras se almacenaron en atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo 2

Preparación de compuestos de metalloceno

Los metallocenos usados en los diversos ejemplos se adquirieron o prepararon como sigue. Aunque se exponen ciertas preparaciones en la presente memoria, debe entenderse que los metallocenos usados de acuerdo con esta invención se pueden preparar usando numerosas técnicas. Se describen varias técnicas en la solicitud de patente de EE. UU. n.º. de serie 10/876.948, "IMPROVED SYNTHESIS OF ANSA-METALLOCENES AND THEIR PARENT LIGANDS IN HIGH YIELD", incorporada en su totalidad en la presente memoria como referencia. Todas las manipulaciones que implican reactivos y materiales sensibles al aire se realizaron en atmósfera de nitrógeno usando una línea Schlenk estándar o técnicas de caja seca. El disolvente THF se destiló a partir de dietiléter potásico, aunque anhidro, cloruro de metileno, pentano y tolueno (Fisher Scientific Company) se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes fueron desgasificados y almacenados bajo nitrógeno. El cloruro de circonio (IV) (99,5%) y el n-butil-litio se adquirieron en Aldrich Chemical Company y se usaron como se recibieron. Los productos fueron analizados por ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, referenciado contra el pico de CHCl₃ residual a 7,24 ppm) o ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, referenciado contra la línea central de CDCl₃ a 77,00 ppm).

Se preparó el 6-butenil-6-metilfulveno de acuerdo con el método usado por Stone y Little (*J. Org. Chem.* 1984, 49, 1849).

Se preparó el 2,7-di-terc-butilfluoreno de acuerdo con el procedimiento en *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 97-103.

Metaloceno I: El dicloruro de bis-indenilcirconio se adquirió en Witco (Eurecen 5032).

Metaloceno B: El dicloruro de metil-3-butenilmetiliden(η⁵-ciclopentadienil)(η⁵-9-2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio se puede preparar a partir de 2,7-di-terc-butilfluorenil-litio y 6-butenil-6-metilfulveno de la siguiente manera. Se carga un matraz de un litro con 2,7-di-terc-butilfluoreno (50 g, 179,6 mmol) y una barra de agitación, se tapa con un septo de goma, y se coloca en una atmósfera de nitrógeno. Se añade éter dietílico (aproximadamente 200 ml) por medio de una cánula, y la mezcla resultante se enfría hasta -78°C en un baño de hielo seco. Esta mezcla se agita a esta temperatura mientras se añade lentamente por medio de una jeringuilla n-butil-litio (19,0 ml de 10 M en hexanos, 190 mmol). Después de que se haya completado la adición de n-butil-litio, la disolución rojiza se calienta lentamente hasta la temperatura ambiente y se agita durante una noche (al menos aproximadamente 12 horas). Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfría hasta -78°C, y se añade rápidamente (en menos de 1 minuto) 6-butenil-6-metilfulveno (40 ml) a esta temperatura con agitación. Tras completarse la adición del fulveno, la mezcla se retira

del baño de hielo seco y se calienta hasta la temperatura ambiente, y se toma una alícuota GC después de aprox. 15 minutos posteriormente a la retirada del baño de hielo seco.

La agitación se continúa durante 7 horas, tiempo después del cual la mezcla de reacción es inactivada con una disolución saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ (300 mL). La capa orgánica se extrae con éter dietílico, se lava dos veces con H_2O (500 ml), se seca sobre Na_2SO_4 , anhidro, se filtra, y el filtrado se evapora a sequedad para dar un sólido. Se añade metanol (aprox. 500 ml) al sólido y la mezcla se agita durante una noche para formar el producto como un sólido blanco finamente dividido. Después de la filtración, el lavado con MeOH y el secado durante una noche, se aísla el ligando parental deseado, 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano, y se puede usar sin purificación adicional.

Se carga un matraz de un litro con el ligando parental 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano (46,3 g, 109,0 mmol) y una barra de agitación, se tapa con un septo de goma, y se coloca en una atmósfera de nitrógeno. Se añade éter dietílico (aproximadamente 500 ml) al matraz y la mezcla se enfría hasta 0°C en un baño de hielo seco. Mientras se continua la agitación, se añade lentamente n-butil-litio (23 ml de 10 M en hexanos, 230 mmol) por medio de una jeringuilla. Después de haberse completado la adición de n-butil-litio, la mezcla de reacción se calienta hasta la temperatura ambiente y se agita durante una noche (al menos aproximadamente 12 horas), en una atmósfera de nitrógeno.

En una caja seca llena de nitrógeno, se carga un matraz de un litro con ZrCl_4 (25,4 g, 109,0 mmol) y una barra de agitación, se tapa con un septo de goma, se saca de la caja seca, se carga con aproximadamente 300 ml de pentano en una atmósfera de nitrógeno, y se enfría hasta 0°C en un baño de hielo seco. La mezcla de éter dietílico del ligando parental diluido se añade a la suspensión de ZrCl_4 por medio de una cánula durante el transcurso de treinta minutos a 0°C , y la disolución resultante color naranja se calienta lentamente hasta la temperatura ambiente y se agita durante una noche (al menos aproximadamente 12 horas). A continuación, se retira el disolvente bajo vacío obteniéndose un sólido color naranja. Se añade pentano (aproximadamente 200 ml) al sólido, se centrifuga la suspensión, y se decanta el sobrenadante. El sólido remanente se extrae luego con cloruro de metileno, centrifuga, y se decanta el sobrenadante y evapora a sequedad para dar 55,0 g (86%) del metaloceno deseado dicloruro de (5-ciclopentadienil)[5-(2,7-di-terc-butilfluorenil)]hex-1-eno circonio que se puede usar sin purificación adicional.

Metaloceno C: Se preparó el dicloruro de fenil-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio se preparó de la siguiente manera: Una disolución de 42,3 g (152 mmoles) de 2,7-di-terc-butilfluoreno en 150 ml de THF desgasificado y seco se enfrió en hielo seco. Se añadió gota a gota una disolución de n-butil-litio en hexano, 61 ml de 2,5 M (152 mmoles), durante 30 minutos. A continuación, se retiró el baño. Después de agitar durante 90 minutos adicionales, esta disolución se añadió a 38 g (167 mmoles) de 6-fenil-6-(3-butenil)fulveno en 100 ml de THF mientras se enfriaba en un baño de hielo. Esta adición tardó 1 ½ horas. Esta mezcla se dejó que se calentara mientras se agitaba durante aproximadamente 120 horas:

Mientras se enfriaba en un baño de agua, se añadió una disolución de 6 g de cloruro de amonio en 100 ml de agua seguido de 100 ml de heptano. Las capas se separaron y la capa orgánica se lavó con 3 x 100 ml de agua, se filtró y se secó sobre sulfato de sodio. El disolvente se eliminó y el producto se cristalizó a partir de un mínimo de heptano y se lavó con metanol antes de secar.

Una parte del ligando anterior, 20,0 g (41,3 mmoles) se disolvió en éter dietílico y se enfrió en hielo seco. Se añadió una disolución de hexano de n-butil-litio, 33 ml de 2,5 M (82,5 mmoles), durante 0,5 horas. El baño se retiró y la suspensión de color naranja se agitó durante la noche. Esta suspensión se añadió luego a una suspensión de 10,1 g (43,3 mmoles) de cloruro de circonio (IV) en 200 ml de n-pentano enfriado en agua helada. El baño se retiró y la suspensión se agitó durante 5 días y luego la suspensión se filtró a través de sulfato de sodio. El sólido se lavó con pentano y luego se extrajo con cloruro de metileno. La disolución se llevó a sequedad para dar 21,5 g de un sólido color naranja (80%).

Metaloceno E: El dicloruro de (2'-naftil)-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio se preparó de la siguiente manera.

Primero, se preparó 6-(2-naftil)-6-(3-butenil)fulveno a partir de reactivos de Grignard de ciclopentadienilo de la siguiente manera. Un matraz de fondo redondo de 1 l se cargó con 1-(2-naftil)-4-penten-1-ona, 97% (21,73 g, 100 mmol), THF (100 ml), provisto de una barra de agitación, y se enfrió en un baño de hielo. Se añadió gota a gota cloruro de ciclopentadienil-magnesio (150 ml de una disolución aproximadamente 1 M en THF, 330 mmol) durante 1/2 hora. La disolución amarilla se agitó durante 2 horas en el baño de hielo. La disolución amarilla se sometió a reflujo durante 2,5 horas, tiempo durante el cual se desarrolló un color rojo. La disolución se acidificó agregando primero 100 ml de agua y luego agregando 100 ml de HCl 1M. El producto se extrajo con pentano, y los extractos de pentano se recogieron, se lavaron con agua, y se secaron sobre sulfato de sodio. La elución a través de sílice con pentano y la concentración al vacío proporcionaron 20,25 g (73%) del producto 6-(2-naftil)-6-(3-butenil)fulveno como un aceite rojo, que tenía una pureza del 93%. La principal impureza fue el diciticlopentadieno.

Posteriormente, se preparó el 1-(2-naftil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano por reacción de 2,7-di-terc-butilfluorenil-litio y 6-(2-naftil)-6-(3-butenil)fulveno de la siguiente manera. Se cargó un matraz

- de 500 ml con 2,7-di-terc-butilfluoreno (18,04 g, 64,8 mmoles) y una barra de agitación colocado bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió tetrahidrofurano (THF), 100 ml, y la disolución resultante se enfrió en un baño de hielo seco. Esta mezcla se agitó mientras se añadía gota a gota *n*-hexil-litio (30 ml de 2,16 M en hexanos, 64,8 mmoles), produciendo una disolución de color rojo oscuro. Después de media hora, el baño se retiró y la disolución se calentó lentamente a temperatura ambiente durante 1 hora y media. Mientras tanto, el matraz que contenía 20,25 g de fulveno al 93% (72,7 mmoles) y 100 ml de THF se enfrió en hielo. La disolución de anión fluorenilo anteriormente mencionada se añadió luego gota a gota durante 1 hora. Después de dos días de agitación mientras se calentaba hasta la temperatura ambiente, se tomó una alícuota GC. Se tomó otra alícuota después de 2 días adicionales de agitación y no se encontraron cambios.
- 10 La mezcla de reacción se inactivó con una disolución saturada de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ (200 ml) y 200 ml de HCl 1M. La capa orgánica se extrajo con 200 ml de heptano, se lavó con 3 x 150 ml de agua y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. Comenzó a precipitar un sólido, por lo que la disolución se filtró en caliente. El filtrado se concentró hasta obtener una suspensión espesa y se enfrió en un congelador durante 2 días. Se añadió metanol frío al sólido y la mezcla se filtró. Después de lavar con metanol frío, el producto se secó bajo una manta de nitrógeno. El rendimiento fue de 29,43 g (85%) del ligando parental deseado 1-(2-naftil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano.
- 15 A continuación, se preparó el dicloruro de (2'-naftil)-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio. Se cargó un matraz con el ligando parental 1-(2-naftil)-1-(5-hexenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano (14,49 g, 27,0 mmol) y una barra de agitación y se colocó bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió éter dietílico (aproximadamente 150 ml) al matraz y la mezcla se agitó y se enfrió en un baño de hielo. Mientras se continuaba la agitación, se añadió gota a gota *n*-hexil-litio (54 ml de 2,16 M en hexanos, 230 mmol). Una vez completada la adición de *n*-hexil-litio, la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora y se retiró el baño. La agitación vigorosa durante la noche produjo una disolución roja. La agitación durante 24 horas adicionales produjo una suspensión espesa de color naranja. Se añadieron aproximadamente 200 ml de éter.
- 20 En una caja seca llena de nitrógeno, se cargó un matraz de un litro con ZrCl_4 (6,60 g, 28,3 mmoles) y una barra de agitación y se tapó con un septo de goma. Después de que se sacó de la caja seca, el matraz se cargó con aproximadamente 100 ml de pentano bajo nitrógeno y se enfrió en un baño de hielo. La mezcla de éter dietílico del ligando parental diluido se añadió a la suspensión de ZrCl_4 a través de un tubo de Teflon®. La suspensión naranja resultante se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante tres días. La suspensión se transfirió a botellas y se centrifugó, y el disolvente se retiró y se guardó. El sólido se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La disolución resultante se llevó a sequedad al vacío para producir 4,76 g de un sólido color naranja.
- 25 Metaloceno D: El dicloruro de (4'-ciclohexilfenil)-3-butenilmetiliden(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-2,7-di-terc-butilfluorenil)circonio se preparó de la siguiente manera. Partiendo de 1-(4'-ciclohexilfenil)-4-penten-1-ona, y siguiendo los métodos descritos anteriormente, se prepararon 32,27 g del sólido color naranja, dicloruro de [5-(4'-ciclohexilfenil)](5-ciclopentadienil)[5-(2,7-di-terc-butilfluorenil)]pent-1-eno circonio.
- 30
- 35

Ejemplo 3

Preparación de disoluciones de metaloceno

- Metaloceno I: Bajo nitrógeno, se suspendieron 1,00 g de metaloceno I sólido, bis(indenil)diclorocirconio en 30 ml de hexeno-1, seguido de la adición de 25 gramos de trietilaluminio puro (93%). Esta solución se diluyó con 200 a 300 gramos de *n*-heptano y se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,14 kilogramos (40 libras) de disolución.
- 40 Metaloceno B: Bajo nitrógeno, se suspendieron 2,00 g de metaloceno sólido B, dicloruro de 1-(metil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano circonio en de 100 a 200 ml de hexeno-1, seguido de la adición de 25 gramos de trietilaluminio puro (93%). Esta disolución se diluyó con 160 a 240 gramos de *n*-heptano y se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,14 kilogramos (40 libras) de disolución.
- 45 Metaloceno C: Bajo nitrógeno, se suspendieron 2,00 g de metaloceno sólido C, dicloruro de 1-(fenil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano circonio dicloruro en aproximadamente 200 ml de hexeno-1, seguido de la adición de 25 gramos de trietilaluminio puro (93%). Esta disolución se diluyó con 100 a 240 gramos de *n*-heptano y se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,14 kilogramos (40 libras) de disolución.
- 50

Ejemplo 4

- Las polimerizaciones de plantas piloto se realizaron en un reactor de bucle de suspensión de 87 litros (23 galones) a una velocidad de producción de aproximadamente 11,3 kilogramos (25 libras) de polímero por hora. Los ensayos de polimerización se llevaron a cabo bajo condiciones de proceso continuo en forma de partículas en un reactor de bucle (también conocido como proceso en suspensión) poniendo en contacto una disolución de metaloceno en
- 55

isobutano, trietilaluminio, y un activador sólido en un autoclave agitado de 2 litros con salida continua hacia el reactor de bucle.

El precontacto se llevó a cabo de la siguiente manera. Se alimentó la disolución de trietilaluminio y la disolución de metalloceno en isobutano como corrientes independientes a un tubo aguas arriba del autoclave, donde entraron en contacto una con otra. El activador sólido (alúmina sulfatada) se inundó con isobutano en un tubo entre el tubo anteriormente mencionado y el autoclave, poniendo en contacto la mezcla de trietilaluminio/metalloceno justo antes de entrar en el autoclave. La inundación de isobutano usada para transportar el activador sólido al autoclave se ajustó a una velocidad que daría como resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 25 minutos en el autoclave. El flujo total del autoclave entró luego en el reactor de bucle.

El etileno usado fue etileno de calidad polimerización (obtenido de Union Carbide Corporation) que fue purificado a través de una columna de alúmina y activado a 250°C (482°F) en nitrógeno. El 1-hexeno, cuando se usó, fue 1-hexeno de calidad polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company) que fue purificado mediante purga de nitrógeno y almacenado sobre tamiz molecular 13x activado a 250°C (482°F) en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle de 15,2 cm de diámetro, lleno de líquido, que tenía un volumen de 87 litros (23 galones). Se usó isobutano líquido como diluyente. Se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del componente de bajo peso molecular del producto polimérico. El isobutano fue isobutano de calidad polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical, Borger, Tex.) que fue purificado adicionalmente por destilación y hecho pasar posteriormente a través de una columna de alúmina (activada a 250°C (482°F) en nitrógeno).

Las condiciones del reactor incluyeron una presión de aproximadamente 4 MPa (580 psi), y una temperatura que fue 25 variada de aproximadamente 90°C (194°F) a aproximadamente 99°C (210°F) como se indica en la Tabla 1. También, el reactor se hizo funcionar para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1 hora y 25 minutos. El activador sólido se añadió mediante un alimentador de válvula de bola antirretorno circulante de 0,35 cm³ y se alimentó al autoclave de 2 litros como se describió anteriormente. Las concentraciones del sistema catalítico en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a 2 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se retiró del reactor a la velocidad de aproximadamente 11,34 kilogramos (25 libras) por hora y se recuperó en una cámara de separación rápida. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero en atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 60-80°C (140-176°F).

También se utilizó el cocatalizador trietilaluminio (TEA) (obtenido de Akzo Corporation). El cocatalizador se obtuvo como una disolución en moles en heptano, pero se diluyó adicionalmente al 1 por ciento en peso. El cocatalizador se añadió en una concentración en un intervalo de aproximadamente 8 a 12 partes por millón del diluyente en el reactor de polimerización. Para evitar la acumulación estática del reactor, generalmente se agregó una pequeña cantidad (menos de 5 ppm, en peso, de diluyente) de un agente antiestático comercial comercializado como "Stadis 450".

Se prepararon varias resinas de acuerdo con el procedimiento anterior, como se especifica en la Tabla 1. La tabla 2 presenta un resumen de los resultados.

Como es evidente, las resinas producidas de acuerdo con la presente invención exhiben un excelente fallo a largo plazo debido a las propiedades de crecimiento lento de grietas. Esto es esencial para las aplicaciones de tuberías, particularmente para las empresas de servicios públicos de distribución de gas. Además, las resinas muestran una alta resistencia al impacto, ilustrada por el ensayo de impacto Charpy con muescas a 23°C.

El Ensayo comparativo 15 es una resina típica de tubería de un solo reactor. A pesar de la menor densidad, no muestra las excelentes propiedades de la presente invención.

Tabla 1. Condiciones de procedimiento para diversos ensayos experimentales.

Núm. de operación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Activador-soporte	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
metaloceno	B+I	B+I	B+I	B+I	C+I	C+I	C+I	C+I	C+I	C+I	C+I	C+I	C+I	C+I
Metalloceno al reactor (ppm)	1,62+ 0,52	1,63+ 0,52	1,35+ 0,54	1,44+ 0,49	0,95+ 0,56	0,76+ 0,56	0,72+0,55	1,66+ 0,41	1,38+ 0,39	1,37+ 0,40	1,38+ 0,39	1,28+ 0,41	1,30+ 0,41	1,39+ 0,40
Tiempo de residencia en autoclave (min)	21,70	21,85	22,16	21,86	22,86	22,84	23,30	21,66	22,26	22,54	22,22	22,66	22,80	22,63
Tipo de cocatalizador	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
Cocatalizador (ppm)	8,75	8,68	9,68	8,63	9,41	9,44	9,39	10,72	10,05	9,75	9,69	9,45	9,69	9,62
Rx Temp (°C)	98,7	98,7	98,8	98,8	98,7	98,7	98,8	89,8	89,9	89,9	89,9	89,9	89,9	89,9
Etileno (% en moles)	15,76	14,86	15,11	15,44	12,50	14,48	14,01	17,89	18,54	19,32	19,31	17,91	19,40	18,59
1-hexeno (% en moles)	0,63	0,50	0,70	0,58	0,37	0,17	0,16	0,25	0,24	0,24	0,23	0,25	0,24	0,25
C6 =/C2 = (Relación en moles)	0,04	0,03	0,05	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
H ₂ (mlb/h)	2,5	3,5	3,5	2,5	4,5	4,5	4,5	3,3	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
C2 = Velocidad	24,50	24,53	24,55	22,78	24,51	24,51	24,50	26,34	26,59	26,56	26,60	26,67	26,59	26,59

Núm. de operación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Activador-soporte	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
de alimentación (lb/h))														
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (lb/h)	0,34	0,30	0,35	0,27	0,52	0,61	0,62	0,87	0,94	0,93	0,86	0,95	0,91	0,95
Caudal total de iC4 (lb/h)	57,15	57,30	53,09	57,50	52,68	52,78	52,73	53,21	53,14	53,14	53,14	53,25	52,74	53,11
Conc. de sólidos % en peso	21,50	21,90	23,00	20,70	23,70	21,70	23,20	23,00	22,50	22,10	21,50	23,00	21,70	23,00
Producción de polímeros (lb/h)	18,00	18,33	18,33	17,00	18,78	17,25	18,42	18,87	18,48	18,11	17,67	18,89	17,75	18,89
Densidad (gránulos) (g/cm ³)	0,9516	0,9507	0,9487	0,9529	0,9504	0,9529	0,9531	0,9469	0,9516	0,9520	0,9498	0,9490	0,9528	0,9521
IFCA	10,28	5,29	9,83	16,25	10,32	34,15	25,89	3,95	9,12	14,87	5,81	7,93	11,65	12,40
Índice de fusión (MI)	0,22	0,20	0,27	0,31	0,20	0,35	0,37	0,09	0,10	0,07	0,07	0,07	0,11	0,11
IFCA/IF	47	26	16,3	52	52	98	70	44	91	212	83	113	106	113

Tabla 2. Resumen de Resultados.

Nº. de ensayo	Tipo de metaloceno (relación)	Temperatura del reactor (°C)	Tipo cocatalizador	Hidrógeno (mLb/h)	HLMI gránulo (dg/10 min)	MI del gránulo (dg/10 min)	Densidad del gránulo (g/cm ³)	Mw (x 10 ⁻³)	Mw/Mn	Charpy @23°C con muesca	J Pent (h) (2,4 Mpa)
1	B+I (3,1)	98,7	TEA	2,5	10,28	0,22	0,9507	188	9,1	2,704	-
2	B+I (3,1)	98,7	TEA	3,5	5,29	0,2	0,9487	191	14	2,125	-
3	B+I (2,5)	98,8	TEA	3,5	9,83	0,27	0,9511	175	12	1,449	-
4	B+I (2,9)	98,8	TEA	2,5	16,25	0,31	0,9529	177	8,8	-	-
5	C+I (1,7)	98,7	TEA	4,5	10,32	0,2	0,9504	190	14	0,9479	-
6	C+I (1,36)	98,7	TEA	4,5	34,15	0,35	0,9529	169	12,7	-	-
7	C+I (1,3)	98,8	TEA	4,5	25,89	0,37	0,9531	169	12,5	-	-
8	C+I (4,0)	89,8	TEA	3,3	3,95	0,09	0,9469	279	15,3	1,5117	> 3671
9	C+I (3,5)	89,9	TEA	3,5	9,12	0,1	0,9516	247	15,2'	1,009	1660
10	C+I (3,4)	89,9	TEA	3,5	14,87	0,07	0,952	243	15,3	1,177	885
11	C+I (3,5)	89,9	TEA	3,5	5,81	0,07	0,9498	262	14,8	1,5854	2383
12	C+I (3,1)	89,9	TEA	3,5	7,93	0,07	0,949	260	14,6	1,2469	3349
13	C+I (3,2)	89,9	TEA	3,5	11,65	0,11	0,9528	-	-	0,7366	1838
14	C+I (3,5)	89,9	TEA	3,5	12,4	0,11	0,9521	217	17,6	0,9266	1466
15	Comparativo	-	-	-	10	0,11	0,944	-	-	-	150
Los ensayos n ^{os} 1-7 se produjeron a 99°C. Los ensayos n ^{os} 8-14 se produjeron a 90°C.											
El ensayo 15 HD TR-480 disponible comercialmente fabricado por Chevron Phillips Chemical Company, LP											

Las curvas de GPC para el Ejemplo 3, ensayos 1, 5, y 15 se proporcionan en la Figura 1, demostrando que se obtiene una verdadera distribución bimodal de este procedimiento.

La Figura 2 presenta no sólo la distribución de peso molecular (MWD), sino también la distribución de ramificación de cadena corta en la MWD para el Ensayo 14. Es evidente que las ramificaciones de cadena corta producidas mediante el uso de hexeno-1 como comonomero se concentran en gran medida en la parte de alto peso molecular del polímero.

En resumen, la presente invención proporciona diversas composiciones catalíticas, métodos para formar una composición catalítica, y resinas y tuberías formados usando las composiciones catalíticas. La composición catalítica incluye generalmente dos compuestos de metaloceno, un activador, y un cocatalizador. Los dos compuestos de metaloceno se seleccionan de modo que los dos metalocenos produzcan polímeros que tengan dos pesos moleculares claramente diferentes. Los metalocenos se combinan con un activador-soporte, un compuesto de organoaluminio, y un monómero de olefina para producir una poliolefina que tenga una distribución de peso molecular bimodal. Los polímeros resultantes presentan un excepcional equilibrio entre rigidez y resistencia al crecimiento lento de grietas. Adicionalmente, los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención tienen una excelente resistencia al impacto.

Ejemplo 5

Polimerización a escala de laboratorio de metalocenos adicionales adecuados para la producción del componente de alto peso molecular

Los ensayos 16-19 en la Tabla 3 ilustran las operaciones de polimerización de etileno realizadas en un autoclave de 3,785 litros (un galón) con un solo metaloceno. Los ensayos se realizaron a aproximadamente 90°C o a aproximadamente 100°C, con dos litros de diluyente de isobutano y 1 mmol de cocatalizador de trietilaluminio. No se añadió hidrógeno.

Para las disoluciones C2 y E2, se disolvieron 24 mg de *ansa*-metalocenos C y E, respectivamente, en 12 ml de hexeno-1 y luego se agregaron 2 ml de trietilaluminio al 15% en peso en heptano, seguido de sonicación durante 10 minutos. Para las disoluciones C1 y D1, se disolvieron 24 mg de *ansa*-metalocenos C y D, respectivamente, en 24 ml de tolueno con agitación.

Después de la preparación de la disolución de metaloceno, se agregó 1 ml de trietilaluminio al 15% en peso en heptano a un reactor frío, que se había purgado con nitrógeno y luego con isobutano. Esto fue seguido por el óxido sólido químicamente tratado (CTSO) y la disolución de metaloceno, todo bajo purga de isobutano. Luego se cerró el autoclave y se cargaron 2 litros de isobutano, y el agitador se ajustó a 700 rpm. El autoclave se calentó luego justo por debajo del punto de ajuste y se introdujeron etileno y 5 gramos de hexeno-1. El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión especificada durante 60 minutos. El ensayo se terminó deteniendo el flujo de etileno y purgando los componentes volátiles. El polímero se retiró, se secó, y se pesó.

Tabla 3.

Nº. de operación	16	17	18	19
Metaloceno	C	D	C	E
Disolución de metaloceno	C1	D1	C2	E2
Metaloceno (mg)	0,5	0,5	0,17	0,17
Temp. (°C)	90	90	100	100
Etileno (psig)	450	450	550	550
CTSO (mg)	168	145	148	158
PE sólido (g)	81	120	189,1	126,7
Actividad CTSO (g/g/h)	482	828	1278	802
Mw/1.000	824	758	535	443

Nº. de operación	16	17	18	19
Mn/1.000	343	304	243	194
Mw/Mn	2,4	2,49	2,2	2,28

La comparación de los pesos moleculares de los ensayos y 16 y 17 de los metallocenos C y D muestra que el metalloceno D también es adecuado para usar en la producción de la parte de alto peso molecular de la resina bimodal producida por esta invención.

- 5 De manera similar, la comparación de los pesos moleculares en los ensayos 18 y 19 de los metallocenos C y E muestra que el metalloceno E también es adecuado para usar en la producción de la parte de alto peso molecular de la resina bimodal producida por esta invención.

- 10 La descripción anterior se ha presentado con fines de ilustración y descripción. No se pretende ser exhaustivo ni limitar la invención a los ejemplos precisos o a las realizaciones descritas. Es posible realizar modificaciones o variaciones obvias a la luz de las enseñanzas anteriores. La realización o realizaciones analizadas se eligieron y describieron para proporcionar la mejor ilustración de los principios de la invención y su aplicación práctica para permitir que un experto en la técnica utilice la invención en diversas realizaciones y con diversas modificaciones que sean adecuadas para el particular uso contemplado. Todas estas modificaciones y variaciones están dentro del alcance de la invención según lo determinado por las reivindicaciones anexas cuando se interpretan de acuerdo con la amplitud a la que tienen justamente y legalmente derecho.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en donde:

(a) el primer compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en la que (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo;

(X^2) es fluorenilo;

(X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2) , en donde el átomo es carbono o silicio;

10 un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

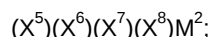
un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono;

15 R^1 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro;

M^1 es Zr o Hf;

20 (b) el segundo metaloceno tiene la fórmula:



en la que (X^5) es un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, o indenilo sustituido o no sustituido, cada sustituyente en (X^5) es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido, o un grupo alquenilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

25 y (X^6) es un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, o indenilo sustituido o no sustituido, cada sustituyente en (X^6) es independientemente un grupo alquilo lineal sustituido, un grupo alquilo sustituido o no sustituido ramificado, o un grupo alquenilo sustituido o no sustituido lineal o ramificado, que tiene de 1 a unos 20 átomos de carbono;

30 (X^7) y (X^8) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido del mismo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro; y

M^2 es Zr o Hf.

2. Una composición catalítica que comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en donde:

(a) el primer compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en la que (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo;

(X^2) es fluorenilo;

(X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2) , en donde el átomo es carbono o silicio;

40 un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

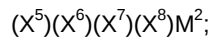
un segundo sustituyente del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono;

45 R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono;

(X³) y (X⁴) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro;

M¹ es Zr o Hf;

- 5 (b) el segundo metalloceno tiene la fórmula:



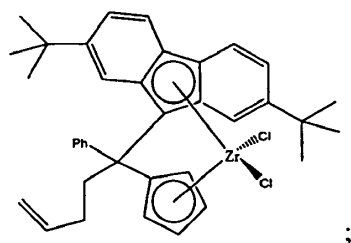
en la que (X⁵) y (X⁶) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, o indenilo sustituido o no sustituido, siendo cada sustituyente en (X⁵) y (X⁶) independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido, o un grupo alquenilo lineal o ramificado sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

10

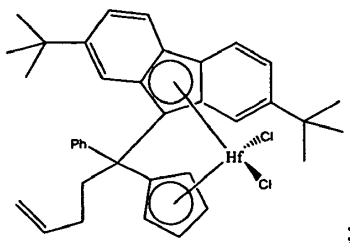
(X⁷) y (X⁸) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido del mismo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro; y

M² es Zr o Hf.

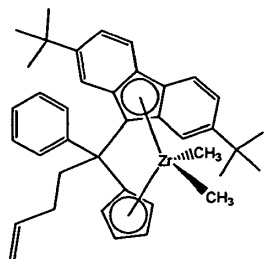
- 15 3. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer metalloceno es:



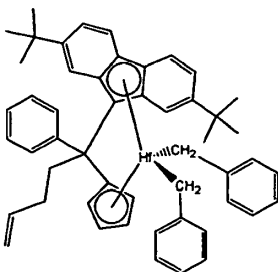
;



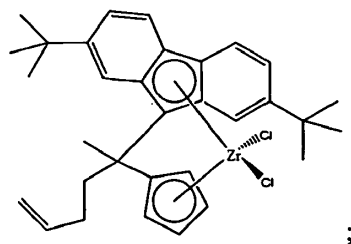
;



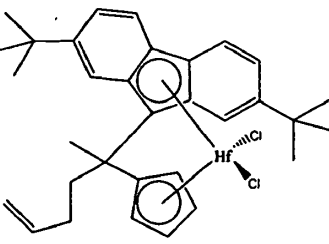
;



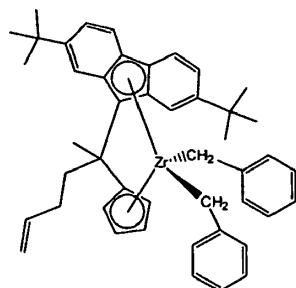
;



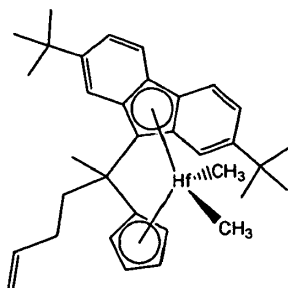
;



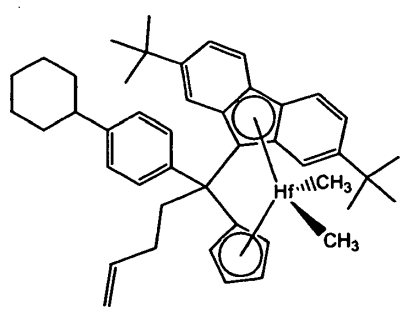
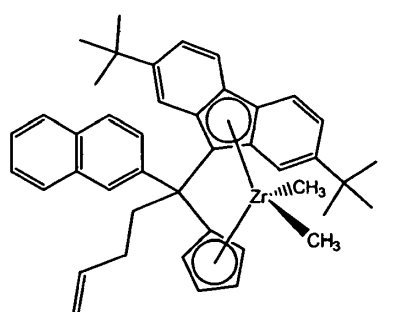
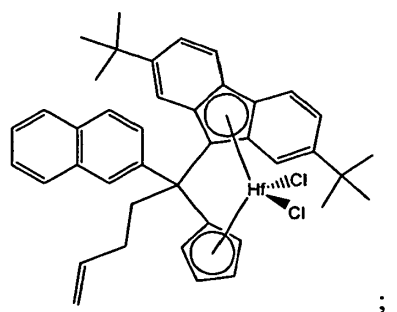
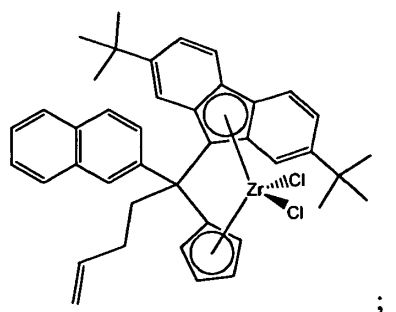
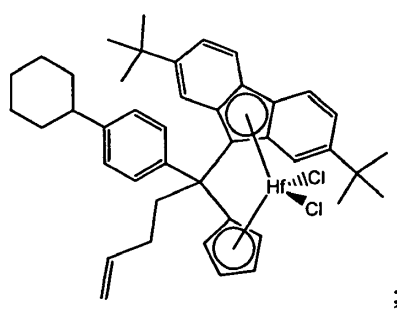
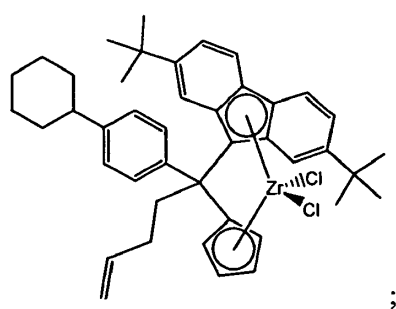
;

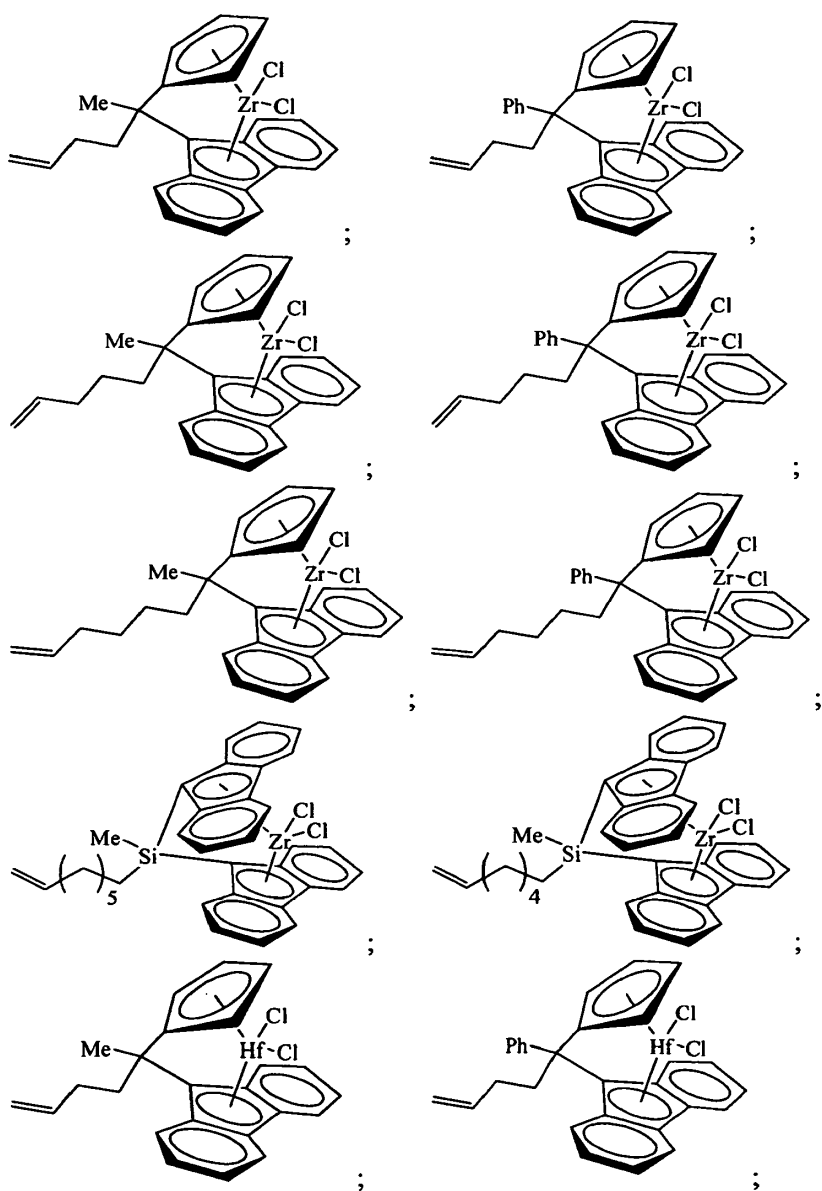


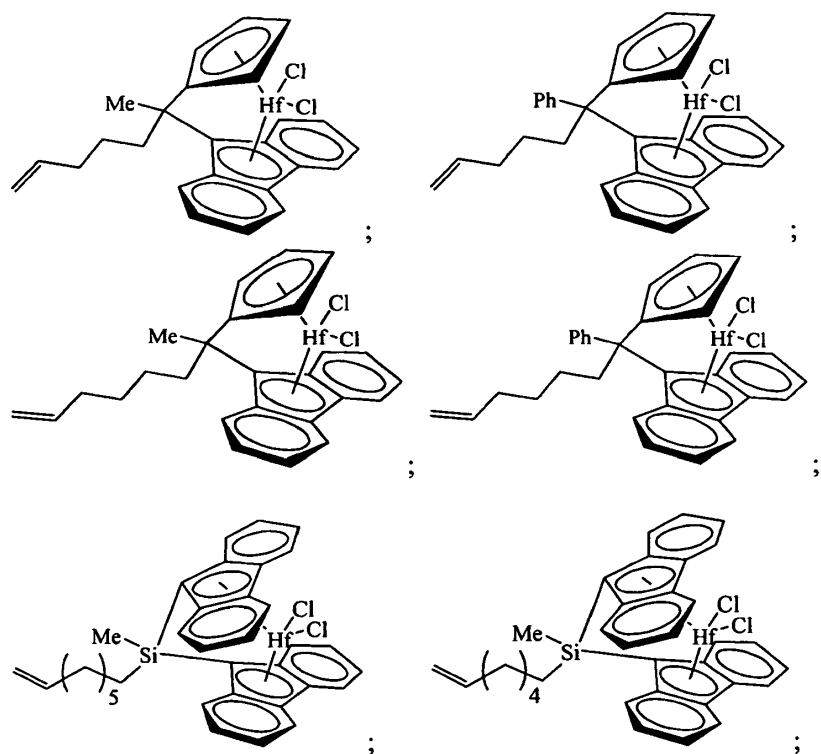
;



;

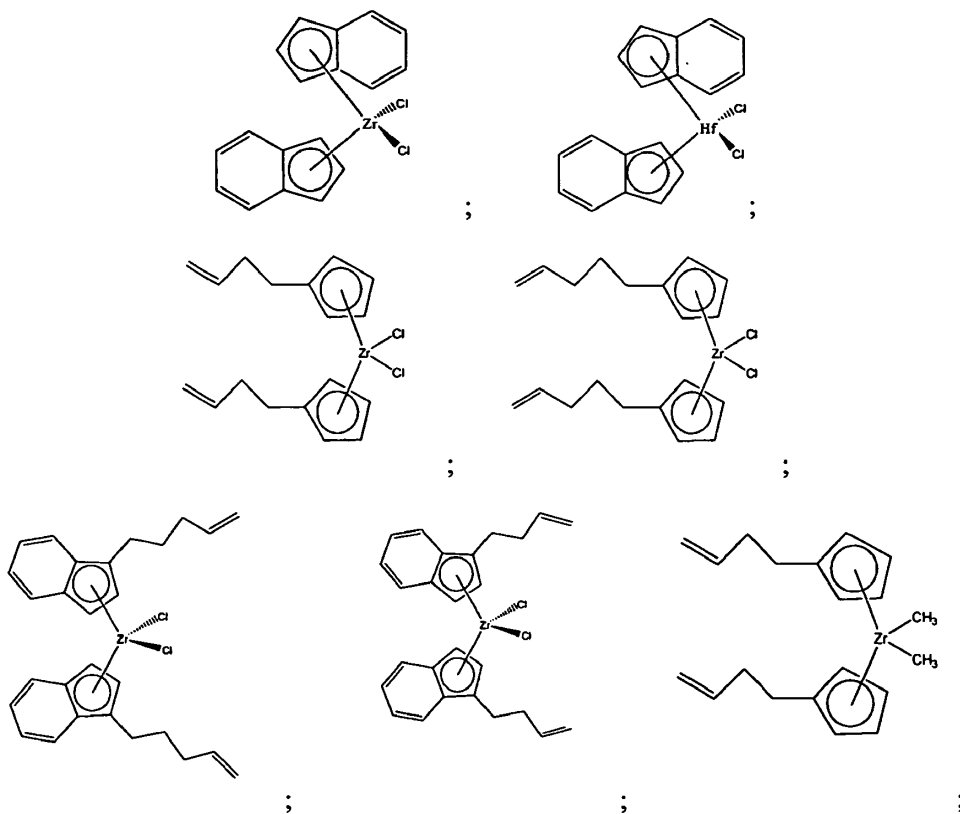


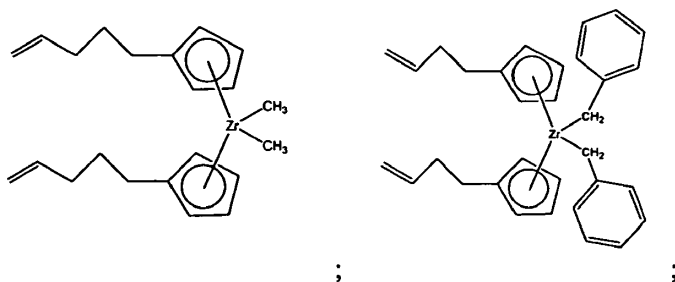




o cualquier combinación de los mismos.

4. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el segundo metalloceno es:

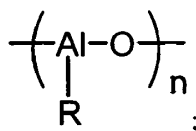




o cualquier combinación de los mismos.

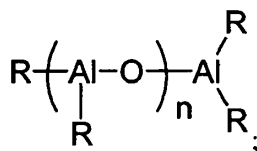
5 **5.** La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el activador-soporte es alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, o cualesquiera combinaciones de los mismos.

6. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el activador-soporte comprende al menos un compuesto de aluminóxano o un compuesto de aluminóxano soportado, en donde el aluminóxano comprende un aluminóxano cíclico que tiene la fórmula:



10 en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10;

un aluminóxano lineal que tiene la fórmula:



15 en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 50;

un aluminóxano tipo jaula que tiene la fórmula $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$,

en la que m es 3 o 4 y α es $= n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$;

20 en la que $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^t representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo puente;

en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; o cualquier combinación de los mismos.

25 **7.** La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende al menos un compuesto iónico ionizante.

8. Una composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno, un compuesto de metaloceno sin puente, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en donde:

(a) el compuesto *ansa*-metaloceno tiene la fórmula:



en la que (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo;

(X^2) es fluorenilo;

(X¹) y (X²) están conectados por un grupo formador de puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X¹) como a (X²), en donde el átomo es carbono o silicio;

un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

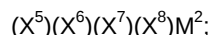
- 5 un segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 6 átomos de carbono;

R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono;

(X³) y (X⁴) son independientemente un haluro;

M¹ es Zr o Hf; y

- 10 (b) el metalloceno sin puente tiene la fórmula:



en la que (X⁵) y (X⁶) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, o indenilo sustituido o no sustituido, siendo cada sustituyente en (X⁵) and (X⁶) independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, o un grupo alqueno lineal o ramificado sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X⁷) y (X⁸) son independientemente un haluro; y

- 15 M² es Zr o Hf.

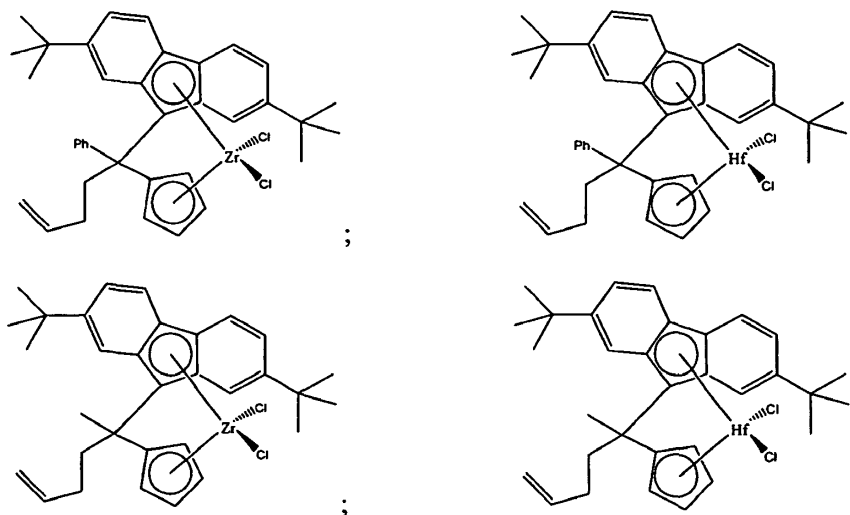
9. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la relación del compuesto *ansa*-metalloceno con respecto al compuesto de metalloceno sin puente es de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1.

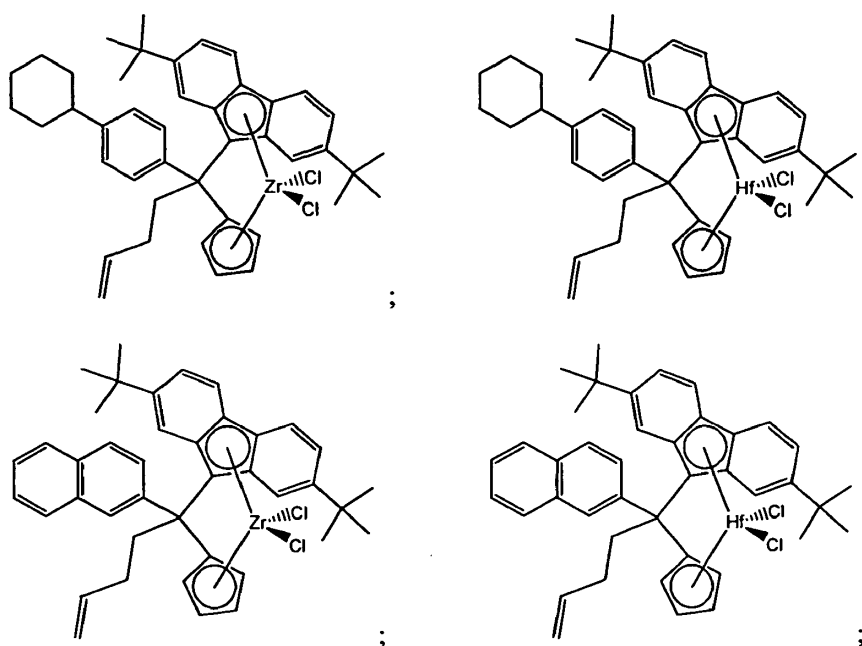
- 20 **10.** La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la relación del compuesto *ansa*-metalloceno con respecto al compuesto de metalloceno sin puente es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

11. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, o un grupo metilo.

- 25 **12.** La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo butenilo, un grupo pentenilo, o un grupo hexenilo.

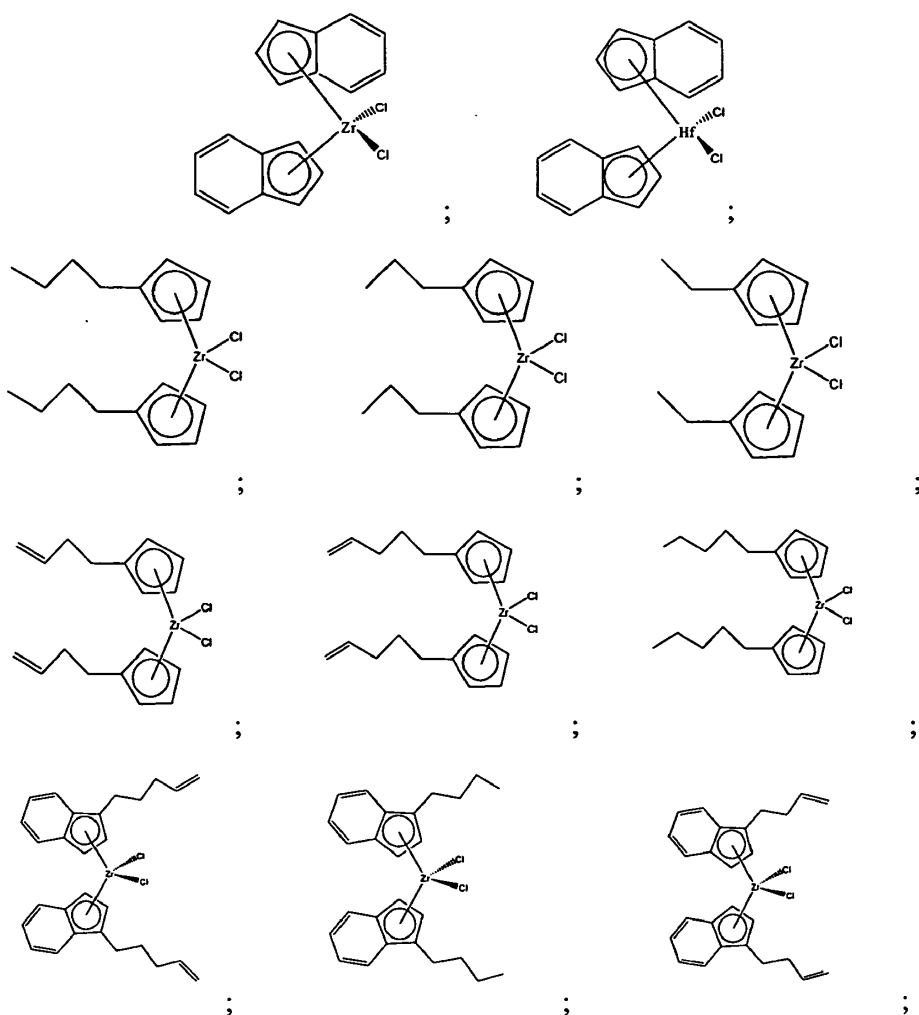
13. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el compuesto de *ansa*-metalloceno es:





o cualquier combinación de los mismos.

14. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el compuesto de metalloceno sin puente es:



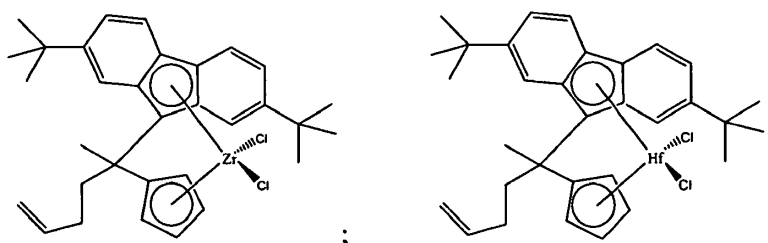
o cualquier combinación de los mismos.

5

10

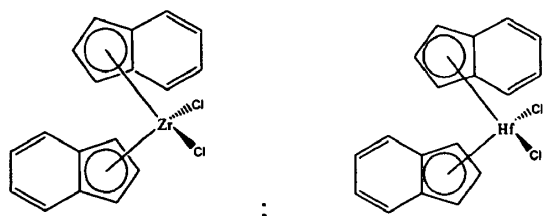
17. Una composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende un compuesto de *ansa*-metaloceno, un compuesto de metaloceno sin puente, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en donde:

15



o una combinación de los mismos.

(b) el metalloceno sin puente es:

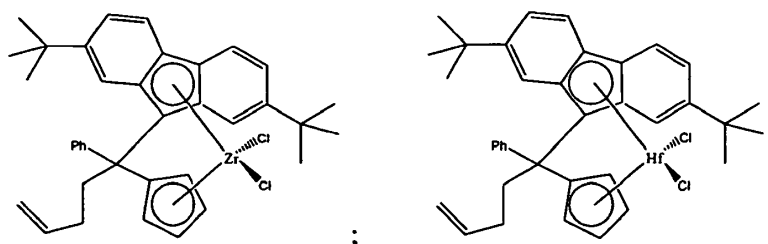


20

(c) el activador-soporte comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

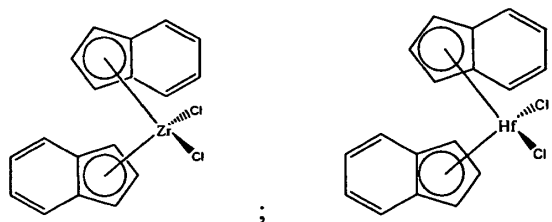
25

(a) el compuesto de *ansa*-metaloceno es:



o una combinación de los mismos.

(b) el metalloceno sin puente es:



o una combinación de los mismos. y

- 5 (c) el activador-soporte comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

19. La composición catalítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8, 17 o 18, en donde la relación del compuesto de *ansa*-metalloceno con respecto al compuesto de metalloceno sin puente es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.

- 10 **20.** La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 15 o la reivindicación 18, en donde el activador-soporte comprende además un metal o ion metálico, en donde el metal o ion metálico es cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

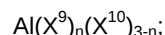
21. La composición catalítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 8, 17 o 18, en donde el compuesto de organoaluminio tiene la fórmula:



en la que (R^2) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

22. La composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 21, en donde (R^2) es etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

- 20 **23.** La composición catalítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 8, 17 o 18, en donde el compuesto de organoaluminio tiene la fórmula:



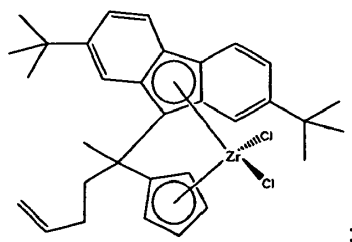
en la que (X^9) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, (X^{10}) es un alcóxido o un arilóxido, teniendo cualquiera de los cuales, de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro, o un hidruro, y n es un número de 1 a 3, inclusive.

- 25 **24.** La composición catalítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 8 o 18, en donde el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

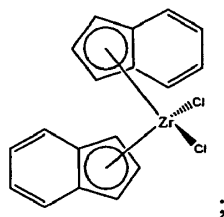
- 30 **25.** La composición catalítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 17 o 18, que comprende además al menos un compuesto de aluminóxano, al menos un compuesto de organocinc, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

26. Una composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende un primer compuesto de metalloceno, un segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en donde:

- 35 (a) el primer compuesto de metalloceno es:



(b) el segundo compuesto de metalloceno es:



(c) el activador-soporte es alúmina sulfatada; y

(d) el compuesto de organoaluminio es trietilaluminio.

- 5 **27.** Un procedimiento para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica, que comprende poner en contacto la composición catalítica de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 8, 17, 18 o 26, con al menos un monómero de olefina en condiciones de polimerización.
- 10 **28.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en donde la composición catalítica y el al menos un monómero de olefina se ponen en contacto en un reactor de fase gaseosa, un reactor de bucle, o un reactor de depósito agitado, o en donde al menos un monómero de olefina comprende de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula.
- 15 **29.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en donde el al menos un monómero de olefina comprende etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno o combinaciones de los mismos.
- 20 **30.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, que comprende además introducir un comonómero en el procedimiento de polimerización.
- 25 **31.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en donde el monómero es etileno y el comonómero es propileno, buteno, hexeno, octeno o combinaciones de los mismos.
- 30 **32.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en donde el comonómero es 1-hexeno.
- 35 **33.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, en donde una cantidad de comonómero introducida es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso de comonómero con respecto al peso total de monómero y comonómero.
- 40 **34.** Un procedimiento para producir una composición catalítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, que comprende poner en contacto el primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden.
- 45 **35.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 34 o la composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.
- 50 **36.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 34 o la composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno es de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1.
- 55 **37.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 34 o la composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación del primer compuesto de metalloceno con respecto al segundo compuesto de metalloceno es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.
- 60 **38.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 34 o la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 17 o 18, en donde la relación en peso del compuesto de organoaluminio con respecto al soporte activador es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.000.
- 65 **39.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 34, que comprende además poner en contacto al menos un aluminóxano, al menos un compuesto de organocinc, al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.
- 70 **40.** Un polímero o copolímero de etileno, fabricado mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27.

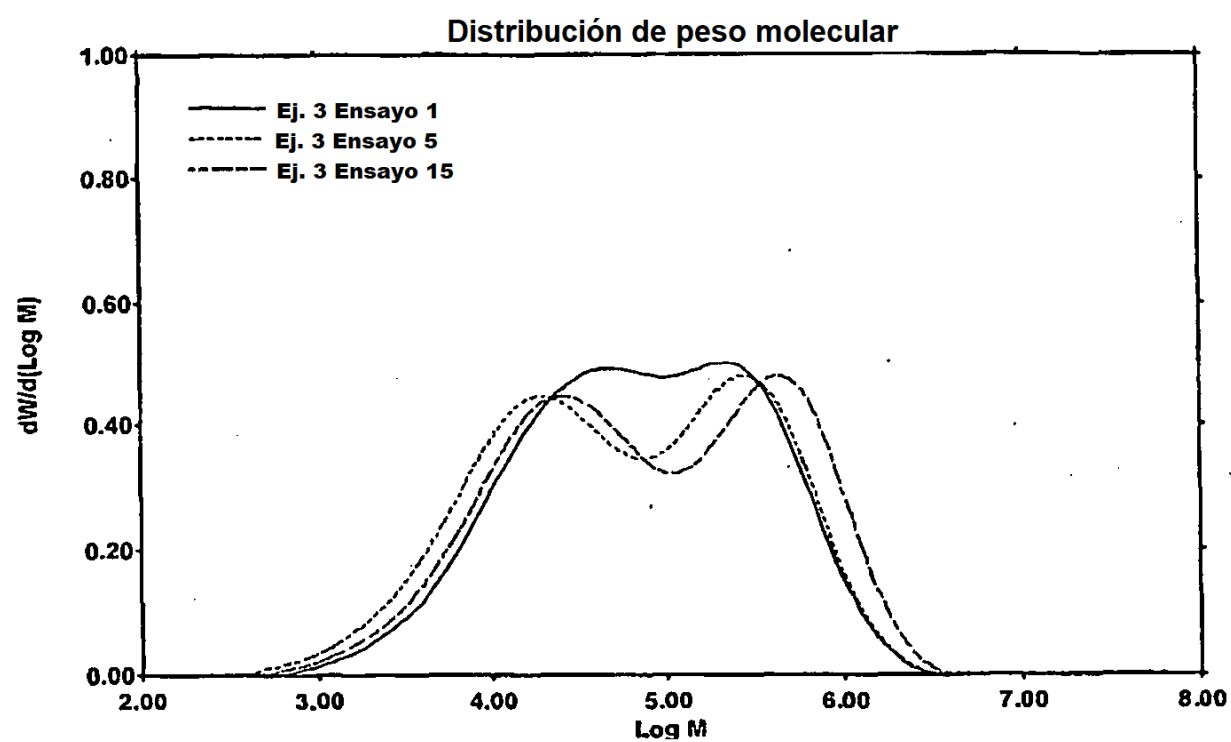


Figura 1

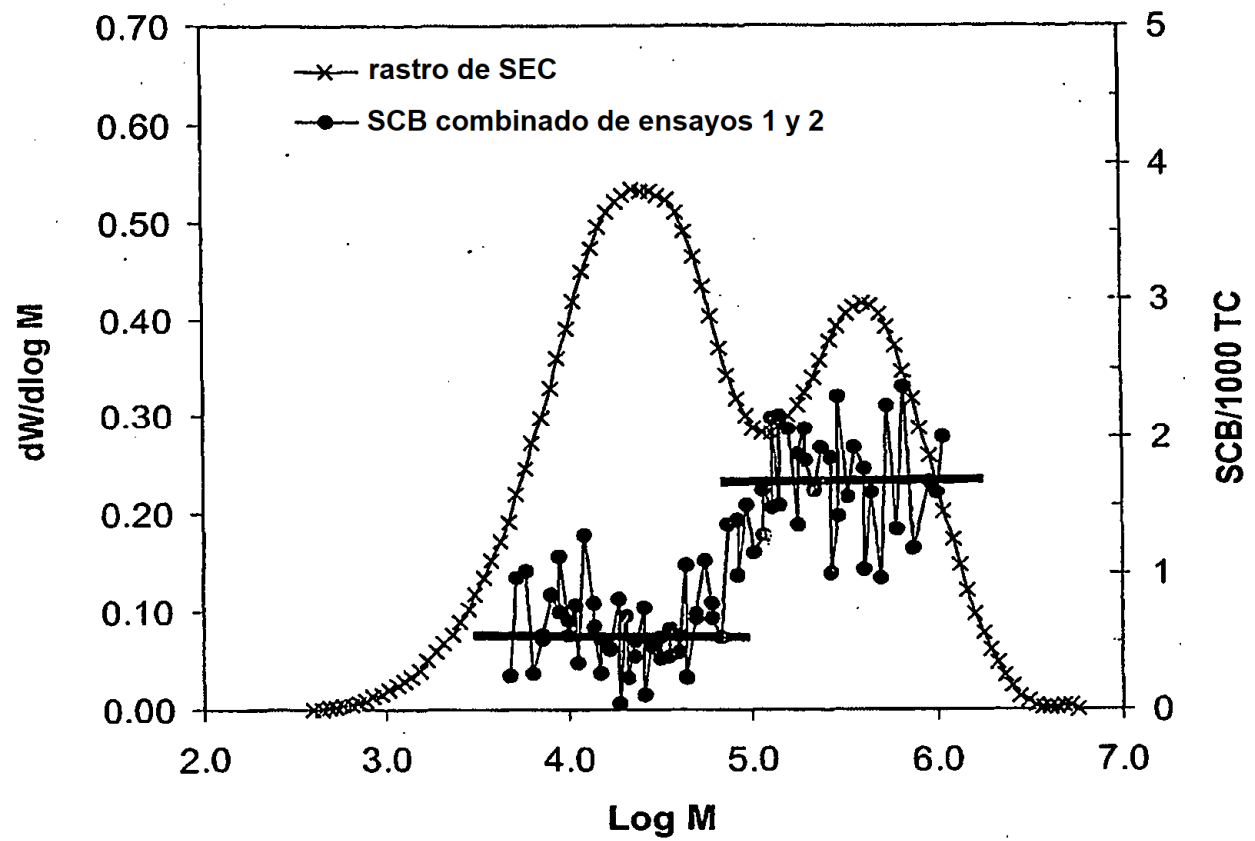


Figura 2