

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 734**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2014** **PCT/US2014/050622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015** **WO15023623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2014** **E 14755293 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2023** **EP 3033364**

54 Título: **Metalocenos con puente de ciclobutilideno y sistemas de catalizador que los contienen**

30 Prioridad:

14.08.2013 US 201313966369

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

09.04.2024

73 Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)

10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es:

PRAETORIUS, JEREMY M.;
CRUZ, CARLOS;
YANG, QING;
MCDANIEL, MAX P y
BARR, JARED L

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 964 734 T3

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

DESCRIPCIÓN

Metalocenos con puente de ciclobutilideno y sistemas de catalizador que los contienen

5 Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, como el homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) y el copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), se pueden producir utilizando diversas combinaciones de sistemas de catalizadores y procesos de polimerización. En algunas

10 aplicaciones de uso final, puede resultar beneficioso que el polímero tenga una combinación de menor densidad y bajos niveles de ramificación de cadena larga. Además, puede resultar beneficioso que el sistema de catalizador empleado tenga una alta actividad catalítica para la polimerización de olefinas, particularmente en presencia de un comonómero. Por consiguiente, es a este fin al que se dirige la presente invención.

15 El documento US 2003/139284 describe una composición de catalizador para preparar polímeros de olefina que incluye un compuesto de metaloceno definido y un cocatalizador de activación.

Compendio de la invención

20 Este compendio se proporciona para introducir de manera simplificada una selección de conceptos que se describen adicionalmente más abajo en la descripción detallada. Este compendio no está destinado a identificar características requeridas o esenciales de la materia objeto reivindicada. Este compendio tampoco está destinado a ser utilizado para limitar el alcance de la materia objeto reivindicada. De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso de polimerización de olefinas como se define en la Reivindicación 1

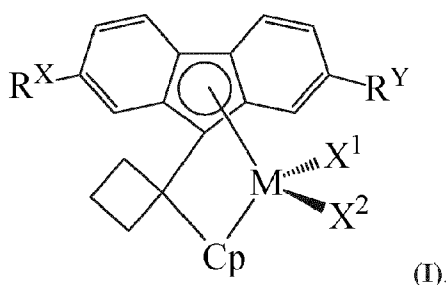
25 adjunta y una composición de catalizador como se define en la Reivindicación 10 adjunta.

La presente invención se refiere en general a nuevas composiciones de catalizador y a métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de catalizador que emplean compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno. Las

30 composiciones de catalizador de la presente invención que contienen estos compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno se pueden usar para producir, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros basados en etileno.

En la presente memoria se describen compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno que tienen la fórmula:

35



40 En la fórmula (I), M es Ti, Zr o Hf; X¹ y X² son independientemente un ligando monoaniónico; Cp es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquilo y/o alquenilo; y R^X y R^Y son independientemente cualquier sustituyente descrito en la presente memoria.

La presente invención también proporciona composiciones de catalizador que contienen los compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno de fórmula (I). En un aspecto se describe una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno de fórmula (I) y un

45 activador. Opcionalmente, esta composición de catalizador puede comprender además un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio. El activador comprende un soporte de activador. En otros aspectos, el cocatalizador opcional puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o combinaciones de los mismos.

50 La presente invención también contempla y abarca procesos de polimerización de olefinas. La composición de catalizador empleada comprende cualquiera de los compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno descritos en la presente memoria y cualquiera de los activadores descritos en la presente memoria. Además, los compuestos de organoaluminio u otros cocatalizadores también se pueden utilizar en las composiciones de catalizador y/o los procesos de polimerización.

55

Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que dan como resultado homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., se pueden usar para producir diversos artículos de fabricación.

- 5 Tanto el compendio anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son meramente explicativos. En consecuencia, el compendio anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además se pueden prever características o variaciones adicionales a las expuestas en la presente memoria. Por ejemplo, ciertos aspectos y realizaciones pueden referirse a diversas combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

10

Breve descripción de las figuras

- La **FIG. 1** presenta un gráfico de la actividad de catalizador del homopolímero y la actividad de catalizador del copolímero para los sistemas de catalizador de los Ejemplos 1-32, que contienen metaloceno MET-A, MET-B, MET-C, MET-D o MET-E.

15

La **FIG. 2** presenta un gráfico de viscosidad de cizalladura cero frente al peso molecular medio ponderado (η_0 frente a Mw) para los copolímeros de los Ejemplos 4-7, 11-13, 17-19, 23-26 y 30-32.

20 Definiciones

- Para definir con más claridad los términos utilizados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta divulgación. Si se utiliza un término en esta divulgación, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición del IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª Ed (1997), siempre que esa definición no entre en conflicto con ninguna otra divulgación o definición aplicadas en la presente memoria, o haga que cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición resulte imprecisa o inviable. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado por referencia en la presente memoria entre en conflicto con la definición o el uso proporcionado en la presente memoria, prevalecerá la definición o el uso proporcionado en la presente memoria.

30

- Si bien en la presente memoria se describen composiciones y métodos en términos de «que comprende» diversos componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden «consistir esencialmente en» o «consistir en» los diversos componentes o etapas, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, una composición de catalizador conforme a aspectos de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; (i) un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, (ii) un activador, y (iii) opcionalmente un cocatalizador.

35

- Los términos «un», «una», «el», «la», etc. pretenden incluir alternativas en plural, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de «un soporte de activador» o «un compuesto de metaloceno» pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un soporte de activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

40

- En general, los grupos de elementos se indican utilizando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, un grupo de elementos puede indicarse utilizando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos del Grupo 3-12 y halógenos o haluros para los elementos del Grupo 17.

45

- Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, el nombre o la estructura general presentados también están destinados a abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales, y estereoisómeros que puedan provenir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. De esta manera, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente lo contrario, por ejemplo, una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Además, la referencia a una estructura o nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presenten, cualquier fórmula o nombre general presentados también abarcan todos los isómeros, regioisómeros y estereoisómeros conformacionales que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

50

- El término «sustituido/a», cuando se utiliza para describir un grupo, por ejemplo, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo particular, está destinado a describir cualquier resto que no es hidrógeno que sustituye formalmente a un hidrógeno en ese grupo, y está destinado a no ser limitativo. En la presente memoria, uno o

65

más grupos se pueden designar como "no sustituidos" o mediante términos equivalentes tales como "sin sustituir", que se refieren al grupo original en donde un resto que no es hidrógeno no sustituye a un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, «sustituido/a» está destinado a no ser limitativo y puede incluir sustituyentes inorgánicos u orgánicos, como entiende una persona con experiencia ordinaria en la técnica.

El término «hidrocarburo», siempre que se utiliza en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que solo contiene carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente memoria de acuerdo con la definición especificada por IUPAC: un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que solo contiene carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término «polímero» se usa en la presente memoria de forma genérica para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de olefina. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, «polímero» abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero de olefina y uno o más comonómeros de olefina descritos en la presente memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivarse de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante podría clasificarse como un copolímero de etileno/1-hexeno.

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

El término «cocatalizador» se usa en general en la presente memoria para hacer referencia a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, que pueden constituir un componente de una composición de catalizador, cuando se usa, por ejemplo, además de un soporte de activador. El término «cocatalizador» se usa independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico mediante el que pueda operar el compuesto.

Las expresiones "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto de óxido sólido tratado", y similares, se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede mostrar 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 está calcinado. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Así, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "soporte de activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Las expresiones "soporte" y "soporte de activador" no implican que estos componentes sean inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición de catalizador. El término "activador", como se usa en la presente memoria, se refiere generalmente a una sustancia que es capaz de convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprende ya dicho ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes de activadores, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los aluminóxanos, los compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes generalmente se designan como activadores si se usan en una composición de catalizador en la que no está presente un soporte de activador. El aluminóxano, el organoboro o el organoborato y los materiales iónicos ionizantes se designan típicamente como cocatalizadores.

El término «metaloceno», tal como se usa en la presente memoria, describe compuestos que comprenden al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos de η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares, incluidos derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de los mismos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo que esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo,

tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado y sustituido, fluorenilo parcialmente saturado y sustituido, y similares. En algunos contextos, el metaloceno se designa simplemente como «catalizador», de la misma manera que el término «cocatalizador» se utiliza en la presente invención para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Las expresiones «composición de catalizador», «mezcla de catalizador», «sistema de catalizador» y similares, no dependen del producto o la composición real resultantes del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema de catalizador descritos o reivindicados, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador, el compuesto de metaloceno, cualquier monómero de olefina utilizado para preparar una mezcla de contacto previo, o el activador (por ejemplo, soporte de activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones «composición de catalizador», «mezcla de catalizador», «sistema de catalizador», y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto o productos que puedan resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales, y esto incluye tanto los sistemas o las composiciones de catalizadores heterogéneos como los homogéneos. Las expresiones «composición de catalizador», «mezcla de catalizador», «sistema de catalizador», y similares, se pueden utilizar indistintamente en toda esta descripción.

La expresión «producto de contacto» se usa en la presente memoria para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente puede producirse en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede realizarse mediante cualquier método adecuado. Además, la expresión «producto de contacto» incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque «producto de contacto» puede incluir productos de reacción, no es necesario que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De manera similar, la expresión «poner en contacto» se usa en la presente memoria para hacer referencia a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, reaccionar, tratarse o ponerse en contacto de alguna otra manera.

La expresión mezcla "en contacto previo" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una segunda mezcla o "en contacto posterior" de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla en contacto previo puede describir una mezcla de un compuesto de metaloceno (uno o más de uno), monómero (o monómeros) de olefina y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con uno o más soportes de activador y compuesto de organoaluminio adicional opcional. Por lo tanto, el contacto previo describe componentes que se usan para poner en contacto entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla puesta en contacto posteriormente. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla en contacto previo y ese componente después de haberse preparado la mezcla. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio en contacto previo, una vez que se ha puesto en contacto con el compuesto de metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto utilizado para preparar la mezcla en contacto previo. En este caso se describe el compuesto o componente de organoaluminio en contacto previo que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla en contacto previo.

Además, la mezcla en contacto previo puede describir una mezcla de uno o más compuestos de metaloceno y uno o más compuestos de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con uno o más soportes de activador. Esta mezcla en contacto previo también puede describir una mezcla de uno o más compuestos de metaloceno, uno o más monómeros de olefina, y uno o más soportes de activador, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos de cocatalizador de organoaluminio.

De manera similar, la expresión mezcla "en contacto posterior" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente de los cuales es la mezcla "en contacto previo" o primera mezcla de componentes de catalizador que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, la expresión mezcla "en contacto posterior" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de uno o más compuestos de metaloceno, uno o más monómeros de olefina, uno o más compuestos de organoaluminio, y uno o más soportes de activador formados a partir del contacto de la mezcla en contacto previo de una parte de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para formar la mezcla en contacto posterior.

Aunque cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria

se puede usar en la práctica o prueba de la invención, en la presente memoria se describen los métodos, dispositivos y materiales típicos.

5 Las construcciones y metodologías descritas en las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se pueden utilizar en relación con la invención aquí descrita. Las publicaciones que se analizan en todo el texto se proporcionan únicamente para su divulgación previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe interpretarse como una admisión de que los autores de la invención no tienen derecho a anticipar dicha divulgación en virtud de invención anterior.

10 Los Solicitantes dan a conocer varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los Solicitantes dan a conocer o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los Solicitantes es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo podría abarcar razonablemente, incluidos los extremos del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinación de subintervalos abarcados en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes divulgan o reivindican un resto químico que tiene un determinado número de átomos de carbono, la intención de los solicitantes es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo podría abarcar, de acuerdo con la divulgación de esta invención. Por ejemplo, la divulgación de que un resto es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , o en un lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, como se usa en la presente memoria, se refiere a un resto que puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8), e incluye también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo de C_2 a C_4 y un grupo hidrocarbilo de C_{12} a C_{16}).

25 De manera similar, sigue otro ejemplo representativo para el peso molecular medio ponderado (Mw) de un polímero de olefina producido en un aspecto de esta invención. Mediante una descripción de que el Mw puede estar en un intervalo de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 g/mol, los solicitantes pretenden indicar que el Mw puede ser cualquier peso molecular en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 150.000, aproximadamente 175.000, aproximadamente 200.000, aproximadamente 225.000, aproximadamente 250.000, aproximadamente 275.000, aproximadamente 300.000, 30 aproximadamente 325.000, aproximadamente 350.000, aproximadamente 375.000, o aproximadamente 400.000 g/mol. Adicionalmente, el Mw puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 (por ejemplo, de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 300.000), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 150.000 y aproximadamente 400.000 (por ejemplo, el Mw puede estar en un intervalo de aproximadamente 175.000 a aproximadamente 35 aproximadamente 225.000, o de aproximadamente 300.000 a aproximadamente 350.000). Asimismo, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria deben interpretarse de manera similar a estos ejemplos.

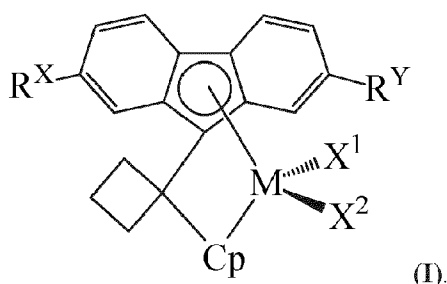
Los solicitantes se reservan el derecho de hacer una salvedad de la condición o excluir cualquier elemento individual de dicho grupo, incluyendo cualquier subintervalo o combinación de subintervalos dentro del grupo 40 que se pueden reivindicar de acuerdo con un intervalo o de cualquier forma similar, si por alguna razón los Solicitantes eligen reivindicar menos de la medida total de la divulgación, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los Solicitantes pueden desconocer en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los Solicitantes se reservan el derecho de hacer una salvedad de la condición o excluir cualquier sustituyente, análogo, compuesto, ligando, estructura o grupo individual de los mismos, o cualquier elemento 45 de un grupo reivindicado, si por alguna razón los Solicitantes eligen reivindicar menos de la medida total de la divulgación, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los Solicitantes pueden desconocer en el momento de la presentación de la solicitud.

50 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere en general a nuevas composiciones de catalizador y a métodos para usar las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas.

55 Metalocenos con puente de ciclobutilideno

Se describen complejos o compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno, y métodos para elaborar estos complejos o compuestos. El compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno tiene la fórmula:



Dentro de la fórmula (1), M, X¹, X², Cp, R^X, y R^Y son elementos independientes del compuesto de metaloceno. Por consiguiente, el compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (I) se puede describir usando cualquier combinación de M, X¹, X², Cp, R^X, y R^Y descrita en la presente memoria.

A menos que se especifique lo contrario, la fórmula (I) arriba indicada y cualquier otra fórmula estructural divulgada en la presente memoria, y cualquier compuesto, complejo o especie de metaloceno divulgados en la presente memoria no están diseñados para mostrar la estereoquímica o el posicionamiento isomérico de los diferentes restos (por ejemplo, estas fórmulas no están destinadas a mostrar isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque dichos compuestos estén contemplados y abarcados por estas fórmulas y/o estructuras.

El metal en la fórmula (I), M, es Ti, Zr o Hf. Por ejemplo, M puede ser Zr o Hf, o M puede ser Ti; alternatively, M puede ser Zr; o alternatively, M puede ser Hf.

X¹ y X² en la fórmula (I) son independientemente un ligando monoaniónico. En algunas divulgaciones, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, entre otros, H (hidruro), BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilsililo de C₁ a C₃₆, -OBR¹₂, u -OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆. Está previsto que X¹ y X² pueden ser el mismo ligando monoaniónico o un ligando monoaniónico diferente.

En una divulgación, X¹ y X² pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilaminilo de C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₈, o un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈. Alternatively, X¹ y X² pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, OBR¹₂, u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈. En otra divulgación, X¹ y X² pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilo de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilsililo de C₁ a C₁₂, OBR¹₂, u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂. En otra divulgación, X¹ y X² pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilo de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilsililo de C₁ a C₁₀, OBR¹₂, u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀. En otra divulgación más, X¹ y X² pueden ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₈, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilo de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilsililo de C₁ a C₈, OBR¹₂, u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₈. En otra divulgación más, X¹ y X² pueden ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈. Por ejemplo, X¹ y X² pueden ser Cl.

El grupo hidrocarbilo que puede ser X¹ y/o X² en la fórmula (I) puede ser un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, que incluye, entre otros, un grupo alquilo de C₁ a C₃₆, un grupo alqueno de C₂ a C₃₆, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₃₆, un grupo arilo de C₆ a C₃₆, o un grupo aralquilo de C₇ a C₃₆. Por ejemplo, X¹ y X² pueden ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₁₈, un grupo alqueno de C₂ a C₁₈, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₈, un grupo arilo de C₆ a C₁₈ o un grupo aralquilo de C₇ a C₁₈; alternatively, X¹ y X² pueden ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₁₂, un grupo alqueno de C₂ a C₁₂, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, un grupo arilo de C₆ a C₁₂ o un grupo aralquilo de C₇ a C₁₂; alternatively, X¹ y X² pueden ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₁₀, un grupo alqueno de C₂ a C₁₀, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₀, un grupo arilo de C₆ a C₁₀ o un grupo aralquilo de C₇ a C₁₀; o alternatively, X¹ y X² pueden ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₅, un grupo alqueno de C₂ a C₅, un grupo cicloalquilo de C₄ a C₅, un grupo arilo de C₆ a C₅ o un grupo aralquilo de C₇ a C₅.

Por consiguiente, en algunas divulgaciones, el grupo alquilo que puede ser X¹ y/o X² en la fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo o un grupo octadecilo; o alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo o un grupo decilo. En algunos

aspectos, el grupo alquilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo grupo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo o un grupo neopentilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo n-propilo; alternativamente, un grupo isopropilo; alternativamente, un grupo terc-butilo; o alternativamente, un grupo neopentilo.

Los grupos alquenoil adecuados que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden incluir, entre otros, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo o un grupo octadecenilo. Dichos grupos alquenoil pueden ser lineales o ramificados, y el doble enlace puede estar situado en cualquier parte de la cadena. En una divulgación, X^1 y X^2 en la fórmula (I) pueden ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo o un grupo decenilo, mientras que en otra divulgación, X^1 y X^2 en la fórmula (I) pueden ser independientemente un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo. Por ejemplo, X^1 y/o X^2 puede ser un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; o alternativamente, un grupo hexenilo. En otra divulgación más, X^1 y/o X^2 puede ser un grupo alquenoil terminal, tal como un grupo alquenoil terminal de C_3 a C_{18} , un grupo alquenoil terminal de C_3 a C_{12} , o un grupo alquenoil terminal de C_3 a C_8 . Los grupos alquenoil terminales ilustrativos pueden incluir, entre otros, un grupo prop-2-en-1-ilo, un grupo but-3-en-1-ilo, un grupo pent-4-en-1-ilo, un grupo hex-5-en-1-ilo, un grupo hept-6-en-1-ilo, un grupo octeto-7-en-1-ilo, un grupo non-8-en-1-ilo, un grupo dece-9-en-1-ilo, y así sucesivamente.

X^1 y X^2 en la fórmula (I) pueden ser independientemente un grupo cicloalquilo, incluyendo, entre otros, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclobutilo sustituido, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilo sustituido, un grupo cicloheptilo, un grupo cicloheptilo sustituido, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido. Por ejemplo, X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden ser un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentilo sustituido, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido. Además, X^1 y X^2 en la fórmula (I) pueden ser independientemente un grupo ciclobutilo o un grupo ciclobutilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido; alternativamente, un grupo cicloheptilo o un grupo cicloheptilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclooctilo o un grupo ciclooctilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclopentilo; alternativamente, un grupo ciclopentilo sustituido; alternativamente, un grupo ciclohexilo; o alternativamente, un grupo ciclohexilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden usar para el grupo cicloalquilo sustituido se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente el grupo cicloalquilo sustituido que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I).

En algunas divulgaciones, el grupo arilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido. En una divulgación, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido; alternativamente, un grupo naftilo o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo o un grupo naftilo; alternativamente, un grupo fenilo sustituido o un grupo naftilo sustituido; alternativamente, un grupo fenilo; o alternativamente, un grupo naftilo. Los sustituyentes que se pueden usar para los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente los grupos fenilo sustituidos o los grupos naftilo sustituidos que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I).

En una divulgación, el grupo fenilo sustituido que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 3-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, un grupo fenilo 2,6-disustituido, un grupo fenilo 3,5-disustituido o un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. En otros aspectos, el grupo fenilo sustituido puede ser un grupo fenilo 2-sustituido, un grupo fenilo 4-sustituido, un grupo fenilo 2,4-disustituido, o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3-sustituido o un grupo fenilo 3,5-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2-sustituido o un grupo fenilo 4-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,4-disustituido o un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 4-sustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,4-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 2,6-disustituido; alternativamente, un grupo fenilo 3,5-disustituido; o alternativamente, un grupo fenilo 2,4,6-trisustituido. Los sustituyentes que se pueden usar para estos grupos fenilo sustituidos específicos se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente estos grupos fenilo sustituidos que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I).

En algunas divulgaciones, el grupo aralquilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser un grupo bencilo o un grupo bencilo sustituido. En una divulgación, el grupo aralquilo puede ser un grupo bencilo o, alternativamente, un grupo bencilo sustituido. Los sustituyentes que se pueden usar para el grupo aralquilo

sustituido se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente el grupo aralquilo sustituido que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I).

En una divulgación, cada uno de los sustituyentes que no son hidrógeno para el grupo cicloalquilo sustituido, el grupo arilo sustituido o el grupo aralquilo sustituido que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternatively, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 ; o alternatively, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 . Los grupos hidrocarbilo específicos se describen de forma independiente en la presente memoria y se pueden utilizar sin limitación para describir adicionalmente los sustituyentes de los grupos cicloalquilo sustituidos, los grupos arilo sustituidos o los grupos aralquilo sustituidos que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I). Por ejemplo, el sustituyente de hidrocarbilo puede ser un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-metil-1-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 3-metil-1-butilo, un grupo 3-metil-2-butilo o un grupo neopentilo, y similares. Además, el sustituyente hidrocarbilo puede ser un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, o un grupo xililo, y similares.

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

La expresión grupo hidrocarbilaminilo se usa genéricamente en la presente memoria para hacer referencia colectivamente, por ejemplo, a los grupos alquilaminilo, arilaminilo, aralquilaminilo, dialquilaminilo, diarilaminilo, diaralquilaminilo y -(alquilo, arilo o aralquilo)-N-(alquilo, arilo o aralquilo) y, a menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilaminilo que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden comprender hasta aproximadamente 36 átomos de carbono (por ejemplo, grupos hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{36} , de C_1 a C_{18} , de C_1 a C_{10} , o de C_1 a C_8). Por consiguiente, se pretende que el hidrocarbilaminilo cubra tanto grupos (mono)hidrocarbilaminilo como grupos dihidrocarbilaminilo. En algunas divulgaciones, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo metilaminilo (-NHCH₃), un grupo etilaminilo (-NHCH₂CH₃), un grupo n-propilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₃), un grupo isopropilaminilo (-NHCH(CH₃)₂), un grupo n-butilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo t-butilaminilo (-NHC(CH₃)₃), un grupo n-pentilaminilo (-NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), un grupo neo-pentilaminilo (-NHCH₂C(CH₃)₃), un grupo fenilaminilo (-NHC₆H₅), un grupo tolilaminilo (-NHC₆H₄CH₃), o un grupo xililaminilo (-NHC₆H₃(CH₃)₂); alternatively, un grupo metilaminilo; alternatively, un grupo etilaminilo; alternatively, un grupo propilaminilo; o alternatively, un grupo fenilaminilo. En otras divulgaciones, el grupo hidrocarbilaminilo que puede ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) puede ser, por ejemplo, un grupo dimetilaminilo (-N(CH₃)₂), un grupo dietilaminilo (-N(CH₂CH₃)₂), un grupo di-n-propilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-iso-propilaminilo (-N(CH(CH₃)₂)₂), un grupo di-n-butilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-t-butilaminilo (-N(C(CH₃)₃)₂), un grupo di-n-pentilaminilo (-N(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), un grupo di-neo-pentilaminilo (-N(CH₂C(CH₃)₃)₂), un grupo difenilaminilo (-N(C₆H₅)₂), un grupo di-tolilaminilo (-N(C₆H₄CH₃)₂), o un grupo di-xililaminilo (-N(C₆H₃(CH₃)₂)₂); alternatively, un grupo dimetilaminilo; alternatively, un grupo dietilaminilo; alternatively, un grupo di-n-propilaminilo; o alternatively, un grupo difenilaminilo.

De acuerdo con algunas divulgaciones en la presente memoria, X^1 y/o X^2 pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{36} ; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{24} ; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; o alternatively, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_8 . En un aspecto, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo de C_1 a C_5 , un grupo alqueno de C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo de C_5 a C_8 , un grupo arilo de C_6 a C_8 , un grupo aralquilo de C_7 a C_8 , etc.). Como se usa en la presente memoria,

hidrocarbilsililo pretende cubrir los grupos (mono)hidrocarbilsililo ($-\text{SiH}_2\text{R}$), dihidrocarbilsililo ($-\text{SiHR}_2$) y trihidrocarbilsililo ($-\text{SiR}_3$), siendo R un grupo hidrocarbilo. En un aspecto, el grupo hidrocarbilsililo puede ser un grupo trihidrocarbilsililo de C_3 a C_{36} o de C_3 a C_{18} , tal como, por ejemplo, un grupo trialquilsililo o un grupo trifenisililo. Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo que pueden ser X^1 y/o X^2 en la fórmula (I) pueden incluir, entre otros, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenisililo, alildimetilsililo, y similares.

Un grupo hidrocarbamilinilsililo se usa en la presente memoria para hacer referencia a grupos que contienen al menos un resto hidrocarbonado, al menos un átomo de N y al menos un átomo de Si. Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbamilinilsililo que pueden ser X^1 y/o X^2 pueden incluir, entre otros, $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ y $-\text{N}(\text{SiEt}_3)_2$, y similares. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbamilinilsililo que pueden ser X^1 y/o X^2 pueden comprender hasta 36 átomos de carbono (por ejemplo, los grupos hidrocarbamilinilsililo de C_1 a C_{36} , de C_1 a C_{18} , de C_1 a C_{12} o de C_1 a C_8). En una divulgación, cada hidrocarbilo (uno o más) del grupo hidrocarbamilinilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo de C_1 a C_5 , un grupo alqueno de C_2 a C_5 , un grupo cicloalquilo de C_5 a C_8 , un grupo arilo de C_6 a C_8 y un grupo aralquilo de C_7 a C_8 , etc.). Además, hidrocarbamilinilsililo pretende cubrir los grupos $-\text{NH}(\text{SiH}_2\text{R})$, $-\text{NH}(\text{SiHR}_2)$, $-\text{NH}(\text{SiR}_3)$, $-\text{N}(\text{SiH}_2\text{R})_2$, $-\text{N}(\text{SiHR}_2)_2$, y $-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$, entre otros, siendo R un grupo hidrocarbilo.

En un aspecto, X^1 y/o X^2 pueden ser independientemente $-\text{OBR}^1_2$ u $-\text{OSO}_2\text{R}^1$, en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , o alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} . El grupo hidrocarbilo en OBR^1_2 y/o OSO_2R^1 puede ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria, como por ejemplo un grupo alquilo de C_1 a C_{18} , un grupo alqueno de C_2 a C_{18} , un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{18} , un grupo arilo de C_6 a C_{18} , o un grupo aralquilo de C_7 a C_{18} ; alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_{12} , un grupo alqueno de C_2 a C_{12} , un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , un grupo arilo de C_6 a C_{12} , o un grupo aralquilo de C_7 a C_{12} ; o alternativamente, un grupo alquilo de C_1 a C_8 , un grupo alqueno de C_2 a C_8 , un grupo cicloalquilo de C_5 a C_8 , un grupo arilo de C_6 a C_8 , o un grupo aralquilo de C_7 a C_8 .

En un aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, BH_4 , un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi, un grupo hidrocarbamilinilo, un grupo hidrocarbilsililo o un grupo hidrocarbamilinilsililo, mientras que, en otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, BH_4 , o un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbamilinilo, un grupo hidrocarbilsililo o un grupo hidrocarbamilinilsililo. En otra divulgación más, X^1 y X^2 pueden ser independientemente un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbamilinilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbamilinilsililo de C_1 a C_{18} . En otro aspecto más, X^1 y X^2 pueden ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente, BH_4 ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbamilinilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbamilinilsililo de C_1 a C_{18} .

X^1 y X^2 pueden ser independientemente, en algunas divulgaciones, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, formiato, acetato, estearato, oleato, benzoato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo o un hidrocarbamilinilsililo; alternativamente, H, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; alternativamente, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbamilinilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbamilinilsililo. En estos y otros aspectos, el alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbamilinilsililo pueden ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbamilinilsililo de C_1 a C_{36} , de C_1 a C_{18} , de C_1 a C_{12} , o de C_1 a C_8 .

Además, X^1 y X^2 puede ser independientemente, en determinadas divulgaciones, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 ; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi de C_1 a C_{18} , ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbamilinilsililo; alternativamente, un grupo alcoxi de C_1 a C_8 , ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbamilinilsililo; o alternativamente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenisililo o alildimetilsililo.

En la fórmula (I), Cp es un grupo ciclopentadienilo sustituido con un sustituyente alquilo y/o alqueno, en cualquier posición o posiciones adecuadas en el Cp que se ajusten a las reglas de valencia química. Por lo

tanto, Cp puede tener un sustituyente alquilo, o un sustituyente alquenilo, o tanto un sustituyente alquilo como un sustituyente alquenilo. En algunas divulgaciones, Cp puede tener solo un sustituyente, es decir, solo un sustituyente alquilo o solo un sustituyente alquenilo.

- 5 En una divulgación, el sustituyente puede ser un grupo alquilo de C₁ a C₁₈, es decir, cualquier grupo alquilo de C₁ a C₁₈ descrito en la presente memoria. En otra divulgación, el sustituyente en Cp puede ser un grupo alquenilo de C₂ a C₁₈, es decir, cualquier grupo alquenilo de C₂ a C₁₈ descrito en la presente memoria. En otra divulgación más, el sustituyente puede ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, o
- 10 un grupo decilo, mientras que, en otro aspecto más, el sustituyente puede ser un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, o un grupo decenilo.

- En otras divulgaciones, el sustituyente alquilo en Cp puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₁₂; alternativamente, un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₈; alternativamente, un grupo alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₆; un grupo alquilo lineal de C₁ a C₁₂; un grupo alquilo lineal de C₁ a C₈; o un grupo alquilo lineal de C₁ a C₆. En otras divulgaciones, el sustituyente alquenilo en Cp puede ser un grupo alquenilo lineal o ramificado de C₂ a C₁₂; alternativamente, un grupo alquenilo lineal o ramificado de C₂ a C₈; alternativamente, un grupo alquenilo lineal de C₂ a C₁₂; alternativamente, un grupo alquenilo lineal de C₂ a C₈; alternativamente,
- 20 un grupo alquenilo terminal de C₂ a C₈; o alternativamente, un grupo alquenilo terminal de C₃ a C₆.

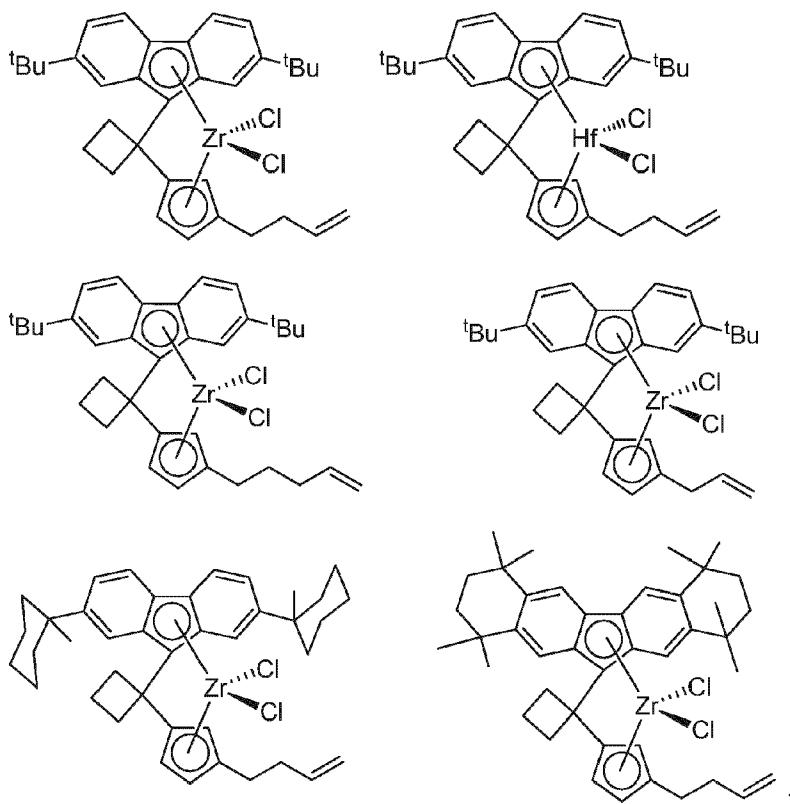
- R^X y R^Y en la fórmula (I) pueden ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆. En algunos aspectos, R^X y R^Y pueden ser independientemente H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₂; o
- 25 alternativamente, un grupo alquilo de C₁ a C₈ o un grupo alquenilo de C₃ a C₈. El haluro, el grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, el grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆ y el grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆ que pueden ser R^X y/o R^Y en la fórmula (I) puede ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆ y grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆ descritos en la presente memoria (por ejemplo, correspondientes a X¹ y X² en la fórmula (I)). R^X y/o R^Y en la fórmula (I) pueden ser independientemente, en determinados aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₃₆, donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo
- 30 hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado a menudo puede ser un grupo alquilo halogenado, un grupo alqueno halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenados representativos y no limitativos incluyen pentafluorfenilo y trifluorometilo (CF₃), y similares.

- 40 Como ejemplo no limitativo, R^X y R^Y puede ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo alildimetilsililo o un grupo 1-metilciclohexilo; alternativamente, H; alternativamente, Cl; alternativamente, CF₃; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; alternativamente, un grupo pentilo; alternativamente, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo heptilo; alternativamente, un grupo octilo, un grupo nonilo; alternativamente, un grupo decilo; alternativamente, un
- 50 grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; alternativamente, un grupo hexenilo; alternativamente, un grupo heptenilo; alternativamente, un grupo octenilo; alternativamente, un grupo nonenilo; alternativamente, un grupo decenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo tolilo; alternativamente, un grupo bencilo; alternativamente, un grupo naftilo; alternativamente, un grupo trimetilsililo; alternativamente, un grupo triisopropilsililo; alternativamente, un grupo trifenilsililo; o alternativamente, un grupo alildimetilsililo; o alternativamente, un
- 55 grupo 1-metilciclohexilo.

- En una divulgación, por ejemplo, R^X y R^Y pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₈. En otra divulgación, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₀. En otra divulgación más, R^X y R^Y pueden ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo, o un grupo 1-metilciclohexilo, y similares. En otro aspecto más, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo
- 60
- 65

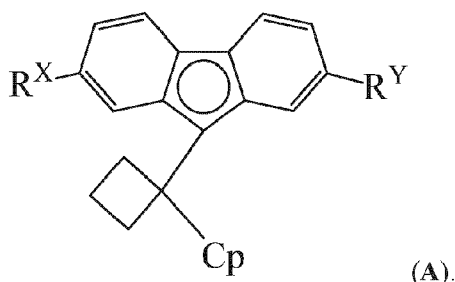
pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, o un grupo bencilo; alternativamente, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; o alternativamente un grupo terc-butilo. Además, R^X y R^Y pueden ser H en algunos aspectos coherentes con esta invención.

Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno pueden incluir los siguientes compuestos ($t\text{Bu}$ = terc-butilo):



y similares.

- 20 También se describen en la presente memoria métodos para producir complejos de metaloceno con puente de ciclobutilideno de la presente invención. Estos complejos de metaloceno se pueden sintetizar mediante diversos procedimientos adecuados (por ejemplo, usando un compuesto de fulveno apropiado), tales como los descritos en la Patente de EE. UU. n.º 7,799,721. Usando esquemas de síntesis análogos, pueden derivarse complejos con ligandos monoaniónicos distintos de Cl (por ejemplo, hidrocarbilo, hidrocarbilaminilo, hidrocarbilsililo, etc.), pueden derivarse complejos con sustituyentes sobre el grupo fluorenilo distintos de $t\text{-Bu}$ (por ejemplo, H, otros sustituyentes hidrocarbilo, etc.), pueden derivarse complejos con diversos metales de transición, y pueden derivarse complejos con grupos ciclopentadienilo con diversos sustituyentes alquilo y/o alquenilo.
- 25
- 30 También se abarcan en la presente memoria compuestos de ligando que se pueden usar para formar compuestos de metaloceno que tienen la fórmula (I). Dichos compuestos de ligando pueden tener la fórmula:



Las selecciones para Cp, R^X, y R^Y en la fórmula (A) son las mismas que las descritas más arriba en la presente memoria para la fórmula (I). Por lo tanto, en la fórmula (A), Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo con cualquier sustituyente alquilo y/o alquenoilo descrito en la presente memoria; y R^X y R^Y pueden ser independientemente H, cualquier haluro, cualquier grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, cualquier grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₃₆, cualquier grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆, o cualquier grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆ descritos en la presente memoria.

10 Soportes de activador

La presente invención abarca diversas composiciones de catalizador que contienen un activador, tal como un soporte de activador. El soporte de activador comprende un óxido sólido tratado químicamente que es un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

15 Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una mayor acidez en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también puede funcionar como un activador de catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente puede activar un complejo de metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar cocatalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte de
20 activador puede mejorar la actividad de la composición de catalizador en conjunto, en comparación con una composición de catalizador que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de compuestos de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende quedar limitado por las siguientes afirmaciones, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, bien el
30 soporte de activador presenta una acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, bien el soporte de activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratados químicamente y no tratados puede consistir en comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

35 Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta invención generalmente se pueden formar a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, que es un anión aceptor de electrones, para formar un soporte de activador.

40 El óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,1 cc/g. El óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cc/g o el óxido sólido puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.

45 El óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m²/g, o el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m²/g, o el óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m²/g.

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

Los ejemplos adecuados de materiales de óxidos sólido que se pueden utilizar para formar el óxido sólido tratado químicamente pueden incluir, 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 consiguiente, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tales como alúmina, «óxidos mixtos» de los mismos tales como sílice-alúmina, materiales en los que un óxido está revestido con otro, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples 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 utilizar para formar un soporte de activador de la presente invención, individualmente o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia, y similares. El óxido sólido también puede abarcar materiales de óxidos, tales como alúmina revestida con sílice, tal como se describe en la Patente de EE. UU. n.º 7,884,163.

El componente aceptor de electrones utilizado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido en el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). El componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirva como fuente o precursor de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, en la presente invención también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que sirvan como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. En algunos aspectos de esta invención está previsto que el anión aceptor de electrones pueda ser, o pueda comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o combinaciones de los mismos.

En consecuencia, por ejemplo, el soporte de activador (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones de catalizador de la presente invención puede ser, o puede comprender 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, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de las mismas. En un aspecto, el soporte de activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina-sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el soporte de activador puede comprender alúmina fluorada; alternativamente, alúmina clorada; alternativamente, alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-alúmina fluorada; alternativamente, sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, sílice-circonia fluorada; alternativamente, sílice-circonia clorada; o alternativamente, alúmina revestida con sílice fluorada. En otro aspecto más, el soporte de activador puede comprender un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de nuevo al ácido antes de la calcinación y/o durante la misma. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones pueden incluir, pero no se limitan a, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ y similares.

Además se pueden usar combinaciones de dos o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del soporte de activador al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido simultánea o individualmente, y en cualquier orden que proporcione la acidez del óxido sólido tratado químicamente deseada. Por ejemplo, un aspecto de esta invención puede emplear dos o más compuestos

fuentes de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto independientes.

Por lo tanto, un proceso mediante el cual se puede preparar un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, se puede poner en contacto con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla se puede calcinar y después poner en contacto con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se puede calcinar entonces para formar un óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y el segundo compuestos fuente de aniones aceptores de electrones pueden ser el mismo compuesto o compuestos diferentes.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente se trata con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico pueden incluir zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o un ion metálico pueden incluir, pero no se limitan a, alúmina impregnada con zinc clorada, alúmina impregnada con titanio fluorada, alúmina impregnada con zinc fluorada, sílice-alúmina impregnada con zinc clorada, sílice-alúmina impregnada con zinc fluorada, alúmina impregnada con zinc sulfatada, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice tratada con zinc y luego fluorada, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Puede usarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto 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 añadirse o impregnarse en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente convertirse en el metal soportado tras la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado entre zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, a menudo se puede usar zinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar actividad catalítica mejorada a un bajo costo.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones. Siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla en contacto de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico puede calcinarse. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

Se pueden usar varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente invención. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado antes de entrar en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el producto en contacto se puede calcinar durante o después de que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de aniones aceptores de electrones. El óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. Se han notificado varios procesos para preparar soportes de activador de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las Patentes de EE. UU. n.º 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, y 6,750,302.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se puede tratar químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de aniones aceptores de electrones. Además, el material de óxido sólido puede tratarse opcionalmente con un ion metálico, y luego calcinarse para formar un óxido sólido tratado químicamente 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 aceptores de electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, 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, la mezcla en contacto de óxido sólido, anión aceptor de electrones, e ion metálico opcional, se puede calcinar.

El soporte de activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse así mediante un proceso que comprende:

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte de activador de óxido sólido.

5

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

1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla;

10

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 aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y

15

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte de activador de óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede producirse o formarse poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de aniones aceptores de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de aniones aceptores de electrones, y donde hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

20

La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se puede llevar a cabo en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C, o alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C. La calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Por lo tanto, 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. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se puede llevar a cabo 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

30

35

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratados con un ion metálico, y luego calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (designado como un "agente sulfatante"), una fuente de ion bromuro (designado como un "agente bromante"), una fuente de ion cloruro (designado como un "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (designado como un "agente fluorante"), o una combinación de los mismos, y calcinarse para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes de activador ácidos útiles pueden incluir, entre otros, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla intercalada, tal como una montmorillonita intercalada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes de activador opcionalmente se puede tratar o impregnar con un ion metálico.

40

45

50

55

En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. El ion fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no se limita a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆), ácido hexafluorotitanico de amonio ((NH₄)₂TiF₆), ácido hexafluorocircónico (H₂ZrF₆), AlF₃, NH₄AlF₄, análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También se pueden emplear ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio

60

65

(NH_4HF_2) se puede usar como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se puede tratar con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente fluorante capaz de entrar en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes anteriormente descritos, se pueden usar agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares, y combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación generalmente deben ser suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. El fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso o el propio flúor (F_2) también se pueden usar con el óxido sólido si se fluoran durante la calcinación. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante puede consistir en vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación. Otros agentes fluorantes y procedimientos adecuados para preparar óxidos sólidos fluorados son bien conocidos por los expertos en la materia.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. El ion cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y de entrar en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Pueden usarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. También se pueden 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 con el agente clorante puede consistir en vaporizar un agente clorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación. Otros agentes clorantes y procedimientos adecuados para preparar óxidos sólidos clorados son bien conocidos por los expertos en la materia.

La cantidad de fluoruro o ion cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido generalmente puede ser de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 50 % en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alúmina, antes de calcinar. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 25 % en peso, y, de acuerdo con otro aspecto de esta invención, de aproximadamente un 2 a aproximadamente el 20 % en peso. De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 10 % en peso. Una vez impregnado con un haluro, el óxido de haluro puede secarse mediante cualquier método adecuado incluyendo, pero sin limitarse a, filtración por aspiración seguida de evaporación, secado al 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 puede tener típicamente un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, y, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina generalmente puede tener un área superficial mayor que aproximadamente 100 m²/g. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente 250 m²/g. Sin embargo, en otro aspecto, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente 350 m²/g.

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención puede tener típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 %, o de aproximadamente el 8 % a aproximadamente el 30 %, de alúmina en peso. En otro aspecto se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con alto contenido de alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina típicamente puede variar de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 90 %, o de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 80 %, de alúmina en peso. Según otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y según otro aspecto de la invención, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado puede tratarse adicionalmente con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En algunos

casos, la alúmina sulfatada puede formarse mediante un proceso en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso puede realizarse generalmente 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 pueden incluir, pero no se limitan a, uno o tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y de acuerdo con otro aspecto más de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato por aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con un haluro, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método adecuado incluyendo, pero sin limitarse a, filtración por aspiración seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

El soporte de activador usado para preparar las composiciones de catalizador de la presente invención se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero sin limitarse a, zeolitas, óxidos inorgánicos y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonia, magnesita, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía coprecipitadas, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el compuesto de metalloceno puede ponerse en contacto previamente con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte de activador. Una vez que la mezcla en contacto previo de complejo de metalloceno, monómero de olefina y compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el soporte de activador, la composición que comprende además el soporte de activador puede designarse como una mezcla "en contacto posterior". Se puede dejar que la mezcla en contacto posterior permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de cargarla en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, el compuesto de metalloceno puede ponerse en contacto previamente con un monómero de olefina y un soporte de activador durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla en contacto previo de complejo de metalloceno, monómero de olefina y soporte de activador se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende además el compuesto de organoaluminio puede designarse como una mezcla "en contacto posterior". La mezcla en contacto posterior puede dejarse permanecer en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

45 Cocatalizadores

En determinados aspectos dirigidos a composiciones de catalizador que contienen un cocatalizador, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, cuyos ejemplos incluyen compuestos de hidrocarbilo metálico no haluros, compuestos de haluros de hidrocarbilo metálico, compuestos de alquilo metálico no haluros, compuestos de haluro de alquilo metálico, etc. El grupo hidrocarbilo (o grupo alquilo) puede ser cualquier grupo hidrocarbilo (o alquilo) descrito en la presente memoria. Además, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico puede ser un metal de los grupos 1, 2, 11, 12, 13 o 14; alternativamente, un metal de los grupos 13 o 14; o alternativamente, un metal del grupo 13. Por lo tanto, en algunos aspectos, el metal del hidrocarbilo metálico (hidrocarbilo metálico no haluro o haluro de hidrocarbilo metálico) puede ser litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc, boro, aluminio o estaño; alternativamente, litio, sodio o potasio; alternativamente, magnesio o calcio; alternativamente, litio; alternativamente, sodio; alternativamente, potasio; alternativamente, magnesio; alternativamente, calcio; alternativamente, zinc; alternativamente, boro; alternativamente, aluminio; o alternativamente, estaño. En algunos aspectos, el hidrocarbilo metálico o alquilo metálico, con o sin un haluro, pueden comprender un hidrocarbilo o alquilo de litio, un hidrocarbilo o alquilo de magnesio, un hidrocarbilo o alquilo de boro, un hidrocarbilo o alquilo de zinc, o un hidrocarbilo o alquilo de aluminio.

En aspectos particulares dirigidos a composiciones de catalizador que contienen un cocatalizador (el activador comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un

compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio o un compuesto de organolitio, y esto incluye cualquier combinación de estos materiales. En un aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano; alternatively, un compuesto de organoboro u organoborato; alternatively, un compuesto iónico ionizante; alternatively, un compuesto de organozinc; alternatively, un compuesto de organomagnesio; o alternatively, un compuesto de organolitio.

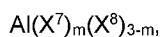
Compuestos de organoaluminio

En algunos aspectos, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



en donde cada R^Z puede ser independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, cada R^Z puede ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos que tienen la fórmula:



donde cada X^7 puede ser independientemente un hidrocarbilo; cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, un haluro, o un hidruro; y m puede ser de 1 a 3, ambos inclusive. Hidrocarbilo se usa en la presente memoria para especificar un grupo radical hidrocarburo e incluye, por ejemplo, grupos arilo, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, cicloalcadieno, alquino, aralquilo, aralqueno y aralquino.

En un aspecto, cada X^7 puede ser independientemente cualquier hidrocarbilo que tenga de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono descritos en la presente memoria. En otro aspecto de la presente invención, cada X^7 puede ser independientemente cualquier alquilo que tenga de 1 a 10 átomos de carbono descritos en la presente memoria. Por ejemplo, cada X^7 puede ser independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo, y similares, en otro aspecto más de la presente invención.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, cada X^8 puede ser independientemente un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención, cada X^8 puede seleccionarse independientemente entre flúor y cloro. Sin embargo, en otro aspecto, X^8 puede ser cloro.

En la fórmula, $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$, m puede ser un número de 1 a 3, ambos inclusive, y típicamente m puede ser 3. El valor de m no está limitado a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula puede incluir compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de agrupación de organoaluminio.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de triálquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos específicos de compuestos de organoaluminio adecuados pueden incluir trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

La presente invención contempla un método para poner en contacto previamente un compuesto (o compuestos) de metalloceno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina opcional para formar una mezcla en contacto previo, antes de poner en contacto esta mezcla en contacto previo con un soporte de activador para formar una composición de catalizador. Cuando la composición de catalizador se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una parte del compuesto de organoaluminio puede agregarse a la mezcla en contacto previo y otra parte del compuesto de organoaluminio puede agregarse a la mezcla en contacto posterior preparada cuando la mezcla en contacto previo se pone en contacto con el soporte de activador de óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto de organoaluminio se puede usar para preparar la composición de catalizador en la etapa de contacto previo o de contacto posterior. Alternativamente, todos los componentes de catalizador pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

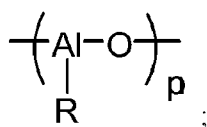
Además se puede usar más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de contacto previo o en la etapa

- de contacto posterior. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usado tanto en las mezclas en contacto previo como en las mezclas en contacto posterior, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen cantidades totales de compuestos de organoaluminio independientemente de si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

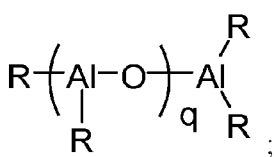
Compuestos de aluminóxano

- Ciertos aspectos de la presente invención proporcionan una composición de catalizador que puede comprender un compuesto de aluminóxano. Como se usan en la presente memoria, las expresiones "aluminóxano" y "compuesto de aluminóxano" se refieren a compuestos de aluminóxano, composiciones, mezclas o especies discretas, independientemente de cómo se preparen, formen o proporcionen de otra manera dichos aluminóxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición de catalizador que comprende un compuesto de aluminóxano en la que se proporciona aluminóxano como el poli(óxido de hidrocarbilo aluminio), o en la que se proporciona aluminóxano como la combinación de un compuesto de aluminio alquilo y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminóxanos también se pueden designar como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminóxanos.
- Los otros componentes de catalizador típicamente pueden ponerse en contacto con el aluminóxano en un disolvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, productos intermedios y productos de la etapa de activación. La composición de catalizador formada de esta manera puede recogerse mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición de catalizador puede ser introducida en el reactor de polimerización sin aislarla.

El compuesto de aluminóxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas, o estructuras de jaula, o mezclas de las tres. La presente invención abarca compuestos de aluminóxano cíclicos que tienen la fórmula:



- en donde cada R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p en esta fórmula puede ser un número entero de 3 a 20. El resto AlRO mostrado aquí también puede constituir la unidad de repetición en un aluminóxano lineal. Por lo tanto, la presente invención abarca aluminosiloxanos lineales que tienen la fórmula:



- en donde cada R en esta fórmula puede ser independientemente un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y q en esta fórmula puede ser un número entero de 1 a 50.

- Además, los aluminóxanos pueden tener estructuras de jaula de la fórmula $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3r}$, en donde cada R^t puede ser independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado terminal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; cada R^b puede ser independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado puente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r puede ser 3 o 4; y α puede ser igual a $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, y $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados.

- Por lo tanto, los aluminóxanos que pueden emplearse en las composiciones de catalizador de la presente invención pueden representarse generalmente mediante fórmulas tales como $(\text{R-Al-O})_p$, $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$ y similares. En estas fórmulas, cada grupo R puede ser independientemente un alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminosiloxano que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El metilaluminóxano, el etilaluminóxano y el iso-butilaluminóxano se pueden

preparar a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se designan como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También entra dentro del alcance de la invención el uso de un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la Patente de EE. UU. n.º 4,794,096.

5

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_p$ y $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q pueden ser al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepare, almacene y use el organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar dentro de una única muestra de aluminóxano, y dichas combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan en la presente memoria.

10

En la preparación de una composición de catalizador que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de complejo o complejos de metaloceno en la composición generalmente puede estar entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente se puede añadir aluminóxano a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l, o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

15

Los organoaluminóxanos se pueden preparar mediante diversos procedimientos. En las Patentes de EE. UU. n.º 3,242,099 y 4,808,561 se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano. Por ejemplo, agua en un disolvente orgánico inerte puede someterse a reacción con un compuesto de aluminio alquilo, tal como $(R^2)_3Al$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende quedar limitado por esta declaración, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminóxano $R-Al-O$ tanto lineales como cíclicas, estando ambas comprendidas por esta invención. Alternativamente se pueden preparar organoaluminóxanos sometiendo a reacción un compuesto de aluminio alquilo, tal como $(R^2)_3Al$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

25

30 Compuestos de organoboro y organoborato

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. Dichos compuestos pueden incluir compuestos de boro neutro, sales de borato, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se contemplan compuestos de boro fluoroorgánico y compuestos de borato fluoroorgánico.

35

Cualquier compuesto de boro fluoroorgánico o borato fluoroorgánico puede utilizarse con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de borato fluoroorgánico que se pueden utilizar en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de boro fluoroorgánico que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, o mezclas de los mismos. Aunque no se pretende quedar limitado por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de borato fluoroorgánico y boro fluoroorgánico, y compuestos relacionados, pueden formar aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con un complejo de metal de transición (véase, por ejemplo, la Patente de EE. UU. 5,919,983). Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, páginas 14756-14768.

40

45

50

Generalmente se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales de compuesto o compuestos de metaloceno en la composición de catalizador puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de boro fluoroorgánico o borato fluoroorgánico usado puede ser de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejo o complejos de metaloceno. De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la cantidad de boro fluoroorgánico o compuesto de boro fluoroorgánico puede ser de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de complejo o complejos de metaloceno.

55

60

Compuestos iónicos ionizantes

En otro aspecto, las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un cocatalizador para mejorar la actividad de la composición de catalizador. Aunque no se pretende quedar

65

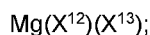
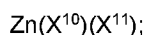
limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con un complejo de metaloceno y convertir el complejo de metaloceno en uno o más complejos de metaloceno catiónico, o complejos de metaloceno catiónico incipientes. De nuevo, aunque no se pretende quedar limitado por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo total o parcialmente un ligando aniónico, tal como el ligando monoaniónico X^1 y/o X^2 , del complejo de metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante puede ser un cocatalizador independientemente de si ioniza el compuesto de metaloceno, abstrae un ligando X^1 y/o X^2 de una manera tal que forme un par de iones, debilita el enlace de metal- X^1 y/o- X^2 en el metaloceno, simplemente se coordina con un ligando X^1 y/o X^2 , o activa el metaloceno mediante algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active solo el compuesto de metaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de la composición de catalizador en su conjunto, en comparación con una composición de catalizador que no contiene un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes pueden incluir, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no se limitan a éstos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las Patentes de EE. UU. n.º 5,576,259 y 5,807,938.

Compuestos de organozinc, organomagnesio y organolitio

Otros aspectos se refieren a composiciones de catalizador que pueden incluir un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o una combinación de los mismos. En algunos aspectos, estos compuestos tienen las siguientes fórmulas generales:



y



En estas fórmulas, X^{10} , X^{12} , y X^{14} pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , y X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} o hidrocarboxi de C_1 a C_{18} . Se contempla que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser iguales, o que X^{10} y X^{11} (o X^{12} y X^{13}) pueden ser diferentes.

En un aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{12} , grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 , o grupo hidrocarbilo de C_1 a C_5 descritos en

la presente memoria. En otro aspecto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} , y X^{14} pueden ser independientemente cualquier grupo alquilo de C_1 a C_{18} , grupo alqueno de C_2 a C_{18} , grupo arilo de C_6 a C_{18} , o grupo aralquilo de C_7 a C_{18} descritos en la presente memoria; alternatively, cualquier grupo alquilo de C_1 a C_{12} , grupo alqueno de C_2 a C_{12} , grupo arilo de C_6 a C_{12} , o grupo aralquilo de C_7 a C_{12} descritos en la presente memoria; o alternatively, cualquier grupo alquilo de C_1 a C_5 , grupo alqueno de C_2 a C_5 , grupo arilo de C_6 a C_8 , o grupo aralquilo de C_7 a C_8 descritos en la presente memoria. Por lo tanto, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo, un etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo undecenilo, un grupo dodecenilo, un grupo tridecenilo, un grupo tetradecenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo hexadecenilo, un grupo heptadecenilo, un grupo octadecenilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, o un grupo toliilo, y similares. En otro aspecto más, X^{10} , X^{11} , X^{12} , X^{13} y X^{14} pueden ser independientemente metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo (por ejemplo, neopentilo), o tanto X^{10} como X^{11} (o tanto X^{12} como X^{13}) pueden ser metilo, o etilo, o propilo, o butilo, o pentilo (por ejemplo, neopentilo).

X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} o hidrocarboxi de C_1 a C_{18} (por ejemplo, cualquier grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} , de C_1 a C_{12} , de C_1 a C_{10} , o de C_1 a C_8 descrito en la presente memoria). En algunos aspectos, X^{11} y X^{13} pueden ser independientemente H, un haluro (por ejemplo, Cl), o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} o hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternatively, H, un haluro, o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 o hidrocarboxi de C_1 a C_8 ; o alternatively, H, Br, Cl, F, I, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo (por ejemplo, neopentilo), hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, toliilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, fenoxi, toloxi, xiloxi o benzoxi.

En otros aspectos, el compuesto de organozinc y/o de organomagnesio puede tener uno o dos restos de hidrocarbilsililo. Cada hidrocarbilo del grupo hidrocarbilsililo puede ser cualquier grupo hidrocarbilo descrito en la presente memoria (por ejemplo, un grupo alquilo de C_1 a C_{18} , un grupo alqueno de C_2 a C_{18} , un grupo arilo de C_6 a C_{18} , un grupo aralquilo de C_7 a C_{18} , etc.). Los ejemplos ilustrativos y no limitativos de grupos hidrocarbilsililo pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilsililo, trietilsililo, tripropilsililo (por ejemplo, triisopropilsililo), tributilsililo, tripentilsililo, trifenilsililo, alildimetilsililo, trimetilsililmetilo, y similares.

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

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

Del mismo modo, los compuestos de organolitio ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio (por ejemplo, t-butil-litio), neopentil-litio, trimetilsililmetil-litio, fenil-litio, toliil-litio, xilil-litio, bencil-litio, (dimetilfenil)metil-litio, alil-litio, y similares, o combinaciones de los mismos.

Monómeros de olefina

Los reactivos insaturados que se pueden emplear con composiciones de catalizador y los procesos de polimerización de esta invención típicamente pueden incluir compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procesos de homopolimerización que usan una sola olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc. que usan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Como ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes en general pueden contener una cantidad importante de etileno (porcentaje molar >50) y una cantidad menor de comonómero (porcentaje molar <50), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con

etileno a menudo pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

En esta invención se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados habituales que se pueden polimerizar con las composiciones de catalizador de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen, pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden polimerizar tal como se describe en la presente memoria. El estireno también se puede emplear como un monómero en la presente invención. En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una alfa-olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una olefina C_2-C_{10} ; alternatively, una alfa-olefina C_2-C_{10} ; alternatively, el monómero de olefina puede comprender etileno; o alternatively, el monómero de olefina puede comprender propileno.

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

En general, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización para producir un copolímero puede ser de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 50 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero. Asimismo, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 20 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y el comonómero.

Si bien no se pretende ceñirse a esta teoría, cuando se utilizan como reactivos olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o ralentizar el proceso de polimerización. Así, no se espera que la o las partes cíclicas y/o ramificadas de la olefina algo eliminadas del doble enlace carbono-carbono impida la reacción de la forma en que lo harían 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 monómero/reactivo puede ser etileno (o propileno), de modo que la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que involucra solo etileno (o propileno), o una copolimerización con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones de catalizador de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Composiciones de catalizador

En algunos aspectos, la presente invención emplea composiciones de catalizador que contienen un compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno y un activador (uno o más de uno). Estas composiciones de catalizador se pueden usar para producir homopolímeros, copolímeros y similares de poliolefinas, para una variedad de aplicaciones de uso final. Los compuestos de metalloceno con puente de ciclobutilideno se han analizado más arriba en la presente memoria. En aspectos de la presente invención, se contempla que la composición de catalizador pueda contener más de un compuesto de metalloceno con puente de

ciclobutilideno. Además, en las composiciones de catalizador y/o los procesos de polimerización se pueden emplear compuestos catalíticos adicionales, distintos de los especificados como un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, siempre que el compuesto catalítico adicional no reste valor a las ventajas descritas en la presente memoria. Adicionalmente, también se puede utilizar más de un activador.

5

Las composiciones de catalizador de la presente invención comprenden un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno de la fórmula (I) y un activador. El activador comprende un soporte de activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Los soportes de activador útiles en la presente invención se han descrito más arriba. Opcionalmente, dichas composiciones de catalizador pueden comprender además uno o compuestos de cocatalizador (más arriba también se han analizado cocatalizadores adecuados, tales como compuestos de organoaluminio). Por lo tanto, una composición de catalizador de esta invención puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el soporte de activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de las mismas; o alternatively, un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. Además, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos. En consecuencia, una composición de catalizador conforme a aspectos de la invención puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno; alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina revestida con sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

25

En otro aspecto de la presente invención se proporciona una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición de catalizador está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternatively, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternatively, sustancialmente libre de compuestos de organoboro o de organoborato; o alternatively, sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición de catalizador tiene actividad de catalizador, analizada más abajo, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición de catalizador de la presente invención puede consistir esencialmente en un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, y un compuesto de organoaluminio, en donde no hay otros materiales presentes en la composición de catalizador que aumenten/disminuyan la actividad de la composición de catalizador en más de aproximadamente el 10 % de la actividad de catalizador de la composición de catalizador en ausencia de dichos materiales.

40

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención se pueden emplear estos activadores/cocatalizadores. Por ejemplo, una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno y un soporte de activador puede comprender además un cocatalizador opcional. Los cocatalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, y similares, o cualquier combinación de los mismos; o alternatively, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio, o cualquier combinación de los mismos. La composición de catalizador puede presentar más de un cocatalizador.

50

En un aspecto particular contemplado en la presente memoria, la composición de catalizador es una composición de catalizador que comprende un activador (uno o más de uno) y solo un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno que tiene la fórmula (I). En estos y otros aspectos, la composición de catalizador comprende un soporte de activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, solo un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, y un cocatalizador (uno o más de uno), tal como un compuesto de organoaluminio.

55

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

60

El compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno puede ponerse en contacto previamente con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina que se ha de polimerizar, y un

65

compuesto de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla en contacto previo con un soporte de activador. El primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de contacto previo, entre el compuesto de metaloceno, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio típicamente varía de un período de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. También se pueden emplear tiempos de contacto previo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, el proceso de contacto previo se puede llevar a cabo en múltiples etapas, en lugar de una sola etapa, en las que se pueden preparar múltiples mezclas, cada una comprendiendo un conjunto diferente de componentes de catalizador. Por ejemplo, al menos dos componentes de catalizador se pueden poner en contacto formando una primera mezcla, seguido por el contacto de la primera mezcla con al menos otro componente de catalizador formando una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Se pueden llevar a cabo múltiples etapas de contacto previo en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además se pueden llevar a cabo múltiples etapas de contacto previo en serie (secuencialmente), en paralelo, o en una combinación de los mismos. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes de catalizador se puede formar en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente de catalizador adicional se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se dispone típicamente aguas abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes de catalizador se pueden dividir y usar en diferentes tratamientos de contacto previo. Por ejemplo, parte de un componente de catalizador puede introducirse en un primer recipiente de contacto previo para ponerlo en contacto previo con al menos otro componente de catalizador, mientras que el resto de ese mismo componente de catalizador puede introducirse en un segundo recipiente de contacto previo para ponerlo en contacto previo con al menos otro componente de catalizador, o puede introducirse directamente en el reactor, o una combinación de los mismos. El contacto previo puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla agitada, varios dispositivos de mezcla estática, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, los diversos componentes de catalizador (por ejemplo, un metaloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, un cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras procede la reacción de polimerización. Alternativamente, dos o más cualesquiera de estos componentes de catalizador se pueden poner en contacto previo en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de contacto previo puede ser continua, en la que el producto en contactado previo puede suministrarse continuamente al reactor, o puede ser un proceso paso a paso o en lotes en el que un lote de producto en contactado previo puede agregarse para hacer una composición de catalizador. Esta etapa de contacto previo se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que puede variar desde unos pocos segundos hasta varios días, o más. En este aspecto, la etapa de contacto previo continuo puede durar generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de contacto previo continuo puede durar de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

En un aspecto, una vez que la mezcla en contacto previo de un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, un monómero de olefina (si se usa), y un cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con un soporte de activador, esta composición (con la adición del soporte de activador) se puede designar como la "mezcla en contacto posterior". Opcionalmente, la mezcla en contacto posterior puede permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de iniciar el proceso de polimerización. Los tiempos contacto posterior entre la mezcla en contacto previo y el soporte de activador generalmente oscilan entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 24 horas. En otro aspecto, el tiempo de contacto posterior puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora. La etapa de contacto previo, la etapa de contacto posterior, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero en comparación con la misma composición de catalizador que se prepara sin contacto previo o contacto posterior. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de contacto previo ni una etapa de contacto posterior.

La mezcla en contacto posterior puede calentarse a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla en contacto previo y el soporte de activador, de manera que una parte de los componentes de la mezcla en contacto previo puede inmovilizarse, adsorberse o depositarse sobre el mismo. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla en contacto posterior generalmente se puede calentar a una temperatura de aproximadamente -17,8 °C (0 °F) a aproximadamente 65,6 °C (150 °F), o de aproximadamente 4,4 °C (40 °F) a aproximadamente 35 °C (95 °F).

Cuando se usa una etapa de contacto previo de olefina, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina a moles totales de metaloceno o metalocenos en la mezcla en contacto previo típicamente puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta proporción para tener en cuenta aspectos de esta invención donde se emplea

más de un monómero de olefina y/o más de un compuesto de metalloceno en una etapa de contacto previo. Además, en otro aspecto de la invención, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1.

- 5 En general, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a soporte de activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un soporte de catalizador, esta proporción se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio con respecto al soporte de activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100, o de
10 aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

- En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuesto de metalloceno a soporte de activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un compuesto de metalloceno y/o más de un soporte de activador, esta proporción se basa en los pesos totales de los componentes respectivos. En otro aspecto, esta relación en peso puede estar en un intervalo de
15 aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000, o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. Sin embargo, en otro aspecto, la relación en peso del compuesto de metalloceno al soporte de activador puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

- 20 Las composiciones de catalizador de la presente invención generalmente tienen una actividad de catalizador mayor que aproximadamente 100.000 gramos de homopolímero de etileno por milimol del compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno por hora (abreviado g/mmol/h). En otro aspecto, la actividad del catalizador de homopolímero (actividad en una homopolimerización de etileno) puede ser mayor que aproximadamente 150.000, mayor que aproximadamente 200.000, o mayor que aproximadamente 300.000
25 g/mmol/h. En otro aspecto más, las composiciones de catalizador de esta invención se pueden caracterizar por tener una actividad de catalizador superior a aproximadamente 350.000, superior a aproximadamente 450.000, o superior a aproximadamente 500.000 g/mmol/h, y a menudo puede llegar a 750.000-1.250.000 g/gmol/h. Estas actividades se miden bajo condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 80 °C y una
30 presión de reactor de aproximadamente 2,34 MPa (340 psig). Adicionalmente, en algunos aspectos, el activador puede comprender un soporte de activador, tal como alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o alúmina revestida con sílice fluorada, aunque no limitada a la misma.

- Inesperadamente, las composiciones de catalizador de la presente invención pueden tener una actividad de
35 catalizador de copolímero relativamente alta (actividad en una polimerización de etileno/ α -olefina), típicamente mayor que aproximadamente 1.000.000 gramos de copolímero de etileno por milimol del compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno por hora (abreviado g/mmol/h). En algunos aspectos, la actividad del catalizador de copolímero puede ser mayor que aproximadamente 1.250.000, mayor que aproximadamente 1.400.000, o mayor que aproximadamente 1.500.000 g/mmol/h. En otros aspectos, las composiciones de
40 catalizador de esta invención se pueden caracterizar por tener una actividad de catalizador de copolímero mayor que aproximadamente 1.600.000, mayor que aproximadamente 1.750.000, o mayor que aproximadamente 2.000.000 g/mmol/h, y a menudo puede llegar a 3.500.000-4.000.000 g/mmol/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 80 °C y una
45 presión de reactor de 2,34 MPa (340 psig). El copolímero de etileno es un copolímero de etileno/ α -olefina, tal como un copolímero de etileno/1-hexeno. El % en peso típico del comonómero (basado en monómero) puede ser de aproximadamente el 7,5-10 % en peso, y el % en moles típico del comonómero (basado en monómero) puede ser de aproximadamente el 2,6-3,6%. Adicionalmente, en algunos aspectos, el activador puede comprender un soporte de activador, tal como alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o alúmina revestida
50 con sílice fluorada, aunque no se limita a las mismas. Además, en algunos aspectos, la actividad de catalizador se puede determinar utilizando aproximadamente 16-17 gramos de 1-hexeno por litro de isobutano, una relación metalloceno/soporte de activador <0,01 g/g, y una productividad de metalloceno final entre 300.000 y 650.000 g de polímero/g de metalloceno.

- 55 En algunos aspectos, las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden tener una actividad de catalizador inesperadamente alta para producir copolímeros (por ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina, tales como copolímeros de etileno/1-hexeno), en comparación con su actividad de catalizador para producir homopolímeros (por ejemplo, homopolímeros de etileno). Por ejemplo, la composición de catalizador puede tener una relación de actividad de catalizador de copolímero:homopolímero, en las mismas
60 condiciones de polimerización, en un intervalo de aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 2,75:1 a aproximadamente 4,5:1, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 4:1, de aproximadamente 3,2:1 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 3,4:1 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 3,2:1 a aproximadamente 4,5:1, de aproximadamente 3,4:1 a aproximadamente 4,5:1, de aproximadamente 3,5:1 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 3,5:1 a aproximadamente 4,5:1.

- 65 Además, las composiciones de catalizador de la presente invención (que contienen un compuesto de

metaloceno con un grupo puente de ciclobutilo) pueden tener actividades de catalizador de copolímero (actividades en polimerizaciones de etileno/ α -olefina) mayores que los sistemas de catalizador similares que contienen otros grupos puente de cicloalquilo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. En algunos aspectos, la actividad de catalizador puede ser al menos un 2 % mayor, al menos un 5 % mayor, al menos un 7 % mayor, al menos un 10 % mayor, al menos un 12 %, al menos un 15 % mayor, o al menos un 20 % mayor, y similares. Para la comparación de la actividad de catalizador, la actividad de catalizador de copolímero de la composición de catalizador (en gramos de un copolímero de etileno/ α -olefina, por ejemplo, un copolímero de etileno/1-hexeno, por milimol del compuesto de metaloceno por hora), todos los demás componentes utilizados para preparar los sistemas de catalizador se mantienen constantes (por ejemplo, misma cantidad/tipo de compuesto de metaloceno, misma cantidad/tipo de cocatalizador, misma cantidad/tipo de activador, tal como alúmina revestida con sílice fluorada, etc.) y todas las condiciones de polimerización se mantienen constantes (por ejemplo, misma temperatura de polimerización, misma productividad del polímero, etc.). Por lo tanto, la única diferencia es el grupo puente de ciclobutilo en comparación con un grupo puente de ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

Del mismo modo, las composiciones de catalizador de la presente invención (que contienen un compuesto de metaloceno con un grupo puente de ciclobutilo) pueden tener relaciones de actividad de copolímero:homopolímero mayores que los sistemas de catalizador similares que contienen otros grupos puente de cicloalquilo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. En algunos aspectos, la relación de actividad de copolímero:homopolímero puede ser al menos un 2 % mayor, al menos un 5 % mayor, al menos un 10 % mayor, al menos un 12 % mayor, al menos un 15 %, al menos un 20 % mayor, o al menos un 25 % mayor, y similares. Como anteriormente, todos los demás componentes utilizados para preparar los sistemas de catalizador se mantienen constantes, y todas las condiciones de polimerización se mantienen constantes. Por lo tanto, la única diferencia es el grupo puente de ciclobutilo en comparación con un grupo puente de ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

Como se analiza en la presente memoria, cualquier combinación de un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina (si se usa), puede ponerse en contacto previo en algunos aspectos de esta invención. Cuando se produce cualquier contacto previo con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina utilizado en la etapa de contacto previo sea el mismo que la olefina que ha de ser polimerizada. Además, cuando se emplea una etapa de contacto previo entre cualquier combinación de los componentes de catalizador durante un primer período de tiempo, esta mezcla en contacto previo se puede usar en una etapa subsiguiente de contacto posterior entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno, el compuesto de organoaluminio, y opcionalmente 1-hexeno se pueden usar en una etapa de contacto previo durante un primer período de tiempo, y esta mezcla en contacto previo se puede poner en contacto entonces con el soporte de activador para formar una mezcla en contacto posterior que se puede poner en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de contacto previo, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno, el monómero olefínico (si se usa), el soporte de activador, y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Opcionalmente, la mezcla en contacto posterior puede permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de contacto posterior, antes de iniciar el proceso de polimerización. De acuerdo con un aspecto de esta invención, los tiempos de contacto posterior entre la mezcla en contacto previo y cualquier componente de catalizador restante pueden ser de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora.

Procesos de polimerización

Las composiciones de catalizador de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Uno de dichos procesos para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero (uno o más) de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, un activador, y un cocatalizador opcional. En la presente memoria se analizan compuestos de metaloceno con puente de ciclobutilideno, activadores y cocatalizadores.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el proceso de polimerización emplea una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno que tiene la fórmula (I) y un activador, en donde el activador comprende un soporte de activador. Opcionalmente, dichas composiciones de catalizador pueden comprender además uno o más compuestos de organoaluminio (u otro cocatalizador adecuado). Por lo tanto, un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador puede emplear una composición de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio. En algunos

aspectos, el soporte de activador puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de las mismas; o alternatively, un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, o combinaciones de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende un metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, y un cocatalizador opcional, en donde el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organozinc, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organolitio o cualquier combinación de los mismos. Por lo tanto, algunos aspectos de esta invención se dirigen a un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición de catalizador, comprendiendo los procesos poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero (uno o más) de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, y la composición de catalizador puede comprender un compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, y un compuesto de aluminóxano; alternatively, un compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador y un compuesto de organoboro u organoborato; alternatively, compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, y un compuesto iónico ionizante; alternatively, compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, y un compuesto de organoaluminio; alternatively, un compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador y un compuesto de organozinc; alternatively, un compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, y un compuesto de organomagnesio; o alternatively, un compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador, y un compuesto de organolitio. Además se puede emplear más de un cocatalizador, por ejemplo un compuesto de organoaluminio y un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoaluminio y un compuesto iónico ionizante, etc.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el proceso de polimerización puede emplear una composición de catalizador que comprende solo un compuesto de metalloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio.

Las composiciones de catalizador de la presente invención están destinadas a cualquier método de polimerización de olefinas que utilice diversos tipos de sistemas de reactor y reactores de polimerización. El sistema de reactor de polimerización puede incluir cualquier reactor de polimerización que pueda polimerizar monómeros y comonómeros (un comonómero o más) de olefina para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden designarse como reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos. Para los diversos tipos de reactores se utilizan las condiciones de polimerización adecuadas. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos pueden utilizar descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total del monómero sin reaccionar, el comonómero sin reaccionar y/o el diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o de tipos diferentes (por ejemplo, un solo reactor, reactor doble, más de dos reactores). La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados mediante un dispositivo de transferencia que permite transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación del otro u otros reactores. Alternatively, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores subsiguientes para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluya, pero no se limite a, reactores de bucles múltiples, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucles, reactores múltiples de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucles y/o de fase gaseosa. Los reactores múltiples se pueden operar en serie, en paralelo, o de ambas formas. Por consiguiente, la presente invención abarca sistemas de reactor de polimerización que comprenden un solo reactor, que comprenden dos reactores, y que comprenden más de dos reactores. El

sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, en determinados aspectos de esta invención, así como combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

- 5 De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucles que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y el comonómero se pueden suministrar de manera continua a un reactor de bucles, donde se produce la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de una suspensión, que comprende partículas de polímero y el diluyente, de este reactor. El efluente del reactor se puede evaporar instantáneamente para retirar el polímero sólido de los líquidos, que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Se pueden utilizar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, la evaporación instantánea, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, la separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón, o la separación por centrifugación.

En las Patentes de EE. UU. n.º 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191, y 6,833,415 se divulga un proceso habitual de polimerización de suspensión (también conocido como proceso en forma de partículas).

- 20 Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización de suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en condiciones de polimerización. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden producirse en condiciones voluminosas donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno tal como se divulga en la patente de EE. UU. n.º 5,455,314.

- 30 De acuerdo con otro aspecto más de esta invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclaje continua que contiene uno o más monómeros reciclados de manera continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador, en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje se puede retirar del lecho fluidizado y volver a reciclar en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o recién preparado para sustituir el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en varias etapas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se suministra un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. En las Patentes de EE. UU. n.º 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304 se divulga un tipo de reactor de fase gaseosa.

- 40 De acuerdo con otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores recién preparados. 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 de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

- 50 De acuerdo con otro aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de solución en donde el monómero (y comonómero, si se utiliza) se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero se puede poner en contacto en fase de vapor con el producto de la 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 solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener las mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

- 60 El sistema de reactor de polimerización puede comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de la materia prima, el almacenamiento y la preparación del catalizador, la extrusión, el enfriamiento del reactor, la recuperación de polímero, el fraccionamiento, el reciclaje, el almacenamiento, la descarga, el análisis de laboratorio y el control del proceso.

Las condiciones de polimerización que se controlan para conseguir eficiencia y para proporcionar las propiedades de polímero deseadas pueden incluir la temperatura, la presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de despolimerización, según la ecuación de la energía Libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, en función del tipo de reactor o reactores de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización en general puede encontrarse en un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C. Diversas condiciones de polimerización pueden mantenerse sustancialmente constantes, por ejemplo para la producción de un grado particular de polímero de olefina.

Las presiones adecuadas también variarán en función del tipo de reactor y de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente inferior a 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa suele ser de aproximadamente 1,4 MPa a 3,4 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo en general a aproximadamente de 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que se produce en general a temperaturas y presiones más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Algunos aspectos de esta invención se refieren a procesos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El polímero de olefina (por ejemplo, homopolímero de etileno, copolímero de etileno, etc.) producido mediante el proceso puede tener cualquiera de las propiedades de polímero descritas en la presente memoria, por ejemplo una relación de Mw/Mn de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, y/o un Mw de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, y/o un índice de fusión menor que aproximadamente 5 g/10 min, y/o un HLMI menor que aproximadamente 25 g/10 min, y/o una densidad de aproximadamente 0,89 a aproximadamente 0,96 cm³ y/o menor que aproximadamente 0,005 ramificaciones de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) por 1000 átomos de carbono totales.

Algunos aspectos de esta invención también se refieren a procesos de polimerización de olefinas llevados a cabo en ausencia de hidrógeno añadido. Un proceso de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un metaloceno con puente de ciclobutilideno, un activador, y un cocatalizador opcional, y en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido (no se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización). Como reconocería una persona con experiencia ordinaria en la técnica, el hidrógeno puede generarse *in situ* mediante composiciones de catalizador en diversos procesos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada puede variar dependiendo de la composición de catalizador y el compuesto de metaloceno específicos empleados, el tipo de proceso de polimerización utilizado, las condiciones de reacción de polimerización utilizadas, etc.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el proceso de polimerización en presencia de una determinada cantidad de hidrógeno añadido. Por consiguiente, un proceso de polimerización de olefinas de esta invención puede comprender poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un metaloceno con puente de ciclobutilideno, un activador, y un cocatalizador opcional, y en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido (se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización). Por ejemplo, la proporción de hidrógeno al monómero de olefina en el proceso de polimerización se puede controlar, a menudo mediante la proporción de suministro de hidrógeno al monómero de olefina que entra en el reactor. La proporción de hidrógeno añadido al monómero de olefina en el proceso se puede controlar en una proporción en peso que se encuentra dentro de un intervalo de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1500 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 ppm o de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 750 ppm.

En algunos aspectos de esta invención, la proporción de suministro o reactivo de hidrógeno al monómero de olefina se puede mantener sustancialmente constante durante la operación de polimerización para un grado de polímero particular. Esto es, la proporción de hidrógeno:monómero de olefina se puede seleccionar en una proporción particular dentro de un intervalo de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1000 ppm más o menos, y mantenerse en la proporción dentro de aproximadamente un +/- 25 % durante la operación de polimerización. Por ejemplo, si la proporción objetivo es de 100 ppm, entonces mantener la proporción de hidrógeno:monómero de olefina sustancialmente constante implicaría mantener la proporción de suministro

entre aproximadamente 75 ppm y aproximadamente 125 ppm. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, y en general es, sustancialmente constante a lo largo de la operación de polimerización para un grado de polímero particular.

- 5 Sin embargo, en otros aspectos, se contempla que el monómero, el comonómero (o los comonómeros), y/o el hidrógeno se puedan impulsar periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la Patente de EE. UU. n.º 5,739,220 y la Publicación de Patente de EE. UU. n.º 2004/0059070.

- 10 La concentración de los reactivos que entran en el sistema de reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina de polímero y el método de formación de ese producto, en última instancia, pueden determinar los atributos y propiedades deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tracción, de flexión, de impacto, de fluencia, de la relajación de la tensión y de dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena corta y medidas reológicas.

- 15 Esta invención también se refiere a y abarca los polímeros producidos por cualquiera de los procesos de polimerización divulgados en la presente memoria. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros producidos de acuerdo con esta invención.

Polímeros y artículos

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

- 30 Si el polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, un polímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse mediante diversas técnicas analíticas conocidas y utilizadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan más abajo.

- 40 Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos de acuerdo con algunos aspectos de esta invención pueden tener en general un índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) de 0 a aproximadamente 10 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a aproximadamente 5 g/10 min, de 0 a aproximadamente 2 g/10 min, o de 0 a aproximadamente 1 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 g/10 min.

- 50 Los polímeros de etileno producidos de acuerdo con esta invención pueden tener un índice de fusión de alta carga (HLMI, por sus siglas en inglés) de menos de aproximadamente 50, menos de aproximadamente 25, menos de aproximadamente 20, menos de aproximadamente 15, menos de aproximadamente 10, o menos de aproximadamente 5 g/10 min. Los intervalos adecuados para el HLMI pueden incluir, pero no se limitan a, de 0 a aproximadamente 25, de 0 a aproximadamente 15, de 0 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 g/10 min.

- 60 Las densidades de los polímeros basados en etileno producidos usando los sistemas de catalizador y los procesos descritos en la presente memoria son a menudo mayores o iguales que aproximadamente 0,89 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero de etileno puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,89 a aproximadamente 0,96 g/cm³. Además, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,96 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,95 g/cm³, de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,94 g/cm³, o de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,94 g/cm³. Inesperadamente, los copolímeros de etileno/ α -olefina (por ejemplo, copolímeros de etileno/1-hexeno) producidos utilizando los sistemas de

catalizador y los procesos de polimerización descritos en la presente memoria pueden mejorar la incorporación de comonómeros, por ejemplo con una densidad menor (por ejemplo, al menos 0,001 g/cm³ menos, al menos 0,0015 g/cm³ menos, al menos 0,002 g/cm³ menos, etc.) que la de un copolímero de etileno/ α -olefina producido mediante un proceso que utiliza un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente (por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo). Esta comparación se lleva a cabo en las mismas condiciones de polimerización y con los mismos otros componentes del sistema de catalizador (misma cantidad de compuesto de metaloceno, misma cantidad/tipo de cocatalizador, misma cantidad/tipo de activador, misma temperatura de polimerización, misma productividad de copolímero, etc.). Por lo tanto, la única diferencia es el grupo puente de ciclobutilo en el compuesto de metaloceno, en comparación con un compuesto de metaloceno con un grupo puente de ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

Los polímeros de etileno, tales como homopolímeros, copolímeros, etc., coherentes con diversos aspectos de la presente invención generalmente pueden tener pesos moleculares medios ponderados (Mw), por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 450.000 g/mol, de aproximadamente 125.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, de aproximadamente 125.000 a aproximadamente 350.000 g/mol, o de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 400.000 g/mol. Sorprendentemente, los polímeros de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) producidos usando los sistemas de catalizador y los procesos de polimerización descritos en la presente memoria pueden tener un Mw mayor (por ejemplo, al menos un 2 % mayor, al menos un 4 % mayor, al menos un 5 % mayor, etc.) que el de un polímero de olefina producido mediante un proceso que usa un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente (por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo). Como anteriormente, esta comparación se lleva a cabo en las mismas condiciones de polimerización y con los mismos otros componentes del sistema de catalizador y, por lo tanto, la única diferencia es el grupo puente de ciclobutilo en el compuesto de metaloceno, en comparación con los compuestos de metaloceno con un grupo puente de ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

La relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersidad, para los polímeros de esta invención a menudo puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 5. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,8, de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 4,8, o de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 4,8. En otros aspectos, la relación de Mw/Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 4,5, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 4,5, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 4, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 4,5, o de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,8. Sorprendentemente, los polímeros de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) producidos usando los sistemas de catalizador y los procesos de polimerización descritos en la presente memoria pueden tener un Mw/Mn mayor (por ejemplo, al menos un 2 % mayor, al menos un 5 % mayor, al menos un 10 % mayor, al menos un 15 % mayor, etc.) que el de un polímero de olefina producido mediante un proceso que usa un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente (por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo). Como se ha indicado más arriba, esta comparación se lleva a cabo en las mismas condiciones de polimerización y con los mismos otros componentes del sistema de catalizador y, por lo tanto, la única diferencia es el grupo puente de ciclobutilo en el compuesto de metaloceno, en comparación con los compuestos de metaloceno con un grupo puente de ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

En general, los polímeros producidos en aspectos de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, y más a menudo, menos de aproximadamente 0,005 LCB por 1000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono totales puede ser inferior a aproximadamente 0,003, o inferior a aproximadamente 0,002 LCB por 1000 átomos de carbono totales. Además, el polímero de olefina puede tener menos de aproximadamente 0,001 LCB por 1000 átomos de carbono totales en aspectos particulares de esta invención. Sorprendentemente, los polímeros de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) producidos usando los sistemas de catalizador y los procesos de polimerización descritos en la presente memoria pueden tener menos LCB que el de un polímero de olefina producido mediante un proceso que usa un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente (por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo). Como se ha indicado más arriba, esta comparación se lleva a cabo en las mismas condiciones de polimerización y con los mismos otros componentes del sistema de catalizador y, por lo tanto, la única diferencia es el grupo puente de ciclobutilo en el compuesto de metaloceno, en comparación con los compuestos de metaloceno con un grupo puente de ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

Los polímeros de olefina, ya sean homopolímeros, copolímeros, etc. pueden formarse en diversos artículos de fabricación. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente para el envasado de alimentos, un artículo para servicio de alimentos, un depósito de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete, y similares. Se pueden emplear diversos procesos para

- 5 formar estos artículos. Los ejemplos no limitativos de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de películas, extrusión de láminas, extrusión de perfiles, termoformado, y similares. Además, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar atributos favorables para el procesamiento de polímeros o el producto de uso final. Dichos procesos y materiales se describen en Modern Plastics Encyclopedia, edición de mediados de noviembre de 1995, vol. 72, n.º 12; y Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992.

- 10 Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende un polímero producido mediante cualquiera de los procesos de polimerización divulgados en la presente memoria. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema de reactor de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un metaloceno con puente de ciclobutilideno, un soporte de activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, y un cocatalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de olefina. La etapa de formación puede comprender el mezclado, el procesamiento de fusión, la extrusión, el moldeo o el termoformado, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

20 Ejemplos

- La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de la presente invención.

- 25 El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160 gramos. El índice de fusión de altas cargas (HLMF, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.

- 30 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 según ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

- 35 Los pesos moleculares y las distribuciones del peso molecular se obtuvieron utilizando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145 °C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se estableció en 1 ml/min, y las concentraciones de la solución polimérica estaban en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de las muestras se llevó a cabo a 150 °C durante nominalmente 4 horas, con agitación ocasional y suave, antes de transferir las soluciones a viales de muestra para inyección. Se utilizó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones del peso molecular utilizando una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como estándar amplio. La tabla integral del estándar amplio se predeterminó en un experimento independiente con SEC-MALS. Mn es el peso molecular medio numérico, y Mw es el peso molecular promedio ponderado.

- 45 Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron como se indica a continuación. Las mediciones de cizalladura oscilatoria para deformaciones pequeñas (10 %) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc., utilizando geometría de placas paralelas. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190 °C. La viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a los datos de frecuencia (ω) se ajustaron después a curva usando el modelo empírico de tres parámetros modificados de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizalladura cero - η_0 , el tiempo de relajación viscosa característico - τ_n y el parámetro de amplitud - a. El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como se indica a continuación

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

- 55 en donde

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizalladura compleja;

η_0 = viscosidad de cizalladura cero;

- 60 τ_n = tiempo de relajación viscosa;

a = parámetro de "amplitud" (parámetro CY-a);

n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada en 2/11; y

ω = frecuencia angular de deformación por cizalladura oscilatoria.

- 5 Los detalles de la importancia y la interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados pueden encontrarse 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 y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Volumen 1, *Fluid Mechanics*, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987), cada uno de ellos incorporado por referencia en su totalidad en la presente memoria.

10

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

15

Se prepararon alúminas revestidas con sílice fluorada de la siguiente manera. Se obtuvo bohemita de W. R. Grace & Company bajo la denominación «Alumina A» y con un área superficial de aproximadamente 300 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 1,3 ml/g, y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 100 micras. La alúmina se calcinó primero en aire seco a aproximadamente 600 °C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol para alcanzar el 25 % en peso de SiO₂. Después del secado, la alúmina revestida con sílice se calcinó a 600 °C durante 3 horas. La alúmina revestida con sílice fluorada (7 % en peso de F) se preparó mediante impregnación de la alúmina revestida con sílice calcinada con una solución de bifluoruro de amonio en metanol, secado y a continuación calcinación durante 3 horas a 600 °C en aire seco. Posteriormente, la alúmina revestida con sílice fluorada se recogió y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

20

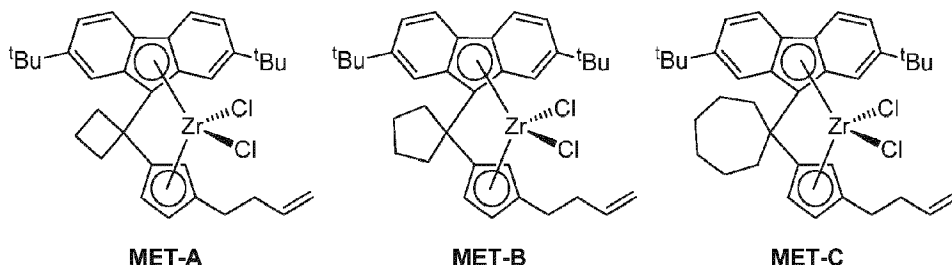
30 Ejemplos 1-32

Los ejemplos 1-32 se produjeron usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todos los procedimientos de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1,89 l (medio galón). En todos los procedimientos se usó isobutano (1,2 l). Se prepararon soluciones de metalloceno a aproximadamente 1 mg/ml en tolueno. Aproximadamente 100-150 mg de alúmina revestida con sílice fluorada (la cantidad exacta no era crítica, siempre que el soporte de activador estuviera en exceso suficiente, por lo que la actividad dependía del compuesto de metalloceno), 0,5 mmoles de alquil aluminio (triisobutilaluminio), y la solución de metalloceno del compuesto específico se añadieron en ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventila lentamente vapor de isobutano. Se cerró el puerto de carga y se añadió isobutano. El contenido del reactor se agitó y calentó a la temperatura de procedimiento deseada de aproximadamente 80 °C, y luego se introdujo en el reactor etileno con 20 g de 1-hexeno (si se utiliza). Se suministró etileno a demanda para mantener la presión objetivo de 2,34MPa (340 psig) de presión a lo largo de la duración del procedimiento de polimerización, que se varió para producir sustancialmente la misma cantidad de polímero (aproximadamente 150 g). El reactor se mantuvo a la temperatura de procedimiento deseada durante todo el procedimiento mediante un sistema automático de calentamiento y enfriamiento. En los Ejemplos 1-32 se utilizaron los siguientes compuestos de metalloceno:

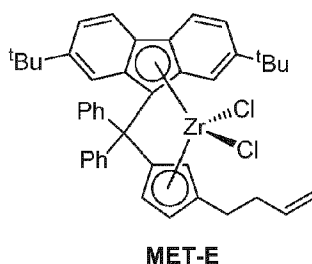
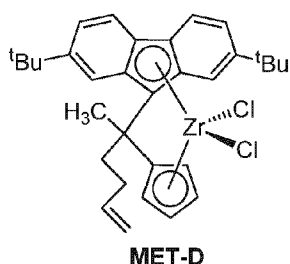
35

40

45



50



La **Tabla I** resume ciertas condiciones y propiedades experimentales de los polímeros de los Ejemplos 1-32. En la **Tabla I**, la actividad metaloceno es la actividad de catalizador basada en el compuesto metaloceno, en unidades de gramos de polímero por mmol del compuesto metaloceno por hora. La **FIG. 1** resume la actividad media del catalizador de homopolímero y la actividad media del catalizador de copolímero para los sistemas de catalizador de los Ejemplos 1-32, que contienen metaloceno MET-A, MET-B, MET-C, MET-D o MET-E. Inesperadamente, la actividad de catalizador usando MET-A (grupo puente de ciclobutilo) fue la más baja para la producción de homopolímero de etileno, pero fue la más alta para la producción de copolímero de etileno (etileno/1-hexeno). La relación de actividad de copolímero:homopolímero para el sistema de catalizador con MET-A, sorprendentemente, fue de aproximadamente 3,5:1, mucho más alta que los sistemas de catalizador que usan compuestos de metaloceno con grupos puente de ciclopentilo y cicloheptilo.

La **Tabla II** resume la densidad media y Mw para los homopolímeros y copolímeros producidos usando MET-A, MET-B, MET-C y MET-D. El polímero producido usando MET-A, inesperadamente, tenía valores tanto de Mw como de Mw/Mn que eran mayores que los de los polímeros producidos usando MET-B o MET-C. Además, la densidad de los copolímeros producidos usando MET-A fue mucho menor que la de los copolímeros producidos usando MET-B o MET-C, lo que indica una incorporación superior de comonómero con MET-A.

La **FIG. 2** ilustra los niveles inesperadamente bajos de ramificaciones de cadena larga (LCB) en los copolímeros producidos usando MET-A, por ejemplo menos de 0,001 LCB por 1000 átomos de carbono totales. Este contenido de LCB es menor que el de los copolímeros producidos usando MET-B o MET-C.

Tabla 1. Ejemplos 1-32

Metaloceno	Ejemplo	Soporte de activador (g)	1-hexeno (g)	Tiempo (min)	Rendimiento de polímero (g)	Actividad de metilceno (g/mmole/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Mw/1000 (g/mol)	Mw/Mn	η_{sp} (Pa-seg)	CY-a
MET-A	1	0,1359	0	30	139	566.000	0,02	0,7	0,9380	364	8,68	3,03E+05	4,84E-01
MET-A	2	0,1336	0	30	144	586.000	0,01	0,6	0,9381	366	3,80	2,64E+05	4,94E-01
MET-A	3	0,1308	0	30	138	562.000	0,02	0,6	0,9375	382	3,06	3,21E+05	4,90E-01
MET-A	4	0,1321	20	10	168	2.052.000	0,1	3,5	0,9133	233	3,16	4,73E+04	4,21E-01
MET-A	5	0,1304	20	9	121	1.642.000	0,1	3,0	0,9126	226	3,47	4,79E+04	4,46E-01
MET-A	6	0,1216	20	9	169	2.294.000	0,09	3,4	0,9127	228	3,17	4,46E+04	4,49E-01
MET-A	7	0,1271	20	9	165	2.240.000	0,1	3,8	0,9132	222	2,72	4,02E+04	4,47E-01
MET-B	8	0,1250	0	30	143	596.000	0	0,6	0,9388	350	2,55	3,21E+05	4,96E-01
MET-B	9	0,1355	0	28	153	683.000	0	0,7	0,9394	341	2,60	2,45E+05	4,91E-01
MET-B	10	0,1283	0	30	147	612.000	0	0,6	0,9391	347	2,61	2,90E+05	4,90E-01
MET-B	11	0,1423	20	10	150	1.875.000	0,1	2,7	0,9151	200	2,18	4,98E+04	4,37E-01
MET-B	12	0,1247	20	12	97	1.010.000	0,05	1,9	0,9161	234	2,33	8,66E+04	4,19E-01
MET-B	13	0,1291	20	11	112	1.272.000	0,08	2,4	0,9152	211	2,24	6,89E+04	4,22E-01
MET-C	14	0,1380	0	28	160	746.000	0,06	1,6	0,9408	260	3,20	1,18E+05	4,69E-01
MET-C	15	0,1342	0	28	152	709.000	0,06	1,6	0,9409	264	3,43	1,40E+05	4,62E-01
MET-C	16	0,1183	0	30	140	609.000	0,04	1,3	0,9400	281	3,54	1,51E+05	4,70E-01
MET-C	17	0,1591	20	15	152	1.323.000	0,2	5,2	0,9192	178	2,36	3,02E+04	4,07E-01

Metalloceno	Ejemplo	Soporte de activador (g)	1-hexeno (g)	Tiempo (min)	Rendimiento de polímero (g)	Actividad de metalloceno (g/mmol/h)	MI (g/10 min)	HLMl (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Mw/1000 (g/mol)	Mw/Mn	η_{sp} (Pa-seg)	CY-a
MET-C	18	0,1374	20	12	187	2.035.000	0,3	6,5	0,9181	163	2,24	2,17E+04	4,39E-01
MET-C	19	0,1335	20	10	114	1.489.000	0,2	4,8	0,9167	176	2,21	3,34E+04	4,24E-01
Metalloceno	Ejemplo	Soporte de activador (g)	1-hexeno (g)	Tiempo (min)	Rendimiento de polímero (g)	Actividad de metalloceno (g/mmol/h)	MI (g/10 min)	HLMl (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Mw/1000 (g/mol)	Mw/Mn	η_{sp} (Pa-seg)	CY-a
MET-D	20	0,1476	0	27	144	624.000	0	0,15	0,9353	475	3,01	2,24E+06	3,85E-01
MET-D	21	0,1267	0	27	138	598.000	0	0,14	0,9346	503	4,26	2,15E+06	4,40E-01
MET-D	22	0,1284	0	27	137	593.000	0	0,12	0,9344	462	3,67	2,24E+06	4,13E-01
MET-D	23	0,1265	20	23	122	620.000	0,02	0,9	0,9142	260	3,35	5,43E+05	2,86E-01
MET-D	24	0,1257	20	20	155	906.000	0,02	1,1	0,9152	242	2,66	6,33E+05	2,44E-01
MET-D	25	0,1271	20	17	188	1.293.000	0,03	1,6	0,9151	250	3,53	5,82E+05	2,21E-01
MET-D	26	0,1105	20	15	133	1.037.000	0,02	1,2	0,9133	265	3,11	6,11E+05	2,60E-01

Metalloceno	Ejemplo	Soporte de activador (g)	1-hexeno (g)	Tiempo (min)	Rendimiento de polímero (g)	Actividad de metalloceno (g/mmole/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Mw/1000 (g/mol)	Mw/Mn	η_{sp} (Pa·seg)	CY-a
MEI-E	27	0,132	0	33	139	609.000	0	0	0,9329	773	2,78	4,35E+06	8,28E-01
MEI-E	28	0,1393	0	33	142	622.000	0	0	0,9336	759	2,66	4,11E+06	7,93E-01
MEI-E	29	0,1366	0	33	143	627.000	0	0	0,9339	759	2,67	4,32E+06	8,04E-01
MEI-E	30	0,1318	20	20	97	701.000	0	0,1	0,9126	518	2,34	1,24E+06	7,08E-01
MEI-E	31	0,1300	20	28	152	785.000	0	0,2	0,9111	452	2,22	7,98E+05	6,61E-01
MEI-E	32	0,1342	20	28	153	790.000	0	0,2	0,9132	455	2,20	8,56E+05	6,44E-01

Tabla II. Comparación de densidad y peso molecular para MET-A, MET-B, MET-C y MET-D

Metaloceno	Tipo de polímero	Densidad media (g/cc)	Mw medio (g/mol)
MET-A	Homopolímero	0,9379	371.000
	Copolímero	0,9130	227.100
MET-B	Homopolímero	0,9391	345.700
	Copolímero	0,9155	215.000
MET-C	Homopolímero	0,9406	269.000
	Copolímero	0,9180	172.000
MET-D	Homopolímero	0,9348	480.000
	Copolímero	0,9145	255.000

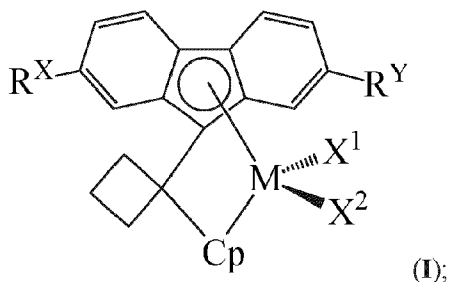
La invención se ha descrito más arriba con referencia a numerosos aspectos y realizaciones, y a ejemplos específicos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de olefina, comprendiendo el proceso:

5 poner en contacto una composición de catalizador con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de metaloceno, un activador, y un cocatalizador opcional,

10 en donde el compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en donde:

15 M es Ti, Zr o Hf;

Cp es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquilo y/o alqueno;

20 X¹ y X² son independientemente un ligando monoaniónico; y

R^X y R^Y son independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆;

25 en donde el activador comprende un soporte de activador, comprendiendo el soporte de activador un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde:

30 M es Zr o Hf;

Cp es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alqueno terminal de C₃ a C₈;

35 R^X y R^Y son independientemente H o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂; y

en donde opcionalmente X¹ y X² son independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador comprende un compuesto de organoaluminio, y en donde opcionalmente el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el activador comprende un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el cocatalizador opcional comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución o una combinación de los mismos.

7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el monómero de olefina comprende etileno, y el comonómero de olefina comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o una mezcla de los mismos.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina es un polímero de etileno, caracterizado

por:

una relación de Mw/Mn en un intervalo de 2 a 5;

5 un Mw en un intervalo de 100.000 a 500.000 g/mol;

un índice de fusión inferior a 5 g/10 min;

un HLMI inferior a 25 g/10 min;

10 una densidad en un intervalo de 0,89 a 0,96 g/cm³; o

menos de 0,002 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales;

15 o cualquier combinación de los mismos.

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de olefina es un copolímero de etileno/ α -olefina, caracterizado por:

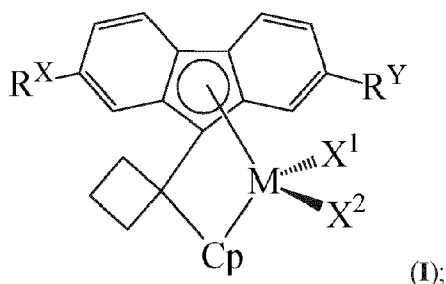
20 un Mw/Mn mayor que el de un copolímero de etileno/ α -olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización usando un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metalloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente;

25 un Mw mayor que el de un copolímero de etileno/ α -olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización usando un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metalloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente;

30 una densidad menor que la de un copolímero de etileno/ α -olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización usando un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metalloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente; o

menos LCB que el de un copolímero de etileno/ α -olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización usando un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metalloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente.

35 10. Una composición de catalizador que comprende un compuesto de metalloceno, un activador y un cocatalizador opcional, en donde el compuesto de metalloceno tiene la fórmula:



40 en donde:

M es Ti, Zr o Hf;

45 Cp es un grupo ciclopentadienilo con un sustituyente alquilo y/o alquénilo;

X¹ y X² son independientemente un ligando monoaniónico; y

50 R^X y R^Y son independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi de C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆;

en donde el activador comprende un soporte de activador, comprendiendo el soporte de activador un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones.

55 11. La composición de la reivindicación 10, en donde el cocatalizador opcional comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquier combinación de los mismos.

12. La composición de la reivindicación 10, en donde:

- 5 una actividad de catalizador de la composición de catalizador es superior a 350.000 gramos de homopolímero de etileno por milimol del compuesto de metaloceno por hora, en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, usando isobutano como diluyente, y a una temperatura de polimerización de 80 °C y una presión de reactor de 2,34MPa (340 psig); y
- 10 una actividad de catalizador de la composición de catalizador es superior a 1.500.000 gramos de etileno/1-hexeno por milimol del compuesto de metaloceno por hora, en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, usando isobutano como diluyente, y a una temperatura de polimerización de 80 °C y una presión de reactor de 2,34MPa (340 psig).

13. La composición de la reivindicación 10, en donde:

- 15 una actividad de catalizador de la composición de catalizador tiene una relación de actividad copolímero:homopolímero en un intervalo de 2,5:1 a 5:1;
- 20 una relación de actividad copolímero:homopolímero de la composición de catalizador es mayor que la de un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente; y
- una actividad de catalizador de copolímero de la composición de catalizador es mayor que la de un sistema de catalizador que contiene un compuesto de metaloceno con un grupo puente de cicloalquilo diferente.

FIG. 1

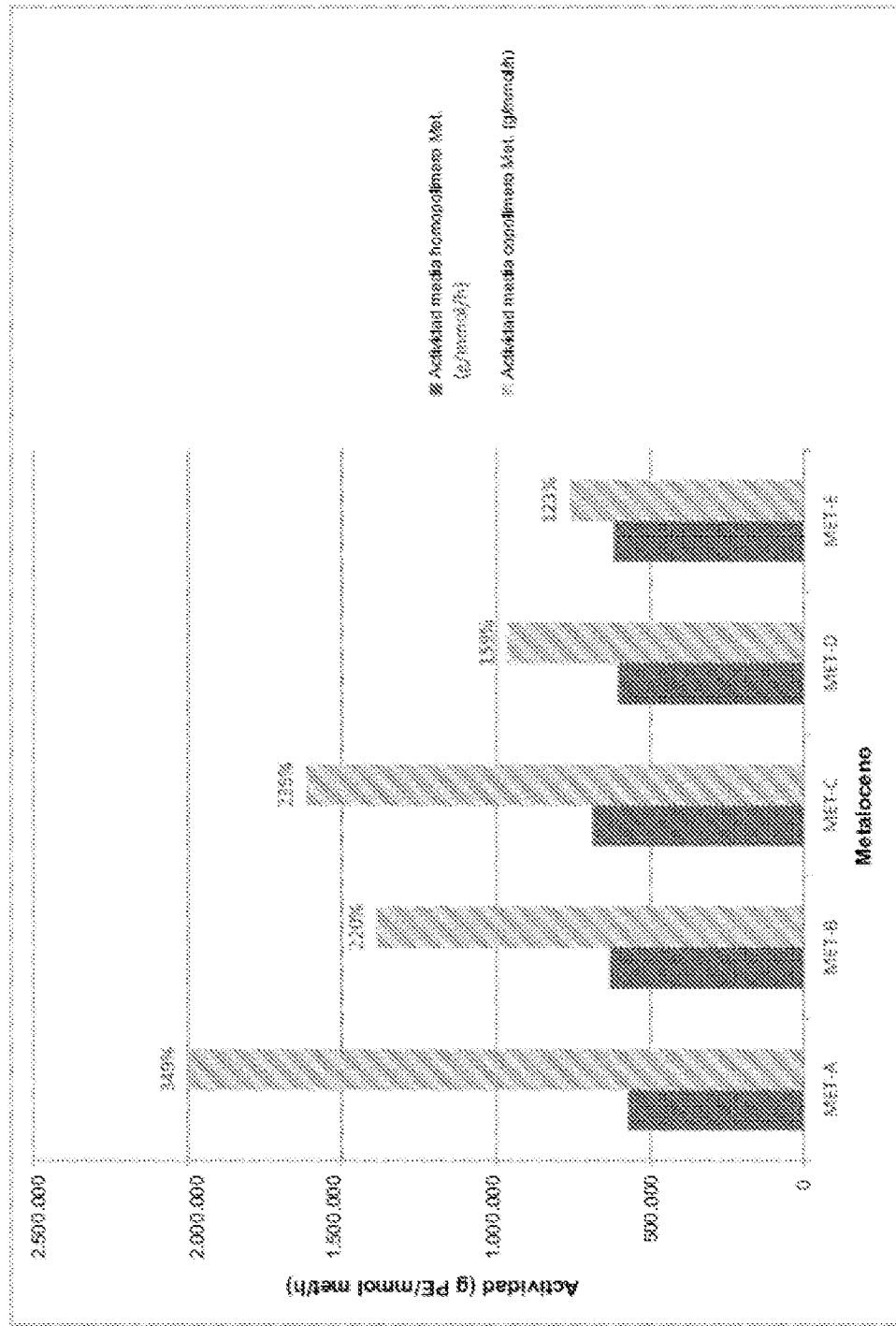


FIG. 2

