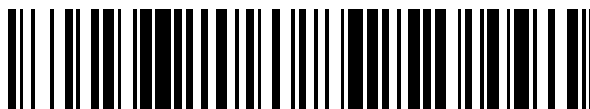


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 094**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2007 PCT/US2007/061519**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2007 WO07092753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2007 E 07717532 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 1984408**

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

30 Prioridad:

02.02.2006 US 345966

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

18.10.2017

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 638 094 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

Antecedentes de la invención

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

El polietileno (PE) producido por cualquier número de métodos contiene, por lo general, de pequeñas a moderadas cantidades de moléculas ramificadas de cadena larga. En algunos casos, se desean ramificaciones de cadena larga (LCB) para mejorar la estabilidad de la burbuja durante el soplado de películas o para mejorar la procesabilidad de las resinas preparadas con catalizadores metaloceno. Sin embargo, para muchos usos, la presencia de LCB se considera no deseada debido a la elasticidad aumentada que imparte típicamente a las resinas. Por lo tanto, la capacidad de controlar el nivel de LCB en el polietileno usando catalizadores basados en metaloceno es una meta deseable.

Un ejemplo de esta necesidad se observa en el uso de catalizadores *ansa*-metaloceno puenteados, que son catalizadores deseables para algunos fines, pero que pueden tender a producir polímero con niveles de LCB que son perjudiciales para el rendimiento de las películas. Por lo tanto, es una meta deseable encontrar composiciones catalíticas nuevas y métodos que permitan mejor control de los niveles de LCB dentro de un intervalo de especificación deseado.

La patente de EE.UU. 5.886.202 describe metalocenos de fluorenilo/indenilo puenteados que tienen sustituyentes en la posición 3 del indenilo y el uso de los mismos en la polimerización de olefinas.

Compendio de la invención

En el curso del análisis de los catalizadores de polimerización de olefinas basados en metaloceno, se descubrió que el contenido de ramificaciones de cadena larga (LCB) de las resinas de PE producidas con dichos catalizadores estaba relacionado con, entre otras cosas, el tipo de catalizador de metaloceno empleado, y también relacionado con el activador particular, que incluye el activador de óxido sólido o "soporte activador" particular que puede constituir un componente de la composición catalítica.

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

El objeto de estudio de la invención se expone en las reivindicaciones anexas.

Estas y otras características, aspectos, realizaciones y ventajas de la presente invención resultarán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1, ilustra las estructuras de metalocenos específicos usados en los ejemplos de la invención.

La Figura 2, ilustra las estructuras de metalocenos específicos usados en los ejemplos comparativos de la invención.

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

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

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

La Figura 6, proporciona un gráfico de viscosidad de cizalla cero frente a peso molecular, específicamente, $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para polímeros preparados según los ejemplos 1 a 11 de la invención.

La Figura 7, proporciona un gráfico de viscosidad de cizalla cero frente a peso molecular, específicamente, $\log(\eta)$ frente a $\log(M_w)$ para polímeros preparados según los ejemplos comparativos 14 a 16.

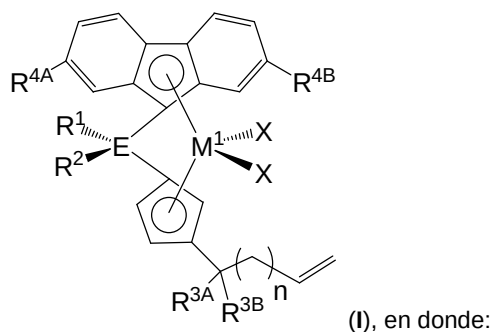
La Figura 8, proporciona cromatogramas de permeación de gel de comparación (GPCs) para el homopolímero de etileno de los ejemplos 1 a 11 de la invención (E1-E11) y los ejemplos comparativos 14 a 16 (E14-E16).

5 Descripción detallada de la invención

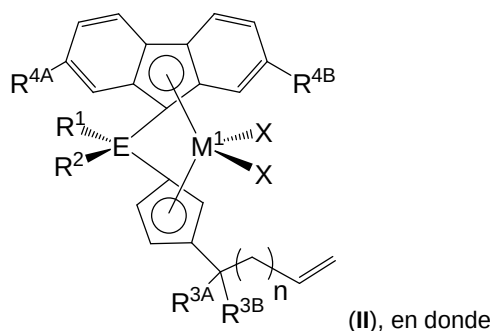
Composición catalítica y componentes

Los compuestos metalloceno

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



- 10 M^1 es circonio o hafnio;
 X es, independientemente, F, Cl, Br, o I;
 E es C o Si;
 R^1 y R^2 son independientemente un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono;
15 R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;
 n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y
 R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;
20 En otro aspecto más, el al menos un *ansa*-metalloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:

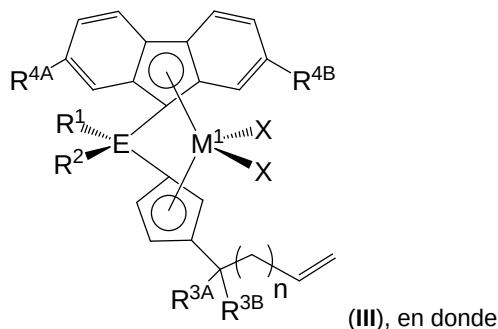


- M^1 es circonio o hafnio;
 X es F, Cl, Br, o I;
25 E es C;
 R^1 y R^2 son independientemente un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono;
 R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, alilo, bencilo, butilo, pentilo, hexilo, o trimetilsililo;

n es un número entero de 1 a 6, inclusive; y

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

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



M^1 es circonio o hafnio;

X es Cl, Br, o I;

E es C;

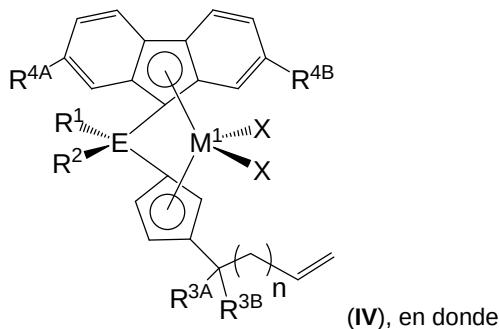
R^1 y R^2 son independientemente fenilo;

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

n es 1 o 2; y

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

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



M^1 es circonio o hafnio;

X es, independientemente, H, BH_4 , metilo, fenilo, bencilo, neopentilo, trimetilsililmetilo, CH_2CMe_2Ph ; CH_2SiMe_2Ph ; $CH_2CMe_2CH_2Ph$; o $CH_2SiMe_2CH_2Ph$;

E es C;

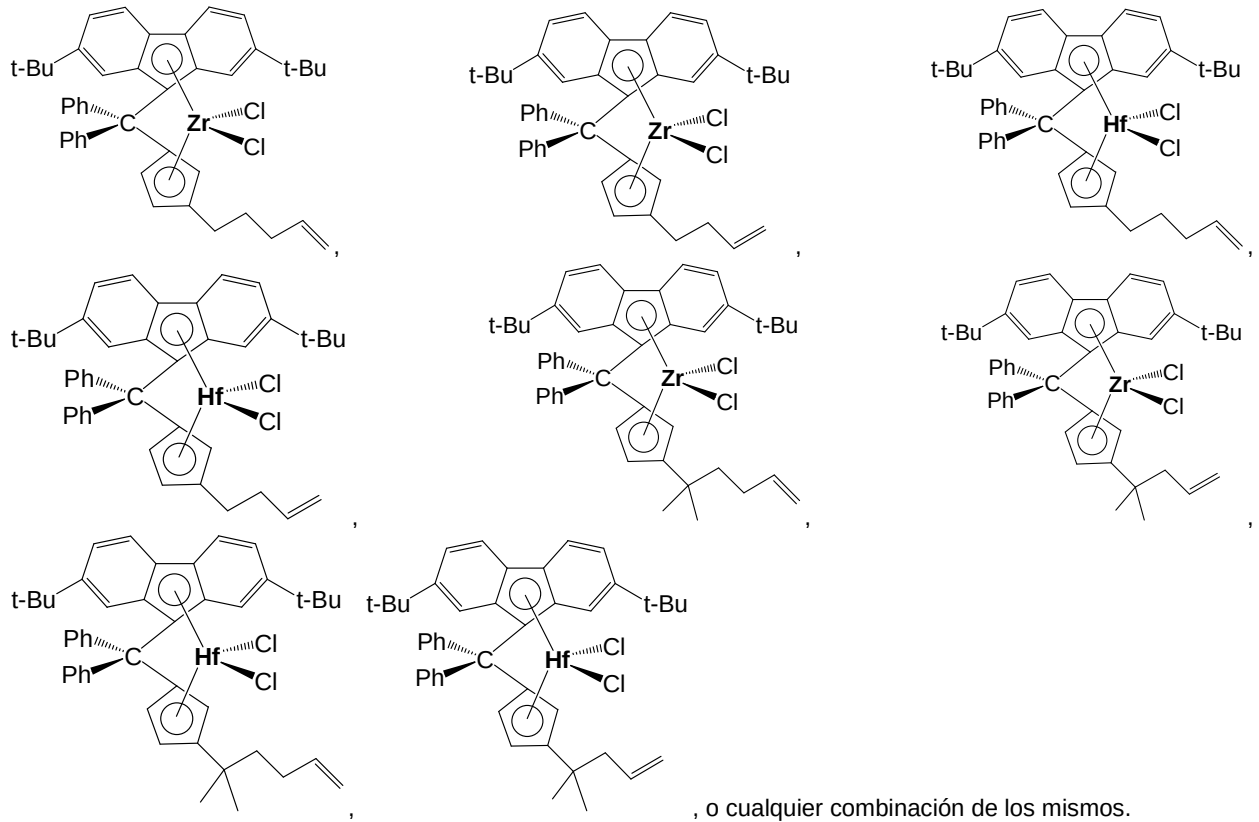
R^1 y R^2 son independientemente un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono;

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

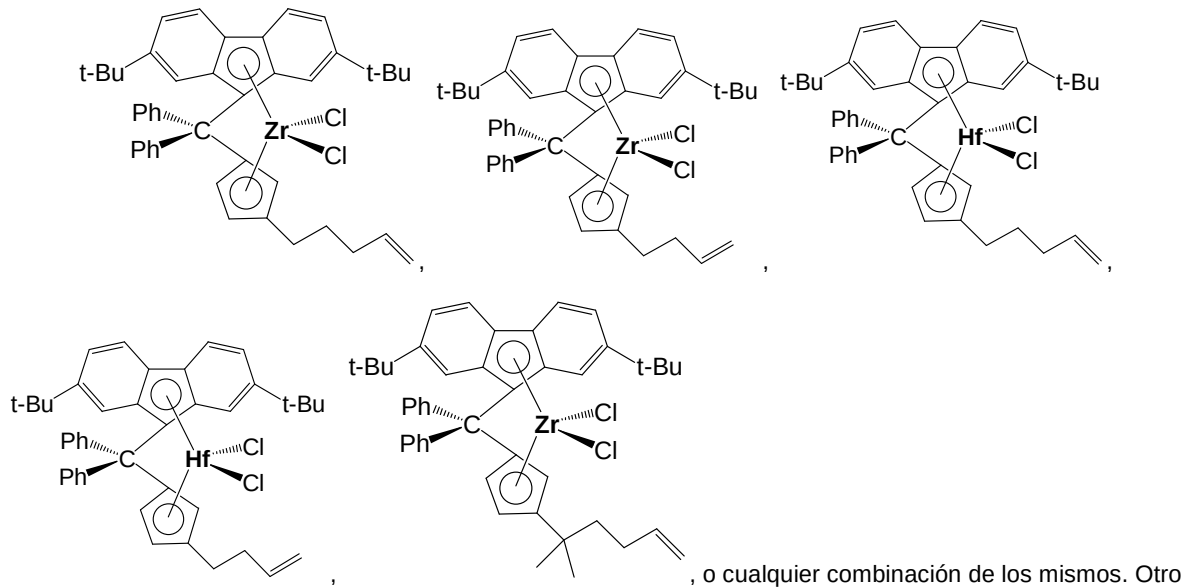
n es un número entero de 0 a 10, inclusive; y

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

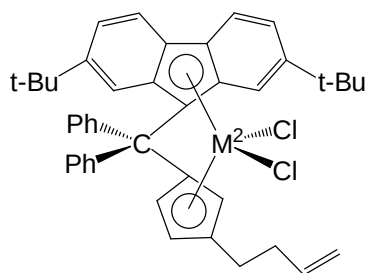
En un aspecto adicional, el al menos un *ansa*-metaloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:



En otro aspecto más, el al menos un *ansa*-metaloceno de esta invención puede comprender, o se puede seleccionar a partir de



aspecto adicional de la presente invención proporciona un compuesto metaloceno que tiene la fórmula



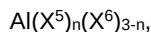
, en donde M^2 es Zr o Hf.

Se han descrito numerosos procedimientos para preparar compuestos metaloceno que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. n^{os} 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.578, 5.705.579, 6.187.880, y 6.509.427 describen dichos métodos. Otros procedimientos para preparar compuestos metaloceno que se pueden emplear en esta invención se han indicado en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A.* **2001**, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, **1986**, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 87-112; Jung, M., Tesis Doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1997; Piefer, B., Tesis Doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1995; y Zenk, R., Tesis Doctoral, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1994. Los siguientes tratados también describen dichos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; Nueva York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; Nueva York, 1986.

El compuesto de organoaluminio

También se describe una composición catalítica que comprende al menos un compuesto según la invención, al menos un soporte activador de óxido sólido, y opcionalmente al menos un compuesto de organoaluminio. Así, la designación del al menos un compuesto de organoaluminio como opcional pretende reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando no sea necesario impartir actividad catalítica a la composición que comprende el producto de contacto, tal como lo entiende un experto en la técnica, como se describe en la presente memoria.

Los compuestos de organoaluminio que se pueden usar en esta invención incluyen, compuestos con la fórmula:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^5) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de restos (X^5) incluyen, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, heptilo, y octilo. En otro aspecto, los ejemplos de restos (X^5) incluyen metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, isohexilo, heptilo, y octilo. En otro aspecto, (X^6) se puede seleccionar independientemente de fluoruro, cloruro, bromuro, metóxido, etóxido, o hidruro. En otro aspecto más, (X^6) puede ser cloruro.

En la fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no se limita a ser un número entero, por lo tanto esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro, y otros compuestos de grupo de organoaluminio.

Por lo general, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que se pueden usar en esta invención incluyen compuestos de trialquilaluminio, compuestos de dialquilaluminio haluro, compuestos de dialquilaluminio alcóxido, compuestos de dialquilaluminio hidruro, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos de organoaluminio que son útiles en esta invención incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. Si no se especifica el isómero alquilo particular, el compuesto pretende abarcar todos los isómeros que se pueden producir a partir de un particular grupo alquilo específico. Así, en otro aspecto, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que se pueden usar en esta invención incluyen, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

También se describe precontactar el *ansa*-metaloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontractada, antes del contacto de esta mezcla precontractada con el soporte activador de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, típicamente, a través no necesariamente de, una parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla precontractada y otra parte del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontractada se pone en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, el compuesto de

organoaluminio en su totalidad se puede usar para preparar el catalizador, ya sea en la etapa de precontacto o en la de postcontacto. De manera alternativa, todos los componentes de catalizador se pueden poner en contacto en una única etapa.

Además, se puede usar más de un compuesto de organoaluminio, ya sea en la etapa de precontacto o en la de postcontacto, o en cualquier procedimiento en el que los componentes del catalizador se ponen en contacto. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en varias etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada en ambas mezclas precontactada y postcontactada, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen independientemente de si se usa un único compuesto de organoaluminio, o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, los compuestos de organoaluminio típicos usados en esta invención incluyen trietilaluminio (TEA), tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

El activador

También se describe una composición catalítica que comprende al menos un compuesto *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado como se describe en la presente memoria; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador. En otro aspecto, el al menos un activador puede ser un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones; un mineral estratificado; un soporte activador que tiene iones intercambiables; un compuesto de organoaluminóxano; un compuesto de organoboro; un compuesto de organoborato; o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores, cada uno de los cuales se proporciona en la presente memoria.

Soportes activadores de óxido sólido químicamente tratados

También se describen composiciones catalíticas que comprenden un soporte activador ácido, el cual puede comprender un óxido sólido químicamente tratado, y que se usa típicamente en combinación con un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el soporte activador comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones; en donde el óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de cinc, heteropolíwolfratos, titanía, circonía, magnesita, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos o cualquier mezcla o combinación de los mismos; y en donde el anión aceptor de electrones puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o insustituido, arenosulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido, o cualquier combinación de los mismos.

El soporte activador incluye el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión aceptor de electrones. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. El óxido sólido se puede calcinar opcionalmente antes de contactar la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto también se puede calcinar, o bien durante o después de que el compuesto de óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. En este aspecto, el compuesto de óxido sólido se puede o no calcinar. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente de anión aceptor de electrones.

El soporte activador presenta una actividad mejorada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido sin tratar. El soporte activador también funciona como un activador catalítico en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido tratado. Aunque no se pretende estar limitados por la teoría, se cree que el soporte activador puede funcionar como un compuesto soporte de óxido sólido con una función adicional ionizante, polarizante o, debilitante de enlace denominada colectivamente función de "activación", debilitando el enlace metal-ligando entre un ligando aniónico y el metal en el metaloceno. Así, el soporte activador se considera que presenta una función de "activación", independientemente de si éste ioniza el metaloceno, abstrae un ligando aniónico para formar un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente se coordina a un ligando aniónico cuando se pone en contacto con el soporte activador, o cualquier otro mecanismo por el cual pudiera tener lugar la función adicional ionizante, polarizante o, debilitante de enlace. En la preparación de la composición catalítica basada en metaloceno, el soporte activador se usa típicamente junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, incluyendo al menos un compuesto de organoaluminio, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya este ligando.

El soporte activador 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 al menos otro ion metálico. Así, el óxido sólido abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" tales como sílice-alúmina o sílice-circonía o sílice-titanía, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido de metal mixto tales como sílice-alúmina, con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, se pueden preparar por cogelificación, impregnación o deposición química.

El soporte activador además puede comprender un metal o ion metálico tal como cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de soportes activadores que además comprenden un metal o ion metálico incluyen alúmina clorurada impregnada con cinc, alúmina fluorurada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorurada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorurada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, o cualquier combinación de las mismas.

El soporte activador puede comprender un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que presenta un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador. Aunque no se pretende estar limitados por las siguientes afirmaciones, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Así, el soporte activador presenta una acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido no tratado. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido químicamente tratados y no tratados es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas con ácido.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11^{va} 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). Usualmente, el óxido inorgánico comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

Los ejemplos de materiales o compuestos de óxido sólido adecuados que se pueden usar en el óxido sólido químicamente tratado incluyen 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 , que incluyen óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador de la presente invención incluyen óxidos mixtos de cualquier combinación de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Zn, Zr. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el soporte activador de la presente invención también incluyen sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, muchos minerales de arcilla, arcillas pilareadas, alúmina-titania, alúmina-circonia, y aluminofosfato.

El material de óxido sólido se puede tratar químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido se trata químicamente de forma opcional con al menos otro ion metálico, que puede ser igual o diferente de cualquier elemento metálico que constituya el material de óxido sólido, a continuación se calcina para formar un óxido sólido químicamente tratado que contiene metal o se impregna con metal. De manera alternativa, un material de óxido sólido y una fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y calcinan simultáneamente. El método por el cual el óxido se pone en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, incluye gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro. Típicamente, después de cualquier método de puesta en contacto, se calcina la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones, y opcionalmente el ion metálico.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido después del tratamiento. El componente aceptor de electrones es típicamente un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o insustituido, arenosulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido, incluyendo cualesquiera mezclas y combinaciones de los mismos. Asimismo, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones también se pueden emplear en la presente invención. El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido sulfatado, y en otro aspecto, el óxido químicamente tratado comprende alúmina sulfatada.

Los términos alcanosulfonato y alquilsulfato se refieren a aniones que tienen la fórmula general $[\text{R}^{\text{B}}\text{SO}_2\text{O}]^-$ y $[(\text{R}^{\text{B}}\text{O})\text{SO}_2\text{O}]^-$, respectivamente, en donde R^{B} es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono, que es opcionalmente substituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF_3 , Ph, sililo, mesitilo, o OPh. Por lo tanto, el alcanosulfonato y el alquilsulfato pueden ser referidos como que son substituidos o insustituidos. En un aspecto, el grupo alquilo del alcanosulfonato o alquilsulfato puede tener hasta 12 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo alquilo del alcanosulfonato o alquilsulfato puede tener hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. En otro aspecto más, los ejemplos de alcanosulfonatos incluyen, metanosulfonato, etanosulfonato, 1-propanosulfonato, 2-propanosulfonato, 3-metilbutanosulfonato, trifluorometanosulfonato, triclorometanosulfonato, clorometanosulfonato, 1-hidroxietanosulfonato, 2-hidroxi-2-propanosulfonato, y 1-metoxi-2-propanosulfonato. En otro aspecto más, los ejemplos de alquilsulfatos incluyen metilsulfato, etilsulfato, 1-propilsulfato, 2-propilsulfato, 3-metilbutilsulfato, trifluorometanosulfato, triclorometilsulfato, clorometilsulfato, 1-hidroxietilsulfato, 2-hidroxi-2-propilsulfato, y 1-metoxi-2-propilsulfato.

El término arenosulfonato se refiere a aniones que tienen la fórmula general $[\text{Ar}^{\text{A}}\text{SO}_2\text{O}]^-$, en donde Ar^{A} es un grupo arilo que tiene hasta 14 átomos de carbono, que es opcionalmente substituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBu, OCF_3 , Ph, OPh, o R^{C} , en donde R^{C} es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono. Por lo tanto, el arenosulfonato puede ser referido como un arenosulfonato sustituido o insustituido. Debido a que el grupo arilo Ar^{A} puede ser substituido con una cadena lateral de alquilo, R^{C} , que incluye una cadena lateral de alquilo larga, el término arenosulfonato pretende incluir los detergentes. El grupo arilo del arenosulfonato puede tener hasta 10 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo arilo del arenosulfonato puede tener 6 átomos de carbono. En otro aspecto más, los ejemplos de arenosulfonatos incluyen bencenosulfonato, naftalensulfonato, *p*-toluensulfonato, *m*-toluensulfonato, 3,5-xilenosulfonato, trifluorometoxibencenosulfonato, triclorometoxi-bencenosulfonato, trifluoro-metilbencenosulfonato, triclorometilbencenosulfonato, fluorobencenosulfonato, clorobencenosulfonato, 1-hidroxietanobencenosulfonato, y 3-fluoro-4-metoxibencenosulfonato.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que posibilite que la sal se revierta o descomponga de nuevo en ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la usencia de reactividad adversa del catión, los efectos de apareamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen amonio, trialkilamonio, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, H^+ , y $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$.

Además, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del soporte activador a la concentración deseada. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido de manera simultánea o individual, y en cualquier orden que permita la acidez del soporte activador deseada. Por ejemplo, se pueden emplear dos o más compuestos fuente de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas. Por lo tanto, un ejemplo de dicho procedimiento mediante el cual se puede preparar un soporte activador es como sigue. Un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, se ponen en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla, luego esta primera mezcla se calcina, y la primera mezcla calcinada después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de calcinación de dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho procedimiento, el primer y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

El soporte activador de óxido sólido se puede producir mediante un procedimiento que comprende:

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos una compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y

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

El soporte activador de óxido sólido se puede producir mediante un procedimiento que comprende:

1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y

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

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

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido. Por lo tanto, el soporte activador de óxido sólido es a veces referido simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

Producir o formar el soporte activador de óxido sólido puede ser mediante la puesta en contacto de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en donde el al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de anión aceptor de electrones, y en donde hay una sustancial ausencia de aluminosilanos y organoboratos.

Una vez que el óxido sólido haya sido tratado y secado, se puede proceder a su posterior calcinación. La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se lleva a cabo en una atmósfera ambiente o inerte, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de 200°C a 900°C, y durante un período de tiempo de 1 minuto a 100 horas. En otro aspecto, la calcinación se realiza a una temperatura de 300°C a 800°C y en otro aspecto, la calcinación se realiza a una temperatura de 400°C a 700°C. En otro aspecto más, la calcinación se realiza en un período de tiempo de 1 hora a 50 horas, y en otro aspecto la calcinación se realiza en un período de tiempo, de 3 horas a 20 horas. En otro aspecto más, la calcinación se puede llevar a cabo en un período de tiempo de 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C.

Además, se puede usar cualquier tipo de ambiente adecuado durante la calcinación. Por lo general, la calcinación se realiza en una atmósfera oxidante, tal como aire. De manera alternativa, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

5 El componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido químicamente tratado puede tener un volumen de poros mayor que 0,1 cm³/g. El componente de óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que 0,5 cm³/g, y mayor que 1,0 cm³/g. El componente de óxido sólido puede tener una superficie específica de 100 a 1.000 m²/g. El componente de óxido sólido puede tener una superficie específica de 200 a 800 m²/g, y en otro aspecto más, de 250 to 600 m²/g.

10 El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ion haluro o de ion sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente se trata con al menos un ion metálico, después se calcina para proporcionar el soporte activador en forma de un sólido en partículas. El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato, denominada agente sulfatante, una fuente de ion cloruro denominada agente clorurante, una fuente de ion fluoruro denominada agente fluorurante, o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes activadores ácidos útiles incluyen alúmina bromurada, alúmina clorurada, alúmina fluorurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromurada, sílice-circonia clorurada, sílice-circonia fluorurada, sílice-circonia sulfatada, cinc-alúmina clorurada, sílice-alúmina tratada con trifato, una arcilla pilareada, tal como una montmorillonita pilareada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los soportes activadores se pueden tratar opcionalmente con al menos otro ion metálico, típicamente procedente de una sal o compuesto metálico, en donde el ion metálico puede ser igual o diferente de cualquier metal que forme el material de óxido sólido.

25 El soporte activador de óxido tratado puede comprender un óxido sólido fluorurado en forma de un sólido en partículas, por lo tanto se añade una fuente de ion fluoruro al óxido mediante el tratamiento con una agente fluorurante. El ion fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorurantes adecuados incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆), ácido tetrafluorobórico (HBF₄), hexafluorotitanato de amonio ((NH₄)₂TiF₆), hexafluorocirconato de amonio (NH₄)₂ZrF₆, análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se puede usar bifluoruro de amonio NH₄HF₂ como el agente fluorurante, debido a su facilidad de uso y rápida disponibilidad.

35 El óxido sólido se puede tratar con un agente fluorurante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente fluorurante capaz de poner en contacto completamente el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorurantes descritos anteriormente, pueden usarse agentes fluorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorurantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. También se puede usar fluoruro de hidrógeno gaseoso o flúor propiamente dicho con el óxido sólido que es fluorurado durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorurante puede ser vaporizar un agente fluorurante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

45 De forma similar, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender un óxido sólido clorurado en forma de un sólido en partículas, por lo tanto se añade una fuente de ion cloruro al óxido mediante el tratamiento con un agente clorurante. El ion cloruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorurante durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente clorurante capaz de servir como una fuente de cloruro y poner en contacto totalmente el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, se pueden usar agentes clorurantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorurantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro propiamente dicho también puede usarse con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorurante es vaporizar un agente clorurante en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

55 Cuando el soporte activador comprende un óxido sólido químicamente tratado que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, el anión aceptor de electrones se puede añadir típicamente al óxido sólido en una cantidad mayor que 1% en peso del óxido sólido. El anión aceptor de electrones se puede añadir al óxido sólido en una cantidad mayor que 2% en peso del óxido sólido, mayor que 3% en peso del óxido sólido, mayor que 5% en peso del óxido sólido, o mayor que 7% en peso del óxido sólido.

La cantidad de ion aceptor de electrones, por ejemplo, ion fluoruro o cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido es por lo general de 2 a 50% en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. La cantidad de ion aceptor de electrones, por ejemplo, ion fluoruro o cloruro,

presente antes de calcinar el óxido sólido es de 3 a 25% en peso, y de 4 a 20% en peso. Cuando se usa ion haluro como el anión aceptor de electrones, se usa en una cantidad suficiente para depositar, después de calcinar, de 0,1% a 50% en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido. En otro aspecto, se usa haluro en una cantidad suficiente para depositar, después de calcinar, de 0,5% a 40% en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido, o de 1% a 30% en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido. Si se añade el ion fluoruro o cloruro durante la calcinación, tal como cuando se calcina en presencia de CCl_4 , típicamente no hay, o sólo hay concentraciones traza, de ion fluoruro o cloruro en el óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado se puede secar mediante cualquier método conocido en la técnica que incluye filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, 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 un volumen de poros mayor que $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen de poros puede ser mayor que $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, y el volumen de poros puede ser mayor que $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, la sílice-alúmina puede tener una superficie específica mayor que $100 \text{ m}^2/\text{g}$. La superficie específica puede ser mayor que $250 \text{ m}^2/\text{g}$, y la superficie específica puede ser mayor que $350 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo general, la sílice-alúmina de esta invención tiene un contenido en alúmina de 5 a 95%: El contenido en alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 5 a 50%, y el contenido en alúmina de la sílice-alúmina puede ser de 8% a 30% en peso de alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata posteriormente con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprenda un metal. El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. La alúmina sulfatada se puede formar mediante un procedimiento en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato que incluye, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio, sulfato de cinc, sulfato de aluminio, sulfato de níquel o sulfato de cobre. Este procedimiento se puede realizar formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, al que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir los alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es por lo general de 1% a 50% en peso, de 2% a 30 % en peso, de 5% a 25% en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar mediante cualquier método conocido en la técnica que incluye filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación de forma inmediata.

Además de ser tratado con un componente aceptor de electrones tal como ion haluro o sulfato, el óxido sólido inorgánico se puede tratar opcionalmente con una fuente metálica, que incluye sales metálicas o compuestos que contienen metal. Estos compuestos se pueden añadir a, o impregnarse sobre, el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente convertirse en el metal soportado después de la calcinación. En consecuencia, el óxido sólido inorgánico puede comprender además un metal seleccionado de cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, wolframio, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el cinc se puede usar para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar actividad catalítica mejorada a un bajo coste. El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que, el óxido sólido es tratado con el anión aceptor de electrones.

Además, se puede usar cualquier método de impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el que el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o un compuesto que contiene metal, incluye gelificación, cogelificación, e impregnación de un compuesto sobre otro. Después de cualquier método de contacto, típicamente se calcina la mezcla contactada de compuesto sólido, el anión aceptor de electrones, y el ion metálico. De manera alternativa, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan de forma simultánea.

El compuesto *ansa*-metaloceno se puede poner en contacto con un monómero de olefina y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el soporte activador ácido. Una vez que la mezcla precontractada de metaloceno, monómero, y componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, que incluye un cocatalizador de organoaluminio, se pone en contacto con el soporte activador ácido, la composición que comprende además el soporte activador ácido se denomina la mezcla "postcontactada". La mezcla postcontactada se puede dejar que continúe en contacto durante un segundo período de tiempo antes de cargarse al reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

Se han presentado diversos procedimientos para preparar soportes activadores de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las patentes de EE.UU. nºs 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, y 6.548.441.

Soportes activadores que tienen iones intercambiables y soportes activadores de mineral estratificado

- El soporte activador usado para preparar las composiciones catalíticas puede comprender un soporte activador que tiene iones intercambiables, que incluye compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, ya sea con estructuras estratificadas o no estratificadas, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicatos estratificados que tienen iones intercambiables, tal como arcillas pilareadas, pueden usarse como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador que tiene iones intercambiables, éste se puede tratar opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tal como los descritos en la presente memoria, aunque típicamente un soporte activador que tiene iones intercambiables no se trate con un anión aceptor de electrones.
- El soporte activador puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de minerales de arcilla típicos incluyen aluminosilicatos estratificados que intercambian iones tales como arcillas pilareadas. Aunque se usa el término "soporte", no se pretende que se considere como un componente inerte de la composición catalítica, sino que más bien se considerará como una parte activa de la composición catalítica, debido a su estrecha asociación con el *ansa*-metaloceno y el componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, tal como un organoaluminio. Aunque no se pretende estar limitados por la teoría, se cree que el soporte activador que tiene iones intercambiables sirve como reactante insoluble que reacciona con el *ansa*-metaloceno y los componentes de organoaluminio para formar una composición catalítica usada para producir polímero.
- Los materiales de arcilla abarcan materiales ya sea en su estado natural o que han sido tratados con diversos iones mediante humectación, intercambio de iones, o pilareado. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que han intercambiado iones con grandes cationes, incluyendo cationes complejos de metal con carga alta polinucleares. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta invención también abarcan arcillas que han sufrido intercambio de iones con sales sencillas, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al (III), Fe (II), Fe (III) y Zn (II) con ligandos tales como de haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.
- El soporte activador de arcilla comprende arcillas pilareadas. La expresión arcillas pilareadas se usa para referirse a materiales de arcilla que han intercambiado iones con grandes cationes complejos de metal con carga alta típicamente polinucleares. Los ejemplos de dichos iones incluyen iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. Por lo tanto, el término pilarear se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes de carga alta, tal como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan posteriormente dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido de metal, soportando eficazmente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. Así, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura de red expandida y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material de pilarización y del material de arcilla original usado. Ejemplos de pilarización y arcillas pilareadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) capítulo 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); patente de EE.UU. n° 4.452.910; patente de EE.UU. n° 5.376.611; y patente de EE.UU. n° 4.060.480.
- El procedimiento de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilareada que pueda potenciar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla apropiados para la pilarización incluyen: alofanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas que incluyen, pero no se limitan a, sepiolitas, atapulgitas y paligorsquitas; una arcilla de serpentina; ilita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. El soporte activador de arcilla pilareada puede comprender bentonita o montmorillonita, señalando que el principal componente de la bentonita es la montmorillonita.
- La arcilla pilareada se puede pretratar. Por ejemplo, en una realización, una bentonita pilareada se pretrató mediante secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, de forma típica nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser introducida en el reactor de polimerización. Este ejemplo de un pretratamiento no es limitativo, debido a que las etapas de precalentamiento como estas se pueden llevar a cabo a muchas otras temperaturas y períodos de tiempo, incluyendo una combinación de temperatura y períodos de tiempo, todos los cuales están abarcados.
- Los soportes activadores que tienen iones intercambiables tales como las arcillas pilareadas usadas para preparar las composiciones catalíticas se pueden combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, zeolitas, óxidos inorgánicos y óxidos inorgánicos fosfatados. Los materiales de soporte típicos que se pueden usar a este respecto incluyen sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesita, boria, alúmina fluorada, alúmina sililada, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de cinc, sílice fosfatada, alúmina fosfatada, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, alúmina fluorurada/sililada, y cualquier combinación o mezcla de las mismas.

La cantidad de compuesto *ansa*-metaloceno en relación al soporte activador que tiene iones intercambiables usada para preparar la composición catalítica es típicamente de 0,1% en peso a 15% en peso de complejo *ansa*-metaloceno, basado en peso del componente de soporte activador (no basado en la mezcla final de metaloceno y arcilla). También se encontró que un porcentaje de 1% en peso a 10% en peso de *ansa*-metaloceno es adecuado para proporcionar un catalizador que funcione a niveles de actividad deseados.

La mezcla de *ansa*-metaloceno y soporte activador de arcilla se puede poner en contacto y mezclar durante cualquier período de tiempo para posibilitar un contacto completo entre el *ansa*-metaloceno y soporte activador. Se puede lograr suficiente deposición del componente de metaloceno sobre la arcilla sin calentar una mezcla de arcilla y el complejo metaloceno. Por ejemplo, el compuesto *ansa*-metaloceno y el material de arcilla se mezclan simplemente desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta 93,3°C (200°F) con el fin de lograr la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el soporte activador de arcilla. El compuesto *ansa*-metaloceno y el material de arcilla se pueden mezclar a una temperatura de 37,8°C a 82,2°C (100°F a 180°F) con el fin de lograr la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el soporte activador de arcilla.

También se describen composiciones catalíticas que comprenden un soporte activador ácido, el cual puede comprender un mineral estratificado. La expresión "mineral estratificado" se usa en la presente memoria para describir materiales tales como minerales de arcilla, arcillas pilareadas, arcillas con iones intercambiables, arcillas exfoliadas, arcillas exfoliadas gelificadas en otra matriz de óxido, minerales estratificados mezclados o diluidos con otros materiales, o cualquier combinación de los mismos. Cuando el soporte activador ácido comprende un mineral estratificado, se puede tratar opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones como los descritos en la presente memoria, aunque típicamente el mineral estratificado no sea tratado con un anión aceptor de electrones. Por ejemplo, al menos un mineral de arcilla se puede usar como el soporte activador.

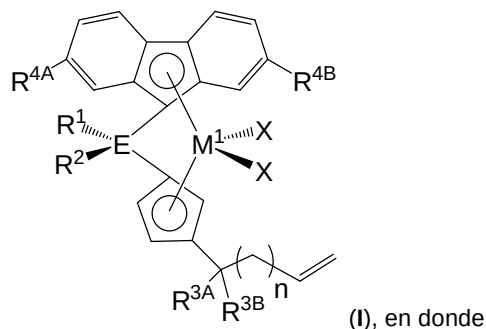
Los minerales de arcilla incluyen por lo general un gran grupo de minerales estratificados similares a láminas y en partículas finas cristalinas que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias y que constituyen una clase de minerales de silicato y aluminosilicato hidratados con estructuras similares a láminas y superficies específicas muy altas. Esta expresión también se usa para describir silicatos de magnesio hidratados con una estructura de filosilicato. Los ejemplos de minerales de arcilla que se pueden usar en esta invención incluyen alofanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas que incluyen sepiolitas, atapulgitas y paligorsquitas; una arcilla de serpentina; ilita; laponita; saponita; y cualquier combinación de las mismas. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen a los grupos de arcilla de caolinita, montmorillonita, o ilita. Las arcillas pilareadas también se pueden usar como el soporte activador de esta invención, como se describe en la presente memoria. Las arcillas pilareadas comprenden minerales de arcilla, típicamente del grupo de esmectita y otros filosilicatos además de sepiolitas y paligorsquitas, que han intercambiado iones con grandes cationes complejos de metal con carga alta polinucleares.

Cuando se usan minerales estratificados como soportes activadores o activadores de metaloceno, los minerales estratificados se calcinan típicamente antes de su uso como activadores. Las temperaturas de calcinación típicas pueden variar de 100°C a 700°C, de 150°C a 500°C, o de 200°C a 400°C.

Ejemplos no limitativos de la composición catalítica

Los ejemplos de la composición catalítica incluyen los siguientes. La composición catalítica puede comprender, o la composición catalítica puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un soporte activador, en donde:

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



M¹ es circonio o hafnio;

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

E es C;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono;

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

5 n es un número entero de 0 a 10; y

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

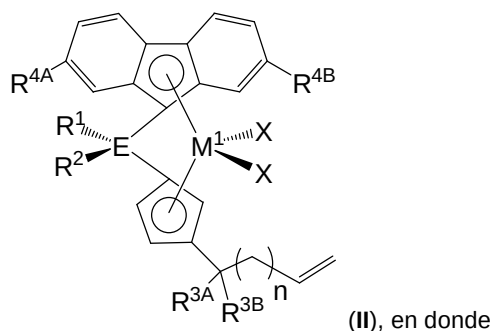
10 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier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

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

15 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de cinc, heteropoliwolfratos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato sustituido o insustituido, arenosulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido, o cualquier combinación de los mismos.

20 El al menos un *ansa*-metaloceno puede comprender también, o se puede seleccionar a partir de, un compuesto que tiene la fórmula:



M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono;

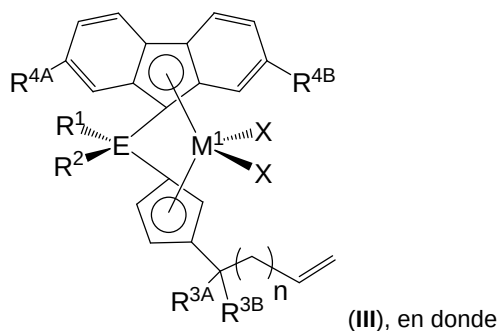
R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, alilo, bencilo, butilo, pentilo, hexilo, o trimetilsililo;

30 n es un número entero de 1 a 6, inclusive; y

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

El al menos un *ansa*-metaloceno puede comprender también, o se puede seleccionar a partir de, un compuesto que tiene la fórmula:

35



M¹ es circonio o hafnio;

X es Cl, Br, o I;

E es C;

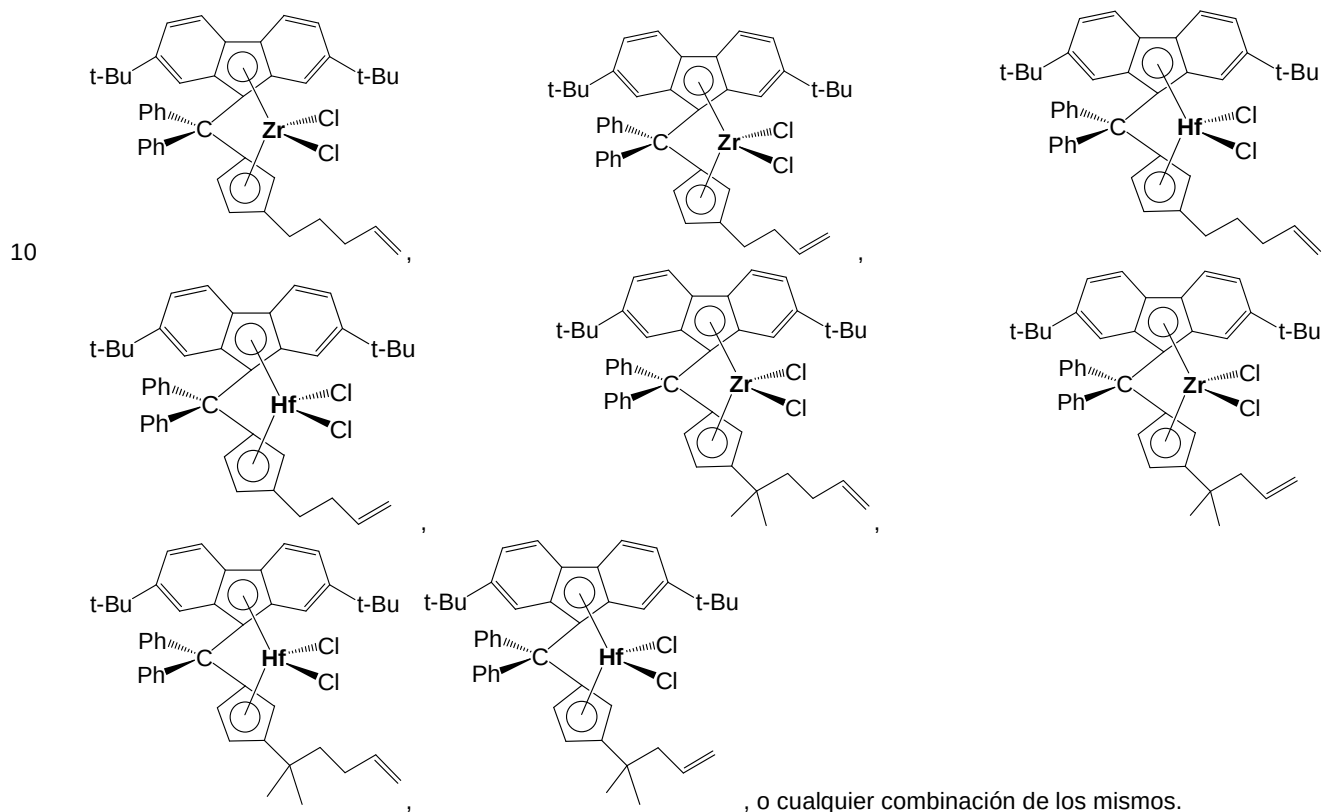
5 R¹ y R² son independientemente fenilo;

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

n es 1 ó 2; y

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

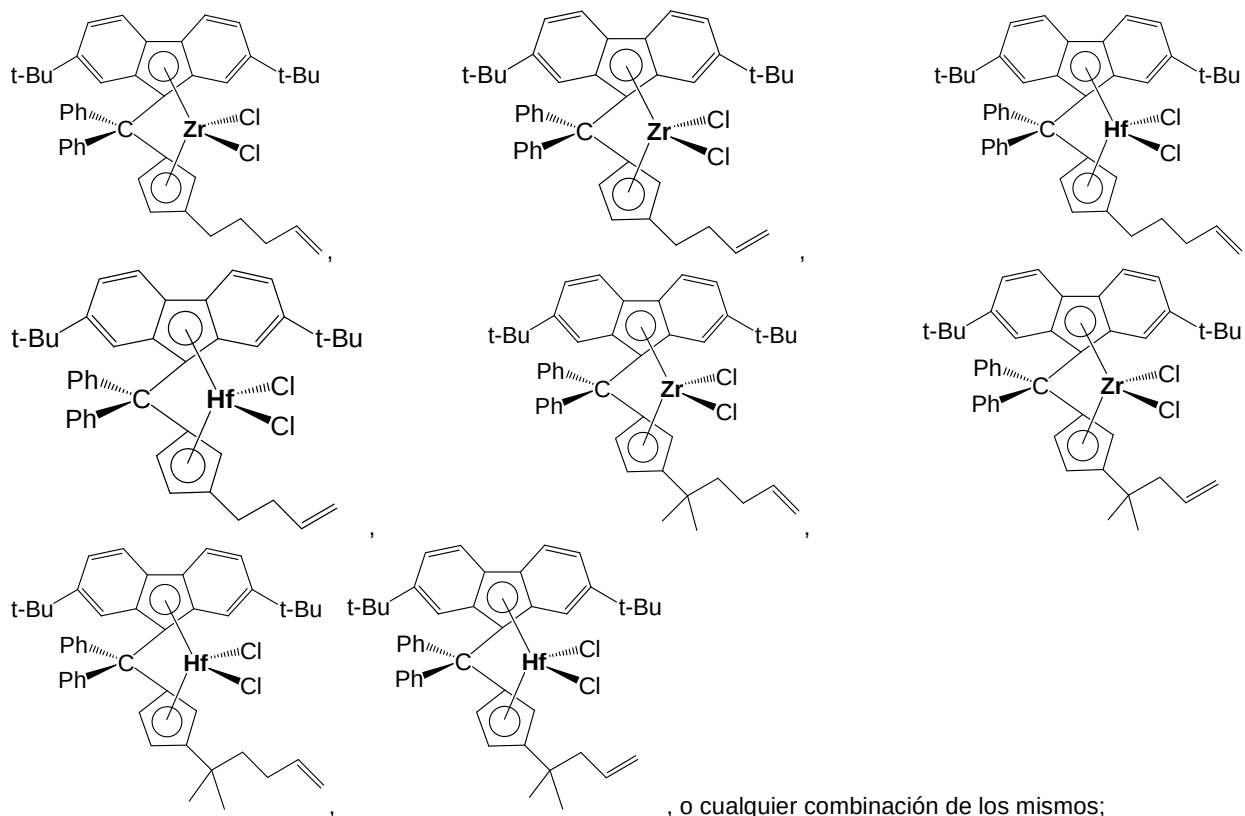
El al menos un *ansa*-metalloceno puede comprender también, o se puede seleccionar a partir de,



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

15

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

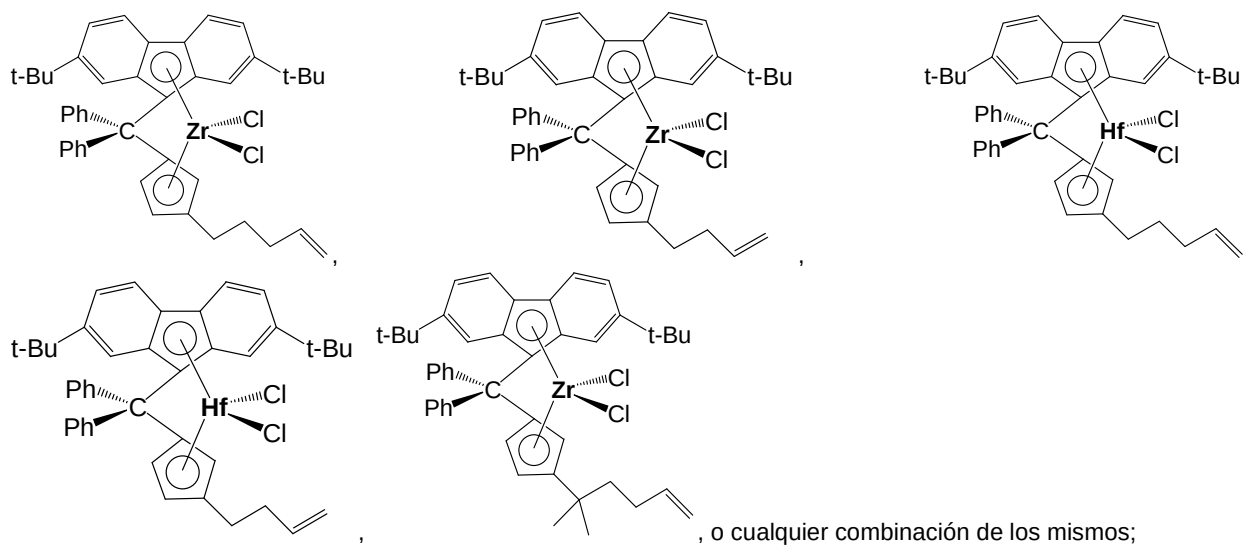


5 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y

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

La composición catalítica puede comprender, o la composición catalítica puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un soporte activador, en donde:

10 a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende



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

15 c) el al menos un soporte activador comprende alúmina sulfatada.

La composición catalítica puede comprender, o la composición catalítica puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno precontactado como se define en la presente memoria, al menos un compuesto de organoaluminio precontactado, al menos una olefina precontactada, y al menos un soporte activador postcontactado, en donde cada uno de *ansa*-metaloceno, el compuesto de organoaluminio, la olefina, y el soporte activador son como se describe en la presente memoria.

La composición catalítica activa se puede formar típicamente después de activar el metaloceno, que puede incluir convertir el compuesto metaloceno en su forma catiónica, y al proporcionarlo con un ligando hidrocarbilo ya sea antes, después, o durante su conversión en un catión que pueda iniciar la polimerización de olefina. El al menos un reactivo que puede convertir el metaloceno en un catalizador activo incluye típicamente un componente que proporciona un ligando activable tal como un alquilo al metaloceno, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya dicho ligando, y un componente activador, como se proporciona en la presente memoria. En algunos casos, ambas funciones se pueden lograr con un componente, por ejemplo, un organoaluminóxano. En otros casos, estas dos funciones se pueden proporcionar en dos componentes separados, tales como un compuesto de organoaluminio que puede proporcionar un ligando alquilo activable al metaloceno, y otro componente que puede proporcionar la función de activador.

El activador y el agente de alquilación para el compuesto *ansa*-metaloceno puede ser al menos uno de organoaluminóxano, tal como metiloaluminóxano o isobutiloaluminóxano. El activador puede ser un compuesto de organoboro ácido de Lewis capaz de abstraer un ligando aniónico del metaloceno, tal como tris(pentafluorofenil)boro o trifenilcarbenio tetraquis(pentafluorofenil)borato, que se usa típicamente en combinación con un agente alquilante tal como un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto más, un compuesto *ansa*-metaloceno dialquilado fuertemente puenteado, como se describe en la presente memoria, se puede hacer reaccionar con un activador de borato ácido de Brønsted tal como tri(n-butil)amonio tetraquis(p-tolil)borato o N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato para retirar un ligando alquilo y formar un catión de metaloceno alquilado. Otro aspecto adicional, prevé un compuesto *ansa*-metaloceno dialquilado fuertemente puenteado que se puede hacer reaccionar con un activador de borato ácido de Lewis tal como trifenilcarbenio tetraquis(pentafluorofenil)borato para retirar un ligando alquilo y formar un catión de metaloceno alquilado. Por lo tanto, aunque no se pretende estar limitados por la teoría, se cree que el catalizador activo comprende un catión de metaloceno alquilado, y se puede usar cualquier número de etapas de reacción para generar dicho catalizador.

También se describe una composición catalítica que comprende el producto de contacto de al menos un *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado que comprende al menos un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefina y al menos un soporte activador de óxido sólido, sin necesidad de un compuesto de organoaluminio para formar el producto de contacto. El compuesto *ansa*-metaloceno es como se define en la presente memoria y comprende un resto colgante que contiene olefina unido a al menos uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo, dos grupo arilo unidos al átomo puente del ligando puente, y al menos un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefinas. Un compuesto de organoaluminio no sería necesario para alquilar este tipo de *ansa*-metaloceno "prealquilado" debido a que éste ya comprende un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefinas.

Activadores de organoaluminóxano

Se describe una composición catalítica que comprende, o una composición catalítica que comprende el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno, como se define en la presente memoria; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador, en donde el activador se puede seleccionar independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, un mineral estratificado, un soporte activador que tiene iones intercambiables, o cualquier combinación de los mismos;

ii) al menos un compuesto de organoaluminóxano;

iii) al menos un compuesto de organoboro o organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

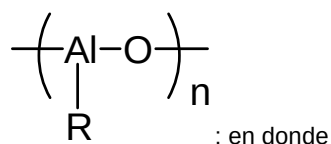
También se describe una composición catalítica que comprende el producto de contacto de al menos un *ansa*-metaloceno, como se define en la presente memoria; al menos un compuesto de organoaluminio; al menos un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones; y opcionalmente, un cocatalizador de aluminóxano. También se describe una composición catalítica que comprende un compuesto *ansa*-metaloceno, como se define en la presente memoria, que contiene un resto insaturado colgante, un cocatalizador de aluminóxano, un soporte activador opcional, y un compuesto de organoaluminio opcional. La composición catalítica puede estar sustancialmente exenta de aluminóxanos, y la composición catalítica puede tener una actividad de polimerización con sustancial ausencia de aluminóxanos.

También se describe una composición catalítica que comprende al menos un compuesto *ansa*-metaloceno como se describe en la presente memoria y un aluminóxano. Puede no ser necesario que la composición catalítica comprenda

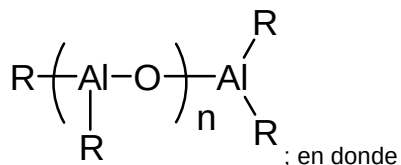
un soporte activador ácido en donde el soporte activador comprende un óxido sólido químicamente tratado, y también puede no ser necesario que la composición catalítica comprenda un compuesto de organoaluminio. Por lo tanto, cualquier compuesto *ansa*-metalloceno descrito en la presente memoria se puede combinar con cualquiera de los aluminóxanos (poli(óxidos de hidrocarbilaruminio)) descritos en la presente memoria, o cualquier combinación de aluminóxanos descrita en la presente memoria, para formar una composición catalítica. Además, cualquier compuesto *ansa*-metalloceno descrito en la presente memoria se puede combinar con cualquier aluminóxano o combinación de aluminóxanos, y opcionalmente un soporte activador; opcionalmente, un mineral estratificado; opcionalmente, un soporte activador de intercambio iónico; opcionalmente, al menos un compuesto de organoboro; y opcionalmente, al menos un compuesto de organoborato, para formar una composición catalítica.

Los aluminóxanos son también referidos como poli(óxidos de hidrocarbilaruminio) o organoaluminóxanos. Los otros componentes catalíticos se ponen en contacto típicamente con el aluminóxano en un disolvente de compuesto hidrocarbonado saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactantes, intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera se puede recoger mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen pero no se limitan a filtración, o la composición catalítica se puede introducir en el reactor de polimerización sin ser aislada.

El compuesto de aluminóxano puede ser un compuesto de aluminio oligomérico, en donde el compuesto de aluminóxano puede comprender estructuras lineales, estructuras cíclicas, o estructuras jaula, o mezclas de las tres. Los compuestos de aluminóxano cíclicos tienen la fórmula:



R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10, son abarcados por esta invención. El resto (AlRO)_n mostrado en la presente memoria también puede constituir la unidad de repetición en un aluminóxano lineal. Por lo tanto, los aluminóxanos lineales tienen la fórmula:



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

Además, los aluminóxanos también pueden tener estructuras jaula de la fórmula R^l_{5m+α}R^b_{m-α}Al_{4m}O_{3m}, en donde m es 3 o 4 y α es = n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}; en donde n_{Al(3)} es el número de átomos de aluminio de coordinación tres, n_{O(2)} de átomos de oxígeno de coordinación dos, n_{O(4)} de átomos de oxígeno de coordinación 4, R^l representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo puente; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Por lo tanto, los aluminóxanos se pueden representar generalmente mediante las fórmulas tales como (R-Al-O)_n, R(R-Al-O)_nAlR₂, en donde el grupo R es típicamente un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo, en donde n representa típicamente un número entero de 1 a 50. En una realización, los compuestos de aluminóxano incluyen, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, o combinaciones de los mismos.

Aunque se abarcan los organoaluminóxanos con diferentes tipos de grupos R, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, o isobutilaluminóxano son cocatalizadores opcionales típicos usados en las composiciones catalíticas de esta invención. Estos aluminóxanos se preparan partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces son referidos como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. Está también dentro del alcance de la invención el uso de un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminóxano (R-Al-O)_n y R(R-Al-O)_nAlR₂, y típicamente n es al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena, y usa el organoaluminóxano, el valor de n puede variar en una muestra única de aluminóxano, y dicha combinación de organoaluminóxanos está comprendida en los métodos y composiciones de la presente invención.

En la preparación de una composición catalítica que comprende aluminóxano opcional, la relación en moles del aluminio en el aluminóxano con respecto al metaloceno en la composición es usualmente de 1:10 a 100.000:1. La relación en moles del aluminio en el aluminóxano con respecto al metaloceno en la composición es usualmente de 5:1 a 15.000:1. La cantidad de aluminóxano opcional añadida a la zona de polimerización es una cantidad situada dentro del intervalo de 0,01 mg/L a 1.000 mg/L, de 0,1 mg/L a 100 mg/L, o de 1 mg/L a 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos se pueden preparar mediante diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las patentes de EE.UU. nºs 3.242.099 y 4.808.561. Un ejemplo de cómo se puede preparar un aluminóxano es como sigue. Agua, que se disuelve en un disolvente orgánico inerte, se puede hacer reaccionar con un compuesto de alquilaluminio, tal como AlR_3 para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se pretende quedar limitados por esta afirmación, se cree que este método sintético puede lograr una mezcla de ambas especies de aluminóxano lineal y cíclico $(\text{R-Al-O})_n$, las cuales están abarcadas ambas por esta invención. De manera alternativa, los organoaluminóxanos se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de alquilaluminio, tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Activadores de organoboro y de organoborato

Como se proporciona en la presente memoria, se describe una composición catalítica que comprende, o una composición catalítica que comprende el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno como se define en la presente memoria; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador. El activador se puede seleccionar independientemente de: al menos un soporte activador como se proporciona en la presente memoria; al menos un compuesto de organoaluminóxano; al menos un compuesto de organoboro u organoborato; o cualquier combinación de los mismos. En consecuencia, el al menos un activador se puede seleccionar de al menos un compuesto de organoboro, al menos un compuesto de organoborato, o una combinación de los mismos.

Se describe una composición catalítica que comprende el producto de contacto de al menos un *ansa*-metaloceno; al menos un compuesto de organoaluminio; al menos un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones; y opcionalmente, un cocatalizador de organoboro u organoborato. También se describe una composición catalítica que comprende el producto de contacto de: al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno según la invención que contiene un resto insaturado colgante; un cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto de organoaluminio; y opcionalmente, un soporte activador. La composición catalítica no necesita comprender un soporte activador. Cualquier compuesto de *ansa*-metaloceno descrito en la presente memoria se puede combinar con cualquiera de los cocatalizadores de organoboro u organoborato descritos en la presente memoria, o cualquier combinación de cocatalizadores de organoboro u organoborato descrita en la presente memoria, junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprende ya dicho ligando, tal como un compuesto de organoaluminio; para formar una composición catalítica. Además, cualquier de los compuestos de *ansa*-metaloceno descritos en la presente memoria se pueden combinar con cualquier un cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto de organoaluminio; opcionalmente, al menos un aluminóxano; y opcionalmente, un soporte activador; para formar una composición catalítica de esta invención. Sin embargo, la composición catalítica de esta invención puede estar sustancialmente exenta de compuestos de organoboro u organoborato, y en otro aspecto, la composición catalítica de esta invención tiene actividad de polimerización en sustancial ausencia de compuestos de organoboro u organoborato.

La expresión "compuesto de organoboro" se puede usar para referirse a compuestos de boro neutros, sales de borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto de fluoroorganoboro, un compuesto de fluoroorganoborato, o una combinación de los mismos. Se puede utilizar cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato conocido en la técnica. La expresión compuestos de fluoroorganoboro tiene su significado usual para referirse a compuestos neutros de la forma BY_3 . La expresión fluoroorganoborato también tiene su significado usual para referirse a sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorurado. Por conveniencia, los compuestos de fluoroorganoboro y de fluoroorganoborato son referidos típicamente de forma colectiva como compuestos de organoboro, o por cualquiera de los dos nombres según requiera el contexto.

Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, boratos de arilo fluorurados 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, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden usarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen tris(pentafluorofenil) boro, y tris[3,5-bis (trifluorometil) fenil]boro incluyendo mezclas de los mismos.

Aunque no se pretende quedar limitados por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, se piensa que pueden formar aniones "de coordinación débil" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.983.

En general, se puede utilizar cualquier cantidad de compuesto de organoboro en esta invención. La relación en moles de compuesto de organoboro a compuesto de metaloceno en la composición puede ser de 0,1:1 a 10:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro u fluoroorganoborato usada como cocatalizador para el metaloceno está en el intervalo de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metaloceno. La cantidad de compuesto de fluoroorganoboro u fluoroorganoborato usada como cocatalizador para el metaloceno está en el intervalo de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metaloceno.

El cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional

Se describe una composición catalítica que comprende, o una composición catalítica que comprende el producto del contacto de: 1) al menos un compuesto *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado según la invención que comprende un resto que contiene olefina unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo y al menos un grupo arilo unido al átomo puente del ligando puente; 2) opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador, como se describe en la presente memoria, que comprende un cocatalizador de compuesto iónico ionizante además de estos otros componentes. La composición catalítica de esta invención puede estar sustancialmente exenta de compuestos iónicos ionizantes, y la composición catalítica puede tener una actividad de polimerización en sustancial ausencia de compuestos iónicos ionizantes. Se describe una composición catalítica que comprende al menos un compuesto *ansa*-metaloceno como se describe en la presente memoria, al menos un cocatalizador de compuesto iónico ionizante, opcionalmente al menos un soporte activador, y opcionalmente al menos un compuesto de organoaluminio. Los ejemplos de compuesto iónico ionizante se describen en las patentes de EE.UU. n^{os} 5.576.259 y 5.807.938.

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para mejorar la actividad de la composición catalítica. Aunque no se pretende estar limitados por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el compuesto metaloceno y convertir el metaloceno en un compuesto metaloceno catiónico. De nuevo, aunque no se pretende estar limitados por la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo completa o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no η^5 -alcadienilo tal como (X^3) o (X^4), del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador independientemente de si éste ioniza el metaloceno, abstrae un ligando (X^3) o (X^4) de tal modo que forme un par iónico, debilita el enlace metal- (X^3) o metal- (X^4) en el metaloceno, simplemente se coordina a un ligando (X^3) o (X^4), o cualesquiera otros mecanismos por los que se puede producir la activación. Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active únicamente el metaloceno. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en su totalidad, en comparación con una composición catalítica que contiene composición catalítica que no comprende ningún compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen 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, tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de plata, o tetraquis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, o cualquier combinación de los mismos. Sin embargo, estos compuestos iónicos ionizantes son ilustrativos, y los compuestos iónicos ionizantes no se limitan a los mismos en la presente invención.

El monómero de olefina

Los reactantes insaturados que son útiles en los procedimientos de polimerización con composiciones catalíticas y procedimientos descritos en la presente memoria incluyen compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Se describen procedimientos de homopolimerización que usan una sola olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. En una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad importante de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad pequeña de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno deben tener de tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

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

Cuando se desea obtener un copolímero, el etileno monómero se puede copolimerizar con un comonómero. Los ejemplos de comonómeros incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, o los cinco decenos normales. El comonómero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-decene, o estireno.

La cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor para producir el copolímero puede ser generalmente de 0,001 a 99 por ciento en peso del comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. La cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero puede ser generalmente de 0,01 a 50 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. La cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero puede ser generalmente de 0,01 a 10 por ciento en peso de comonómero, y de 0,1 a 5 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. De manera alternativa, se puede usar una cantidad suficiente para proporcionar las concentraciones descritas anteriormente en el copolímero producido.

Sin pretender quedar limitados por esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas, o funcionalizadas como reactantes, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o reducir el procedimiento de polimerización. Por lo tanto, no cabría esperar que la parte o partes de olefina ramificada y/o cíclica eliminadas en cierto grado del doble enlace carbono-carbono, impidan la reacción en la forma en que podrían hacerlo los mismos sustituyentes olefínicos situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. Al menos un reactante para las composiciones catalíticas de esta invención puede ser etileno, de tal modo que las polimerizaciones son o bien homopolimerizaciones o bien copolimerizaciones con una olefina diferente acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida, o instituida. Además, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefinas que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Preparación de la composición catalítica

Se describe una composición catalítica y un método que comprende poner en contacto al menos un compuesto *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado, al menos un activador, y opcionalmente al menos un compuesto de organoaluminio, como se describe en la presente memoria. El método descrito en la presente memoria abarca cualquier serie de etapas de contacto que permita el contacto de cada uno de los componentes proporcionados, cualquier orden de contacto de componentes o mezclas de componentes. Aunque no se pretende limitación alguna, los ejemplos de etapas de contacto se ejemplifican típicamente en esta invención usando un soporte activador de óxido sólido tratado y un cocatalizador de organoaluminio. Estas etapas ilustrativas pueden abarcar cualquier número de etapas de precontacto y postcontacto, y además pueden abarcar el uso de un monómero de olefina como un componente de contacto en cualquiera de estas etapas. Los ejemplos de métodos preparatorios para preparar la composición catalítica de esta invención son como sigue.

El *ansa*-metaloceno puede ser precontactado con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontractada con el soporte activador de óxido sólido. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el *ansa*-metaloceno, el monómero olefínico, y el cocatalizador de organoaluminio pueden variar típicamente en un intervalo de tiempo de 1 minuto a 24 horas, siendo habitual de 0,1 a 1 hora. Los tiempos de precontacto de 10 minutos a 30 minutos son también típicos.

Una vez que la mezcla precontractada de *ansa*-metaloceno, monómero de olefina, y cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el activador de óxido sólido, esta composición (que comprende además el activador de óxido

sólido) se denomina la mezcla postcontactada. Típicamente, la mezcla postcontactada se puede dejar que permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciarse el procedimiento de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre el soporte activador de óxido sólido y la mezcla precontractada varían típicamente en un período de tiempo 1 minuto a 24 horas, siendo habitual de 0,1 a 1 hora. Los tiempos de postcontacto de 10 minutos a 30 minutos son también habituales.

Los diversos componentes catalíticos (por ejemplo, *ansa*-metaloceno, soporte activador, cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) se pueden poner en contacto en el reactor de polimerización de forma simultánea mientras se produce la reacción de polimerización. De manera alternativa, cualesquiera dos o más de estos componentes catalíticos se pueden "precontactar" en un recipiente o tubo antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser un procedimiento continuo, en el que el producto precontactado se alimenta de manera continua al reactor, o puede ser un procedimiento por etapas o lotes en el que se puede introducir un lote de producto precontactado para preparar una composición catalítica. Esta etapa de precontacto se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que puede variar desde unos cuantos segundos hasta varios días, o más. La etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de 1 segundo a 1 hora. Asimismo, la etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

De manera alternativa, el procedimiento de precontacto se puede llevar a cabo en múltiples etapas, en lugar de en una sola etapa, en el cual se preparan múltiples mezclas, cada una de las cuales comprende un conjunto de componentes catalíticos diferentes. Por ejemplo, se ponen en contacto al menos dos componentes catalíticos para formar una primera mezcla, seguido del contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalítico para formar una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Se pueden llevar a cabo múltiples etapas de precontacto en un único recipiente o en múltiples recipientes. Además, se pueden llevar a cabo múltiples etapas de precontacto en series (consecutivamente), en paralelo, o en una combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede formar una primera mezcla de dos componentes catalíticos en un primer recipiente, se puede formar una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalítico adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se coloca típicamente aguas abajo del primer recipiente.

Uno o más de los componentes catalíticos se pueden dividir y usar en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, se puede alimentar parte de un componente catalítico a un primer recipiente de precontacto para precontactar con al menos otro componente catalítico, mientras que el resto del mismo componente catalítico se puede alimentar a un segundo recipiente de precontacto para precontactar con al menos otro componente catalítico, o se puede alimentar directamente al reactor, o una combinación de los mismos. El precontacto se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como depósitos, depósitos mixtos agitados, diversos dispositivos de mezclado estático, un tubo, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o cualquier combinación de los mismos.

Por ejemplo, una composición catalítica de esta invención se prepara poniendo en contacto 1-hexeno, triisobutilaluminio o tri-*n*-butilaluminio, y un *ansa*-metaloceno durante al menos 30 minutos, seguido del contacto de esta mezcla precontractada con un soporte activador de alúmina sulfatada durante al menos 10 minutos hasta una hora para formar el catalizador activo.

La etapa de precontacto aumenta típicamente la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica preparada sin esta etapa de precontacto. La composición catalítica de actividad mejorada de esta invención se puede usar para la homopolimerización de un monómero de α -olefina tal como etileno o la copolimerización de una α -olefina y un comonómero. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto para esta invención.

La mezcla postcontactada se puede calentar a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de mezcla precontractada y el soporte activador de óxido sólido, de tal modo que una parte de los componentes de la mezcla precontractada sea inmovilizada, adsorbida, o depositada sobre el mismo. Por ejemplo, la mezcla postcontactada se puede calentar a una temperatura entre $-17,7^{\circ}\text{C}$ y $82,2^{\circ}\text{C}$ (0°F a 150°F). Las temperaturas entre aproximadamente $4,4^{\circ}\text{C}$ a 35°C (40°F a 95°F) son típicas si la mezcla apenas se calienta.

La relación en moles de compuesto *ansa*-metaloceno a compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:10.000, La relación en moles de compuesto *ansa*-metaloceno a compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 1:1.000, y de 1:1 a 1:100. Estas relaciones en moles reflejan la relación del compuesto *ansa*-metaloceno con respecto a la cantidad total de compuesto de organoaluminio, tanto en la mezcla precontractada como en la mezcla postcontactada combinadas.

Cuando se usa una etapa de precontacto, por lo general, la relación en moles de monómero de olefina a compuesto *ansa*-metaloceno en la mezcla precontractada puede ser de 1:10 a 100.000:1, o de 10:1 a 1.000:1.

La relación en peso de activador de óxido sólido a compuesto de organoaluminio puede variar de 1:5 a 1,000:1, La relación en peso de activador de óxido sólido a compuesto de organoaluminio puede ser de 1:3 a 100:1, y en otro aspecto más, de 1:1 to 50:1,

- 5 La relación en peso de *ansa*-metaloceno a soporte activador de óxido sólido puede ser de 1:1 a 1:1.000.000. La relación en peso de *ansa*-metaloceno a soporte activador de óxido sólido puede ser de 1:10 a 1:100.000, y de 1:20 a 1:1.000.

- 10 No se requiere aluminóxano para formar la composición catalítica descrita en la presente memoria, una característica que permite menores costes de producción del polímero. En consecuencia, la presente invención puede usar compuestos de organoaluminio de tipo AlR_3 y un soporte activador en ausencia de aluminóxanos. Aunque no se pretende estar limitados por la teoría, se cree que los compuestos de organoaluminio probablemente no activan los catalizadores de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.

- 15 De forma adicional, no se requiere compuestos de borato o $MgCl_2$ costosos para formar la composición catalítica de esta invención, aunque se puede usar opcionalmente aluminóxano, compuestos de borato, $MgCl_2$, o cualquier combinación de los mismos en la composición catalítica de esta invención. Además, los cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos se pueden usar como cocatalizadores con el *ansa*-metaloceno, ya sea en presencia o ausencia del soporte activador. Asimismo, los cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos se pueden usar con el *ansa*-metaloceno, ya sea en presencia o ausencia de un compuesto de organoaluminio, como se especifica en la presente memoria. Por lo tanto, el al menos un compuesto de organoaluminio es opcional cuando al menos un ligando sobre el metaloceno es un grupo hidrocarbilo, H, o BH_4 ; cuando el al menos un activador comprende un compuesto de organoaluminóxano; o cuando ambas de estas condiciones están presentes. Sin embargo, las composiciones catalíticas de la presente invención son activas en ausencia sustancial de cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos.

- 25 Se describe un procedimiento para producir una composición catalítica, que comprende:

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

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

- 35 La actividad catalítica del catalizador de esta invención es típicamente mayor que o igual a 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido químicamente tratado por hora (abreviado $gP/(gCTSO \cdot h)$). El catalizador de esta invención se puede caracterizar por una actividad mayor que o igual a 250 $gP/(gCTSO \cdot h)$, y una actividad mayor que o igual a 500 $gP/(gCTSO \cdot h)$. El catalizador de esta invención se puede caracterizar por una actividad mayor que o igual a 1.000 $gP/(gCTSO \cdot h)$, y una actividad mayor que o igual a 2.000 $gP/(gCTSO \cdot h)$. Esta actividad se mide típicamente en condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como el diluyente, con una temperatura de polimerización de 90°C, y una presión de etileno de 3792,1 kPa (550 psig). Esta actividad se mide típicamente en condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como el diluyente, con una temperatura de polimerización de 80°C a 105°C, y una presión de etileno de 3102,6 kPa (450 psig) a 3792,1 kPa (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente ninguna indicación de incrustaciones de pared, revestimiento u otras formas de impurezas después de realizar estas mediciones.

- 45 **Utilidad de la composición catalítica en los procedimientos de polimerización**

- Los catalizadores de la presente invención están previstos para cualquier método de polimerización de olefina conocido en la técnica, que usa diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, la expresión "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros están referidos como resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen los que pueden ser referidos como reactor discontinuo, reactor en suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor en disolución, reactor de alta presión, reactor tubular y reactor autoclave. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos continuos o discontinuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclado directo completo o parcial de monómero sin reaccionar, comonomero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o de diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia, haciendo posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización a un segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes a las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. De manera alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor hasta reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de reactor múltiple pueden incluir cualquier combinación que incluye, sin limitación, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores en fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y en fase gaseosa, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o en fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden hacerse funcionar en serie o en paralelo.

El sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle. Dichos reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero se pueden alimentar de forma continua a un reactor de bucle donde tiene lugar la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede vaporizarse para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar varias tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, vaporización que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o un hidrociclón; o separación por centrifugado.

Un procedimiento de polimerización en suspensión típico (también conocido como el procedimiento en forma de partículas), que es bien conocido en la técnica se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. nºs 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191, y 6.833.415.

Los diluyentes adecuados que se usan en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, el monómero que está siendo polimerizado e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. 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 darse bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.455.314.

El reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Dichos sistemas son conocidos en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros continuamente circulados a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede sacarse del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. De forma simultánea, el producto polimérico puede sacarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o de nueva aportación para sustituir al monómero polimerizado. Dichos reactores en fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización en fase gaseosa multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. nºs 5.352.749, 4.588.790, y 5.436.304.

Un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave, ambos de los cuales son conocidos en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se introducen el monómero de nueva aportación, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para la polimerización. El calor y la presión pueden emplearse apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

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

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención además pueden comprender cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas de reactores adecuados para la presente invención además pueden comprender sistemas de purificación de la carga de

alimentación, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio, y control de proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen la temperatura, la presión, y las concentraciones de diversos reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, peso molecular del polímero, y distribución de peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esta incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, y de 70°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también varían según el tipo de reactor y la polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6.894,8 kPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa está por regla general en aproximadamente 1.379 kPa – 3.447,4 kPa (200 – 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubular o autoclave generalmente se puede llevar a cabo a una presión de 137.895,1 kPa a 517.107 kPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que tiene lugar a temperaturas y presiones generalmente altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de diversos reactantes se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto formado por la resina polimérica y el método para formar ese producto determina las propiedades de resina deseadas. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión, y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en fundido, densidad, estereoregularidad, crecimiento de grieta, reticulación de cadena larga, y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores, y donadores de electrones son importantes para producir estas propiedades de resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se usa para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan la estereoregularidad. Asimismo, la concentración de venenos debe disminuirse puesto que producen un impacto en las reacciones y las propiedades del producto.

El polímero o resina se puede conformar en diversos artículos, que incluyen botellas, tambores, juguetes, recipientes domésticos, utensilios, productos de películas, tambores, depósitos de combustible, tuberías, geomembranas, y revestimientos. Se pueden usar diversos procedimientos para formar estos artículos, que incluyen, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, termoconformación, y moldeo por colada. Después de la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para obtener propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de proceso tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes de llamas, antiestáticos, depuradores, absorbedores, mejoradores de olor, y agentes antidegradantes.

Polímeros de etileno preparados según esta invención

El polímero de etileno producido mediante el uso de la composición catalítica de esta invención se caracteriza típicamente por tener niveles de ramificación de cadena larga (LCB) menores que los que se observan típicamente cuando se usa un compuesto *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado sin un resto que contiene olefina unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo, incluso cuando el metaloceno comparativo comprende al menos un grupo arilo unido al átomo puente del ligando puente. El polímero de etileno producido mediante el uso de la composición catalítica de esta invención se caracteriza típicamente por tener pesos moleculares mayores que los que se observan típicamente cuando se usa un compuesto *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado sin al menos un grupo arilo unido al átomo puente del ligando puente, incluso cuando el metaloceno comparativo comprende un resto que contiene olefina unido al ligando de tipo ciclopentadienilo. Las figuras 3 a 8 ilustran diversos aspectos del homopolímero de olefina producido según esta invención.

La combinación de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y detección por dispersión de luz multiángulo (MALS) se usó para detectar y caracterizar las ramificaciones de los polímeros. Como se ilustra en las figuras 3-5, los diagramas obtenidos a partir del análisis SEC-MALS que ilustran el radio de giro (R_g), una medición del tamaño molecular, frente a M_w , del homopolímero de etileno producido en los ejemplos 1-7 y ejemplos 10-11, demuestran la utilidad de un aspecto de la invención en la reducción de LCB. La desviación del radio de giro (R_g) de un control lineal (en este caso, HiD9640) indica ramificaciones. Por lo tanto, los resultados de las figuras 3-5 demuestran que los polímeros preparados mediante el uso de las composiciones catalíticas según esta invención se desvían sólo ligeramente del patrón lineal, HiD9640, en el extremo de alto peso molecular en el gráfico de R_g frente a M_w .

Las figuras 6 y 7 ilustran gráficos de $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para polímeros preparados según los ejemplos 1-11 de la invención y los ejemplos comparativos 14-16, respectivamente, y además ilustran cómo se manifiestan niveles reducidos de LCB (véase: Tabla 1). Se observa que los polímeros de polietileno lineal siguen una relación de ley de potencia entre su viscosidad a cizalla cero, η_0 , y su peso molecular medio en peso, M_w , con una potencia muy próxima a 3,4. Esta relación se muestra mediante una línea recta con una pendiente de 3,4 cuando el logaritmo de η_0 se representa frente al logaritmo de M_w . Las desviaciones de esta línea de polímero lineal por lo general se aceptan como que son causadas por la presencia ramificaciones de cadena larga (LCB). Janzen y Colby presentaron un modelo que predice la desviación esperada del gráfico lineal del $\log(\eta_0)$ frente a $\log(M_w)$ para frecuencia dadas de LCB en función del peso molecular medio en peso del polímero. Véase: ["Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," *J. Mol. Struct.* 485-486, 569-584 (1999)].

Así, las figuras 6 y 7 representan gráficamente el logaritmo de η_0 frente al logaritmo de M_w para polímeros preparados según esta invención, ilustrando la dependencia de la viscosidad en masa fundida de cizalla cero con respecto al peso molecular medio en peso (M_w), y demostrando que estos polímeros tan sólo se desvían ligeramente de la bien conocida ley de potencia 3,4 "línea Arnett" que se usa como indicativo de un polímero lineal (*J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 649). En consonancia con esta observación, tanto el análisis SEC-MALS como los datos de reología indican que los metallocenos de la invención producen muy baja LCB en la polimerización de etileno, como se ilustra en la Figura 6 para los ejemplos 1-11. En cambio, los polímeros producidos según los ejemplos comparativos 14-16 obtuvieron M_w muchos más bajos con respecto a los polímeros preparados según esta invención, los ejemplos 1-11. Típicamente, estos polímeros también obtuvieron niveles similares o ligeramente superiores de LCB, como se ilustra en la Figura 7.

La Figura 8 muestra una comparación de rondas de cromatografía de permeación en gel (GPC) para los polímeros producidos según los ejemplos 1-11 y los ejemplos 14-16, de esta invención. Estos resultados de GPC (Tabla 1 y Figura 8) indican que los polietilenos (PE) producidos según esta invención tienen por lo general pesos moleculares elevados. Mientras que los polímeros preparados según los ejemplos comparativos 14-16 se caracterizaron por tener bajos niveles de LCB (Figura 8), estos polímeros comparativos tuvieron M_w relativamente menores en comparación con los polímeros preparados según esta invención. Los ejemplos comparativos 12 y 13 también muestran que el catalizador preparado usando el metalloceno comparativo C-1 presentó una actividad insuficiente (Tabla 1). Además, se observó una considerable cantidad de polímeros insolubles (aproximadamente 50% en peso) en las muestras poliméricas preparadas según los ejemplos comparativos 12 y 13 durante el procedimiento de preparación de muestras GPC y SEC-MALS de estos materiales. Por lo tanto, mediante el uso de muestras poliméricas preparadas según los ejemplos comparativos 12 y 13, se mezclaron de 25 mg a 28 mg de polímero en 25 mL de 1,2,4-triclorobenceno, y se agitó durante 5 horas, mientras se mantenía esta mezcla a 150°C. Un examen visual del vial de muestra que contiene la muestra preparada según lo descrito, reveló que se forma un precipitado a los lados del vial de muestra. Esta observación indica que los polímeros preparados según los ejemplos 12 y 13, utilizando el metalloceno C-1, eran polímeros no lineales. No se observaron polímeros insolubles en los polímeros preparados según cualquier otro ejemplo.

Definiciones

Con la finalidad de definir con más detalle los términos y expresiones usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente memoria como referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente memoria, prevalecerá la definición o el uso proporcionado en la presente memoria.

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

El término "cocatalizador" se usa genéricamente en la presente memoria para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalítica, pero también se refiere a componentes opcionales de la composición catalítica que incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organoborato, o compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria. En un aspecto, los cocatalizadores pueden ser compuestos de organoaluminio de la fórmula $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$, en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^6) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. El término cocatalizador se puede usar independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual pudiera funcionar el compuesto.

La expresión "mezcla precontactada" se usa en la presente memoria, para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer período de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una mezcla "postcontactada" o segunda mezcla de componentes catalíticos, que se pone en contacto durante un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de metalloceno, monómero de olefina, y el compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el soporte activador ácido y el compuesto de organoaluminio opcional. Por lo tanto, el término precontactado describe componentes que se usan para ponerse en contacto los unos con los otros, pero antes de ponerse en contacto con los componentes en la segunda mezcla, postcontactada. En consecuencia, esta invención puede

distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se haya preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se pone en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente, a partir del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio precontactado se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

De manera similar, la expresión “mezcla postcontactada” se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos, que se ponen en contacto durante un segundo período de tiempo, y un constituyente de los cuales es la mezcla “precontactada” o la primera mezcla de componentes catalíticos, que se pusieron en contacto durante un primer período de tiempo. Típicamente, la expresión “mezcla postcontactada” se usa en la presente memoria para describir la mezcla de metaloceno, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio, y soporte activador ácido, formada al poner en contacto la mezcla precontactada de una parte de estos componentes con cualesquiera componentes adicionales añadidos para preparar la mezcla postcontactada. Por lo general, el componente adicional añadido para preparar la mezcla postcontactada es el activador de óxido sólido, y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio igual o diferente al compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en la presente memoria. En consecuencia, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se haya preparado la mezcla.

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

El término “hidrocarbilo” se usa para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo e incluyen todos los derivados sustituidos por heteroátomo, lineales, ramificados, sustituidos e insustituidos de los mismos. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden típicamente hasta 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

La expresión “grupo hidrocarbiloóxido” se usa genéricamente para referirse colectivamente tanto a grupos alcóxido como a arilóxido. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbiloóxido de esta invención típicamente comprenden hasta 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbiloóxido pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

La expresión “hidrocarbilamino” se usa genéricamente para referirse colectivamente a grupos alquilamino (NHR), arilamino (NHAr), dialquilmino (NR₂), y diarilamino (NAr₂). A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilamino de esta invención típicamente comprenden hasta 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilamino pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

El término “alquenilo” se usa ampliamente para especificar un grupo hidrocarbilo que comprende un resto alqueno, independientemente de la regioquímica particular del resto alqueno y abarca todos los isómeros estereoquímicos. Así, por ejemplo, el término alquenilo pretende incluir cualquier grupo alquilo CH=CH₂-sustituido o CH=CMe₂-sustituido, independientemente de donde tiene lugar la sustitución dentro del grupo alquilo. Las expresiones tales como grupo hidrocarbilo que contiene olefina o grupo colgante que contiene olefina se usan típicamente de forma intercambiable con el grupo alquenilo, ilustrando de nuevo que estas expresiones no pretenden estar limitadas por la ubicación particular del doble enlace C=C dentro del grupo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquenilo de esta invención comprenden típicamente hasta 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos alquenilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

Las expresiones soporte activador de óxido sólido, soporte activador ácido, soporte activador, óxido sólido tratado, y compuesto de óxido sólido tratado se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico sólido tratado de porosidad relativamente alta, que presenta un comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y el cual es calcinado. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. Así, el compuesto de óxido sólido tratado comprende el producto de contacto calcinado, de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos una compuesto fuente de anión aceptor de electrones. Típicamente, el soporte activador o “compuesto de óxido sólido tratado” comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido ionizante. Los términos soporte y soporte activador no implican que estos componentes sean inertes, y estos componentes no deben considerarse como componentes inertes de la composición catalítica.

El término “activador,” como se usa en la presente memoria, se refiere en general a una sustancia capaz de convertir el producto de contacto de: 1) un componente de metaloceno; y 2) un componente que proporciona un ligando activable

- tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya dicho ligando; en un catalizador que pueda polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente de si un activador ioniza el metaloceno, abstrae un ligando aniónico para formar un par iónico, debilita un enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente se coordina a un ligando aniónico, o cualquier otro mecanismo. Como se describe en la presente memoria, el producto de contacto comprende al menos un activador, que se puede seleccionar independientemente de: i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, un mineral estratificado, un soporte activador de intercambio iónico, o cualquier combinación de los mismos; ii) un compuesto de organoaluminóxano; iii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o iv) cualquier combinación de estos componentes.
- El término "arcilla" se usa en la presente memoria para referirse a ese componente de la composición catalítica, una parte sustancial de la cual constituye una arcilla mineral o una mezcla de minerales de arcilla que han sido pretratados ya sea por cationes intercambiables, pilareado o simplemente humectación, que se pueden usar como un soporte activador en la composición catalítica descrita en la presente memoria. El compuesto de metal de transición y el cocatalizador organometálico se hacen reaccionar con el soporte activador de arcilla para formar el catalizador activo.
- Aunque no se pretende estar limitados por las siguientes afirmaciones, el componente de arcilla de la composición catalítica de esta invención probablemente funciona como un soporte activador para el compuesto de metal de transición, así como un cocatalizador desde el punto de vista de que está en estrecho contacto fisicoquímico con el componente de metal de transición.
- Como se usa en la presente memoria, la expresión colectiva "arcilla mineral" se usa en la presente memoria para describir el gran grupo de minerales de arcilla en forma de láminas finamente particulados y cristalinos que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y similares. Los minerales de arcilla son una clase de minerales de silicato y aluminosilicato hidratados con estructuras en forma de láminas y superficies específicas muy altas. Esta expresión también se usa para describir silicatos de magnesio hidratados con una estructura de filosilicato. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen al grupo de arcillas de caolinita, montmorillonita, o ilita. Por lo tanto, la expresión "arcilla mineral" no se usa en la presente memoria para referirse al suelo de grano fino que consiste en partículas minerales, no necesariamente en minerales de arcilla, que tienen menos de 0,002 mm de tamaño.
- La expresión "arcilla pilareada" se usa en la presente memoria para referirse a un componente de la composición catalítica que comprende minerales de arcilla, típicamente del grupo de las esmectitas y otros filosilicatos además de sepiolitas y paligorskitas, que han intercambiado iones con cationes de complejos metálicos grandes típicamente polinucleares de carga alta. Los ejemplos de dichos iones incluyen los iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. Por lo tanto, el término pilarear se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes de carga alta, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan posteriormente dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido de metal, soportando eficazmente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. Los ejemplos de pilarización y de arcillas pilareadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) capítulo 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); patente de EE.UU. nº 4.452.910; patente de EE.UU. nº 5.376.611; y patente de EE.UU. nº 4.060.480.
- Las publicaciones mencionadas anteriormente y a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su divulgación antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe interpretarse como una admisión de que los autores de esta invención no tienen derecho a anticipar dicha divulgación en virtud de una invención previa.
- Para cualquier compuesto en particular descrito en la presente memoria, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, estereoisómeros, y similares, que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos ya sea en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, como lo requiera el contexto.
- La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse en modo alguno como limitaciones impuestas sobre el alcance de la misma.
- En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique lo contrario, las síntesis y las preparaciones descritas en la presente memoria se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte tal como de nitrógeno y/o argón. Los disolventes fueron adquiridos de proveedores comerciales y se secaron típicamente sobre alúmina activada antes de usar. A menos que se especifique lo contrario, los reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales.
- Los procedimientos generales de ensayo, caracterización, y procedimientos sintéticos se proporcionan en la presente memoria. Los métodos sintéticos para preparar los metalocenos, los óxidos sólidos tratados, y otros reactivos de esta invención también se proporcionan en la presente memoria.

Procedimientos generales de ensayo

El índice de fluidez en masa fundida (MI, g/10 min) se determinó según la norma ASTM D1238 condición F a 190°C con un peso de 2.160 gramos.

- 5 El índice de fluidez en masa fundida a alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó según la norma ASTM D1238 condición E a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetros cúbicos (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, se enfrió a aproximadamente 15°C por hora, y condicionó durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente según las normas ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

- 10 Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, UK) provisto de un detector de índice refractario diferencial y tres columnas de 20 µm Mixed A-LS de 7,5 mm x 300 mm (Polymer Labs) funcionando a 145°C. El caudal de la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/L de 2,6-di-t-butilo-4-metilfenol (BHT), se fijó en 1 mL/min y la concentración de las disoluciones poliméricas se mantuvo por lo general en el intervalo de 1,0-1,5 mg/mL, dependiendo de los pesos moleculares. La preparación de las muestras se realizó a 150°C durante 4 h con agitación ocasional moderada antes de transferir las disoluciones a los viales de muestra para inyección. Con el fin de minimizar el pico de disolvente no equilibrado, se usó disolvente con la misma composición que la fase móvil para la preparación de la disolución. Se empleó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares usando un polietileno lineal de distribución amplia de Chevron Phillips Chemicals Company, Marlex BHB5003, como el patrón amplio. La tabla integral del patrón amplio se predeterminó en un experimento separado con SEC-MALS.

- 20 *Mediciones de la viscosidad en masa fundida para determinar las características de la viscosidad de cizalla*

Se realizaron mediciones de cizalla oscilante de pequeña deformación en un reómetro oscilante ARES que usa la geometría de placas paralelas (TA Instruments, antiguamente Rheometrics Inc.). Los datos se obtuvieron típicamente en un intervalo de frecuencia angular de 0,03 a 100 rad/s a una temperatura de 190°C.

- 25 Las muestras de polvo se estabilizaron con 0,1% en peso de BHT disperso en acetona y a continuación se secaron antes de moldear. Las muestras se moldearon por compresión a 184°C durante un total de tres minutos. Las muestras se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a moldeo de alta presión durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas se enfriaron en una prensa fría (a temperatura ambiente). Se recortaron discos con un tamaño de 2 mm x 25,4 mm de diámetro a partir de placas moldeadas para someterlas a caracterización reológica.

- 30 La cámara de ensayo del reómetro se purgó con nitrógeno con el fin de minimizar la degradación del polímero. El reómetro se precalentó a la temperatura inicial del estudio. Tras cargar las muestras y después de equilibrar térmicamente el horno, las probetas se prensaron entre las placas a 1,6 mm de espesor y se recortó el exceso.

- 35 Las deformaciones se mantuvieron por lo general en un único valor a lo largo de un barrido de frecuencia aunque se usaron mayores valores de deformación para muestras de baja viscosidad para mantener un par de torsión medible. Se usaron valores de deformación más pequeños para muestras de alta viscosidad para evitar la sobrecarga del transductor del par de torsión y mantener dentro de los límites de viscoelasticidad lineal de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la deformación a altas frecuencias si fuese necesario para evitar la sobrecarga del transductor del par de torsión.

- 40 Los datos de viscosidad se ajustaron con un modelo Carreau-Yasuda [R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, y Ole Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, (John Wiley & Sons, Nueva York, 1987), p 171-172], para obtener estimados de la viscosidad de cizalla cero, tiempo de relajación viscosa, y un parámetro de amplitud, como se indica a continuación.

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

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

- 45 ω = frecuencia angular en rad/s

η_0 = viscosidad de cizalla cero en Pa·s

T_η = tiempo de relajación viscosa en s

a = parámetro amplitud

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

Peso molecular absoluto como se determinó mediante dispersión de luz

Los datos de pesos moleculares se determinaron usando análisis SEC-MALS, que combina los métodos de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con detección por dispersión de luz multiángulo (MALS). Se unió un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) a un sistema PL-210 SEC (Polymer Labs, UK) o un sistema Waters 150 CV (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, controlada térmicamente a la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice refractario diferencial (DRI) (145°C). A un ajuste de caudal de 0,7 mL/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas de 20 µm Mixed A-LS de 7,5 mm x 300 mm (Polymer Labs). Las disoluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/mL, dependiendo de las muestras, se prepararon a 150°C durante 4 h antes ser transferidas a los viales de inyección de SEC colocados en un portamuestras calentados a 145°C. Para polímeros de mayor peso molecular, fueron necesarios tiempos de calentamiento más largos con el fin de obtener disoluciones verdaderamente homogéneas. Además, de adquirir un cromatograma de concentración, también se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz en ángulos diferentes para cada inyección usando un programa informático Wyatt's Astra®. En cada porción cromatográfica, tanto el peso molecular absoluto (M) como el radio cuadrático medio (RMS), también conocido como el radio de giro (R_g), se obtuvieron a partir de una intercepción y pendiente del gráfico de Debye, respectivamente. Los métodos para este procedimiento se detallan en Wyatt, P.J., *Anal. Chim. Acta*, 272, 1 (1993). El PE lineal control empleado fue una muestra de polietileno lineal de alta densidad con una distribución de peso molecular amplia (MWD) (Chevron Phillips Chemical Co.). El peso molecular medio en peso (M_w), peso molecular medio en número (M_n), peso molecular medio z (M_z) y distribución de peso molecular (M_w/M_n) se calcularon a partir de estos datos, y se presentan en diversas tablas.

Se usó el enfoque de Zimm-Stockmayer para determinar la cantidad de LCB en los polímeros de etileno. Puesto que SEC-MALS mide de forma simultánea M y R_g en cada porción de un cromatograma, los índices de ramificación, g_M , en función de M se pueden determinar en cada porción directamente determinando la relación de R_g cuadrático medio de moléculas ramificadas con respecto a las lineales, a igual M , como se muestra en la ecuación 1:

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

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

A un determinado g_M , el número medio en peso de LCB por molécula (B_{3w}) se calculó usando la ecuación de Zimm-Stockmayer, mostrada en la ecuación 2, donde se supuso que las ramificaciones eran trifuncionales, o en forma de Y.

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

La frecuencia de LCB (LCB_{Mi}), el número de LCB por 1.000 C, de la i -ésima porción se calculó posteriormente de manera directa usando la ecuación 3:

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

donde M_i es el MW de la i -ésima porción. La distribución de LCB (LCBD) en la distribución del peso molecular (MWD) se estableció de este modo para un polímero en su totalidad.

Para determinar la superficie específica ("área de superficie") y el volumen de poros específico ("volumen de poros") se usó un Instrumento de Distribución de Tamaño de Poros con Nitrógeno, Quantachrome Autosorb-6. Este instrumento se adquirió de Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

Preparación de un soporte activador de sílice-alúmina fluorurada

La sílice-alúmina usada para preparar el soporte activador ácido de sílice-alúmina fluorurada en este ejemplo fue típicamente sílice-alúmina Davison obtenida de W.R. Grace como calidad MS13-110, que contiene 13% de alúmina, que tiene un volumen de poros de aproximadamente 1,2 cm³/g y una superficie específica de aproximadamente 400 m²/g. Este material se fluoruró por impregnación a humedad incipiente con una disolución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar 10% en peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado se secó después en un horno de vacío durante 8 horas a 100°C. Las muestras de sílice-alúmina así fluoruradas después se calcinaron como sigue. Se colocaron aproximadamente 10 gramos de la alúmina en un tubo de cuarzo de 4,4 cm (1,75 pulgadas) provisto de un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras la sílice estaba soportada sobre el

disco, se sopló aire seco a través del disco a una velocidad lineal de aproximadamente 0,045 a 0,050 metros cúbicos estándar por hora (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se usó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para aumentar la temperatura del tubo a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora hasta una temperatura final de aproximadamente 500°C. A esta temperatura, la sílice-alúmina se dejó fluidizar durante aproximadamente tres horas en aire seco. Después, se recogió y almacenó la sílice-alúmina en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Preparación de un soporte activador de alúmina sulfatada

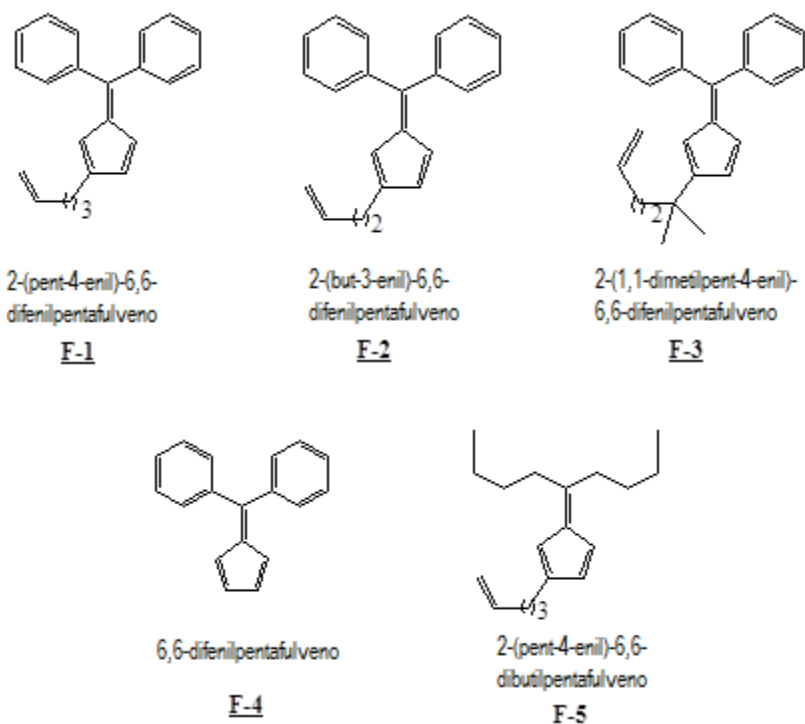
La alúmina sulfatada se formó mediante un procedimiento en donde la alúmina se trató químicamente con una fuente de sulfato o bisulfato, típicamente seleccionada de, pero no se limita a, ácido sulfúrico, sulfato de amonio, o bisulfato de amonio. A continuación, se describe un ejemplo.

Una alúmina comercial vendida como Alúmina A de W.R. Grace se sulfató mediante impregnación con una disolución acuosa que contenía aproximadamente 15-20% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o H_2SO_4 . Esta alúmina sulfatada se calcinó a 550°C en aire (240°C/h de pendiente de la rampa), con un período de 3 h de espera a esta temperatura. Después, la alúmina sulfatada se recogió y almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

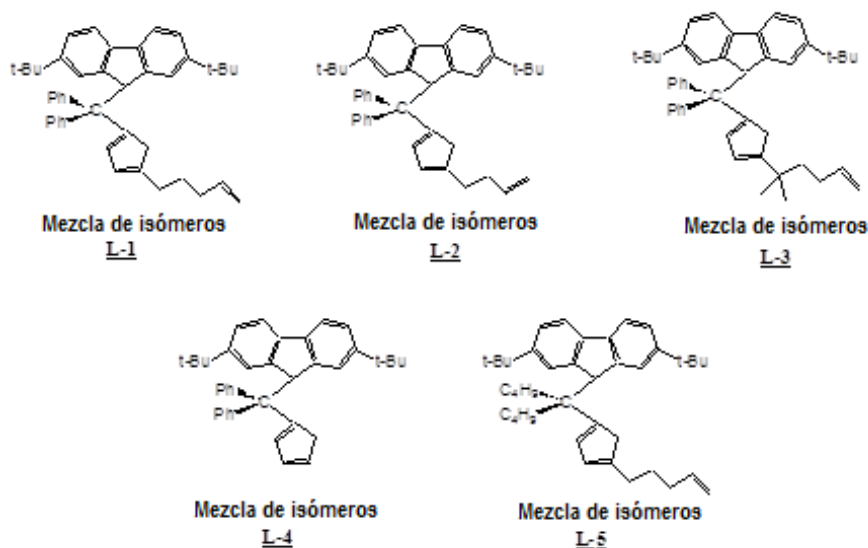
Preparaciones de los metalocenos

A menos que se especifique lo contrario, los reactivos se obtuvieron de Aldrich Chemical Company y se usaron tal como se recibieron. El 2,7-di-terc-butilofluoreno se adquirió de Degussa. El reactivo Grignard CpMgCl (1M en THF) se adquirió de Boulder Scientific Company. El cloruro de hafnio (IV) se adquirió de Strem. El disolvente THF se destiló a partir de potasio, mientras que dietiléter anhidro, cloruro de metileno, pentano, y tolueno se adquirieron de Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes se desgasificaron y almacenaron bajo nitrógeno. Los productos de reacción se analizaron por espectroscopía de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 referenciado con respecto al pico residual del protón CHCl_3 a 7,24 ppm o TMS a 0 ppm) o por RMN de C-13 (75 MHz, CDCl_3 , referenciado con respecto a la línea central del CDCl_3 a 77,00 ppm). Las preparaciones presentadas no se optimizaron.

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



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



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

A 5-bromo-1-penteno (100 g de 95% en peso, 0,637 mol) se añadió cloruro de magnesio ciclopentadienilo (700 mL de una disolución 1 M en THF, 0,7 mol) a 0°C en una hora. Después de agitar durante unos 30 minutos adicionales a 0°C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se enfrió con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente bajo vacío a temperatura ambiente produjo un líquido amarillo-marrón (98 g, de pent-4-enilciclopentadieno puro). Al pent-4-enilciclopentadieno puro (89 g) disuelto en THF (500 mL) se añadió n-BuLi (60 mL de 10 M en hexanos, 0,6 mol) a -78°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se añadió la disolución aniónica a la benzofenona (110 g, 0,604 mol) disuelta en THF (500 mL) a 0°C en 25 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se enfrió con una mezcla de hielo y disolución acuosa al 10% de HCl. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente bajo vacío a 40°C produjo un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió al lavar el gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl₂ en heptano. La retirada del disolvente produjo el producto deseado (145 g, 84% de rendimiento basado en 5-bromo-1-penteno) como un aceite viscoso rojo oscuro. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,41-7,48 (m, 10H), 6,59-6,62 (dd, J = 5,1 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,40-6,42 (dd, J = 5,1 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,12-6,15 (m, 1H), 5,86-6,02 (m, 1H), 5,08-5,20 (m, 2H), 2,55-2,60 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 2,22-2,30 (m, 2H), 1,76-1,88 (quin, J = 7,2 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148,28, 148,13, 143,28, 140,85, 140,76, 138,01, 133,51, 131,34, 131,29, 127,76, 127,74, 127,13, 127,08, 124,74, 118,24, 114,24, 33,95, 30,13, 28,46.

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

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

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

A 4-bromo-1-buteno (100 g de 97% en peso, 0,719 mol) se añadió cloruro de magnesio ciclopentadienilo (800 mL de disolución 1 M en THF, 0,8 mol) a 0°C en 50 minutos. Después de agitar durante unos 15 minutos adicionales a 0°C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se enfrió con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente bajo vacío a temperatura ambiente produjo un líquido marrón (94,2 g, de but-3-enilciclopentadieno puro). Al but-3-enilciclopentadieno (94,2 g) puro disuelto en THF (500 mL) se añadió n-BuLi (70 mL de 10 M en hexanos, 0,7 mol a -78°C). La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se añadió la disolución aniónica a la benzofenona (133,8 g, 0,735 mol) disuelta en THF (400 mL) a 0°C en 35 minutos.

La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se enfrió con una mezcla de hielo y disolución acuosa al 10% de HCl. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La retirada del disolvente bajo vacío a 40°C produjo un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recogió lavando el gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl₂ en heptano. La retirada del disolvente produjo el producto deseado (152g, 74,4% de rendimiento basado en 4-bromo-1-butenol) como un aceite viscoso rojo oscuro. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,29-7,41 (m, 10H), 6,50-6,53 (dd, J = 5,2 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,29-6,31 (dd, J = 5,2 Hz, 1,4 Hz, 1H), 6,02-6,05 (m, 1H), 5,82-5,98 (m, 1H), 4,94-5,16 (m, 2H), 2,53-2,60 (m, 2H), 2,33-2,43 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148,59, 147,67, 143,18, 140,86, 140,78, 137,85, 133,48, 131,38, 131,36, 127,85, 127,82, 127,18, 127,13, 124,75, 118,35, 114,29, 33,36, 30,20.

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

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

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

A una disolución de 6-butenil-6-metilpentafulveno (17,8 g, 122 mmol) (preparada mediante el método de K. J. Stone y R. D. Little, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49(11), 1849-1853) en THF seco (50 mL) se añadió una disolución de metil-litio (75 mL de 1,6 M en éter, 120 mmol) mientras se enfriaba en hielo seco. Después de agitar durante 20 horas y calentar a temperatura ambiente, la disolución amarilla se añadió gradualmente a una disolución de benzofenona (21,87 g, 120 mmol) en THF (50 mL) mientras se enfriaba en hielo. Un color rojo formado inmediatamente y después de 4 horas de análisis de una alícuota mostró que la reacción se había casi completado. Después de una hora adicional, la mezcla se enfrió mientras se añadía una disolución de ácido clorhídrico concentrado (20 mL) en agua (200 mL). Después de la adición de pentano (150 mL), la capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio. El disolvente se retiró bajo vacío y el líquido rojo se enfrió a -15 °C durante la noche. El producto cristalino rojo se lavó con metanol frío y se secó bajo vacío hasta obtener un sólido rojo (32,8 g, 84% de rendimiento). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,22-7,40 (m, 10H), 6,56-6,58 (dd, J = 5,1 Hz, 1,8 Hz, 1H), 6,24-6,26 (dd, J = 5,1 Hz, 1,8 Hz, 1H), 5,91-5,93 (t, J = 1,8 Hz, 1H), 5,70-5,85 (m, 1H), 4,84-5,00 (m, 2H), 1,88-2,00 (m, 2H), 1,52-1,60 (m, 2H), 1,17 (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156,16, 148,39, 143,20, 140,96, 140,92, 138,98, 131,61, 131,43, 131,39, 127,81, 127,77, 127,24, 127,14, 124,88, 116,30, 113,45, 41,96, 35,86, 29,90, 27,90.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto **L-1**) (45,3 g, 78,6 mmol) disuelto en Et₂O (400 mL) se añadió lentamente n-BuLi (68,5 mL de 2,5 M en hexanos, 171,3 mmol) a 0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y a continuación se añadió a través de una cánula a HfCl₄ (26,8 g, 83,6 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (450 mL) y Et₂O (30 mL) a 0°C en 30 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante dos días. La suspensión se concentró y centrifugó. El líquido se decantó. El sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (100 mL), a continuación se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La disolución se secó bajo vacío para proporcionar un sólido amarillo (46,4 g, 71,7%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,88-7,98 (m, 3H), 7,78-7,88 (m, 3H), 7,40-7,50 (m, 2H), 7,29-7,38 (ancho t, J = 7,2 Hz, 2H), 7,11-7,28 (m, 4H), 6,28 (ancho s, 1H), 6,24 (ancho s, 1H), 5,87-5,93 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,61-5,78 (m, 1H), 5,44-5,50 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 5,19-5,25 (t, J = 2,7 Hz, 1H), 4,82-4,96 (m, 2H), 2,28-2,48 (m, 2H), 1,94-2,05 (m, 2H), 1,46-1,60 (m, 2H), 0,98 (s, 18H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149,41, 149,21, 144,47, 144,24, 137,71, 132,69, 129,08, 128,83, 128,45, 128,39, 128,22, 126,50, 126,46, 126,13, 125,97, 123,70, 123,46, 123,40, 123,34, 119,89, 119,66, 119,01, 118,86, 118,82, 118,53, 114,75, 114,39, 111,11, 100,92, 100,69, 76,88, 57,88, 35,29, 35,27, 33,75, 31,04, 31,02, 29,48, 29,31.

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

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

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

A 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto **L-2**) (40,5 g, 72,1 mmol) suspendido en Et₂O (400 mL) se añadió lentamente n-BuLi (15,2 mL de 10 M en hexanos, 152 mmol) a 0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y a continuación se añadió a través de una cánula a

ZrCl₄ (18,5 g, 79,4 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (400 mL) y Et₂O (30 mL) a 0°C en 15 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante un día, y se aplicó un vacío hasta secar. El residuo se agitó en pentano (300 mL) y se centrifugó. El sobrenadante se descartó. El sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (100 mL), a continuación se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La disolución se secó bajo vacío para producir un sólido rojo (38,1 g, 73,3% de rendimiento). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,88-8,02 (m, 3H), 7,77-7,88 (m, 3H), 7,46-7,54 (m, 2H), 7,31-7,40 (ancho t, J = 7,5 Hz, 2H), 7,14-7,32 (m, 4H), 6,24 (s, 1H), 6,20 (s, 1H), 5,96-6,02 (sin resolver t, 1H), 5,63-5,79 (m, 1H), 5,50-5,55 (sin resolver t, 1H), 5,25-5,31 (sin resolver t, 1H), 4,87-5,01 (m, 2H), 2,33-2,53 (m, 2H), 2,15-2,27 (m, 2H), 0,97 (s, 18H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149,85, 149,65, 144,23, 144,01, 137,27, 133,51, 129,08, 128,84, 128,50, 128,45, 128,33, 128,30, 126,58, 126,54, 126,18, 126,01, 124,04, 123,81, 123,55, 123,48, 121,08, 120,89, 120,31, 120,03, 119,43, 119,24, 115,71, 114,86, 108,44, 103,37, 103,18, 76,66, 58,10, 35,38, 35,36, 33,98, 31,05, 31,02, 29,46.

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

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

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

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

Síntesis de referencia de dicloruro de difenilmetiliden[η⁵-(ciclopentadien-1-iliden)][η⁵-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]circonio (C-1)

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

Síntesis de referencia de dicloruro de dibutilmetiliden[η^5 -[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-iliden]][η^5 -(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]circonio (C-2)

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

Síntesis de referencia de dicloruro de dibutilmetiliden[η^5 -[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-iliden]][η^5 -(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]hafnio (C-3)

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

EJEMPLOS 1-16*Rondas catalíticas variando el metaloceno, el soporte activador, y las condiciones*

Los ejemplos 1-16 de la Tabla 1 ilustran rondas de polimerización de etileno realizadas en un reactor autoclave de acero inoxidable de un galón (3,785 litros) a diversas temperaturas, usando dos litros de diluyente de isobutano y un cocatalizador de alquilaluminio y un depurador. No se añadió ni hidrógeno ni comonomero. Las disoluciones de metaloceno (2mg/mL) se prepararon típicamente al disolver 30 mg del metaloceno en 15 mL de tolueno. Un procedimiento de polimerización típico es como sigue. El compuesto de alquilaluminio, óxido sólido tratado, y la disolución de metaloceno se añadieron a través de un puerto de carga, típicamente en ese orden, mientras se purgaba vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron dos litros de isobutano. El contenido del reactor se agitó y calentó a la temperatura de ronda deseada (Tabla 1). El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión especificada para la longitud especificada de la ronda de polimerización. El reactor se mantuvo a la temperatura de ronda deseada a lo largo de la ronda mediante un sistema de calentamiento y refrigeración automatizado.

Después del tiempo de polimerización asignado, el flujo de etileno se detuvo, y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar el polímero granulado. En todos los casos, el reactor se limpió sin indicación de la presencia de incrustación de pared, revestimiento u otras formas de contaminación. El polímero se retiró posteriormente y se pesó. (Tabla 1).

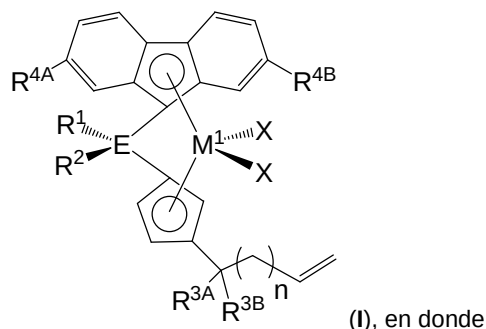
Tabla 1. Resultados de polimerización para polimerizaciones realizadas en un reactor autoclave.

ES 2 638 094 T3

Ej.	Tipo de ejemplo	Metalloceno	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Presión del reactor (kPa) (psi)	Soporte activador	Peso del soporte activador (mg)	R3Al (mmol)	Peso del metalloceno (mg)	PE sólido (g)	Mn/ 1.000	Mw/ 1.000	Mz/ 1.000	HI
1	Inven.	I-1	60	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	294	296	911	2.187	3,07
2	Inven.	I-1	35	105	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,2 TIBA	3,0	203	239	730	1.877	3,06
3	Inven.	I-2	60	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	252	315	972	2.258	3,09
4	Inven.	I-2	33	105	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,2 TIBA	3,0	186	318	843	1.942	2,65
5	Inven.	I-3	30	80	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,25 TIBA	1,0	315	305	754	1.492	2,47
6	Inven.	I-3	30	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	105	0,5 TIBA	1,0	295	263	639	1.223	2,43
7	Inven.	I-3	30	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	104	0,5 TnBA	1,0	320	278	708	1.383	2,55
8	Inven.	I-4	30	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	101	0,5 TIBA	1,0	272	223	591	1.221	2,65
9	Inven.	I-4	30	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	108	0,5 TnBA	1,0	211	314	750	1.429	2,39
10	Inven.	I-5	60	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	50	0,5 TnBA	2,0	158	311	772	1.575	2,48
11	Inven.	I-5	30	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,25 TIBA	2,0	255	205	637	1.270	3,11
12	Comp.	C-1	60	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,25 TIBA	2,0	42	Insolubles	Insolubles	Insolubles	N/A
13	Comp.	C-1	60	105	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,25 TIBA	2,0	63	Insolubles	Insolubles	Insolubles	N/A
14	Comp.	C-2	16	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	50	0,5 TIBA	1,0	232	70	183	348	2,60
15	Comp.	C-3	60	90	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	294	108	375	1.068	3,49
16	Comp.	C-3	60	100	3.102,6 (450)	Alúmina sulfatada	100	0,5 TIBA	3,0	369	97	267	640	2,75

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la fórmula:



M¹ es circonio o hafnio;

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

X es, independientemente, H, BH₄, metilo, fenilo, bencilo, neopentilo, trimetilsililmetilo, CH₂CMe₂Ph; CH₂SiMe₂Ph; CH₂CMe₂CH₂Ph; o CH₂SiMe₂CH₂Ph;

E es C;

10 R¹ y R² son independientemente un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono;

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

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

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

2. El compuesto según la reivindicación 1, en donde X es independientemente F, Cl, Br o I.

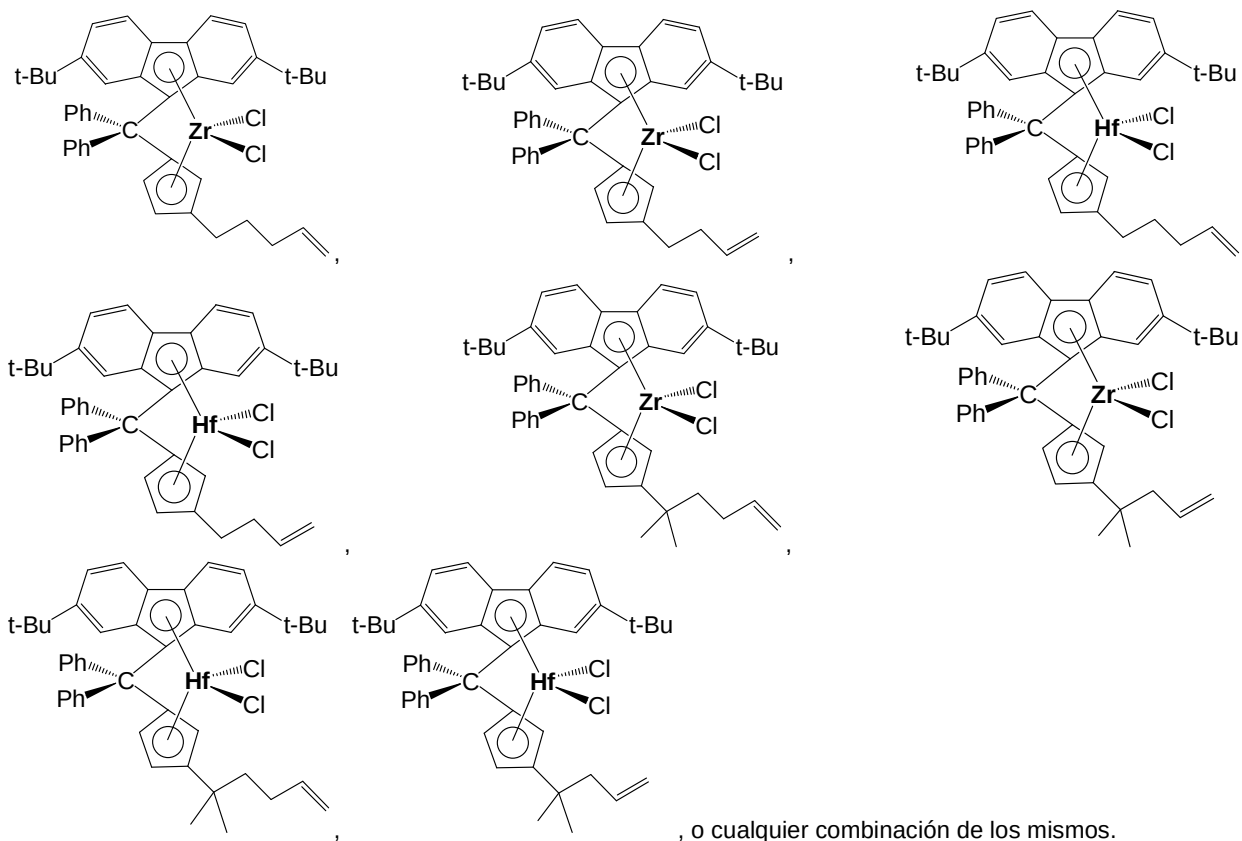
3. El compuesto según la reivindicación 1, en donde X es Cl.

4. El compuesto según la reivindicación 1, en donde X es, independientemente, H, BH₄, metilo, fenilo, bencilo, neopentilo, trimetilsililmetilo, CH₂CMe₂Ph; CH₂SiMe₂Ph; CH₂CMe₂CH₂Ph; o CH₂SiMe₂CH₂Ph.

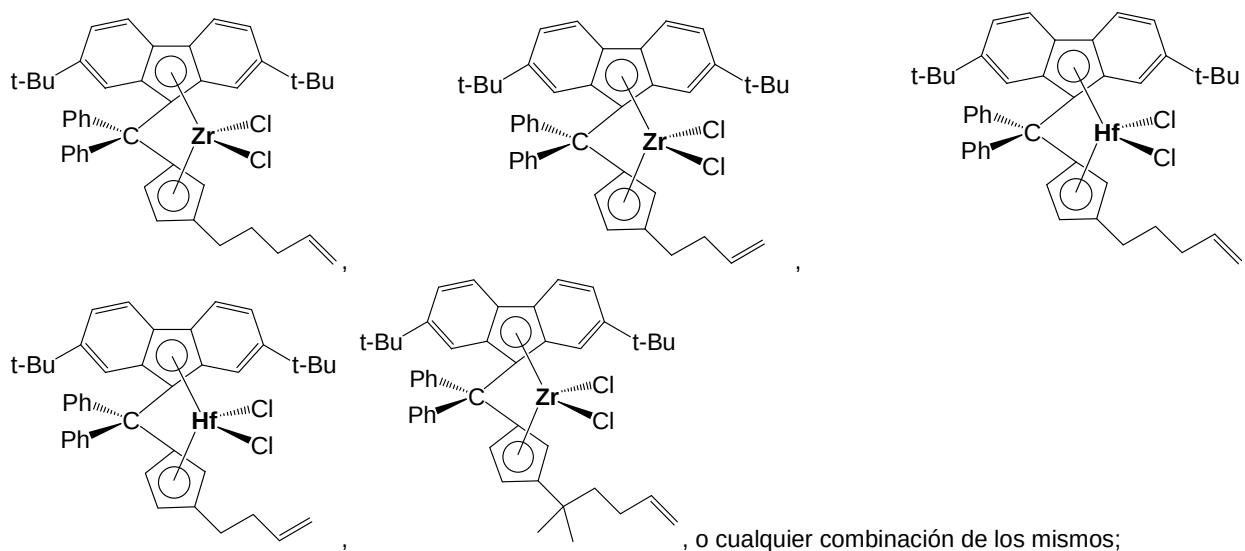
20 5. El compuesto según la reivindicación 1, en donde X es F, Cl, Br, o I, R^{3A} y R^{3B} son independientemente H, metilo, alilo, bencilo, butilo, pentilo, hexilo, o trimetilsililo y n es un número entero de 1 a 6, inclusive, y R^{4A} y R^{4B} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, o hidrógeno.

6. El compuesto según la reivindicación 1, en donde X es Cl, Br o I, R¹ y R² are fenilo, R^{3A} y R^{3B} son independientemente H o metilo, n es 1 ó 2, y R^{4A} y R^{4B} son independientemente H o t-butilo.

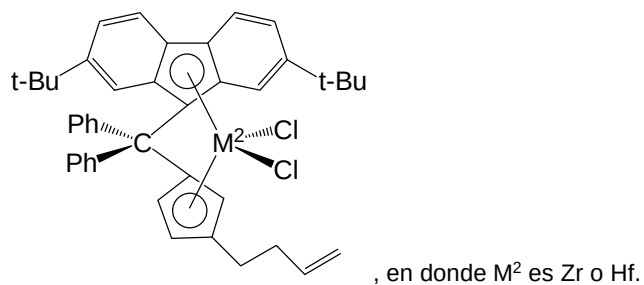
25 7. El compuesto según la reivindicación 1, que tiene la fórmula:

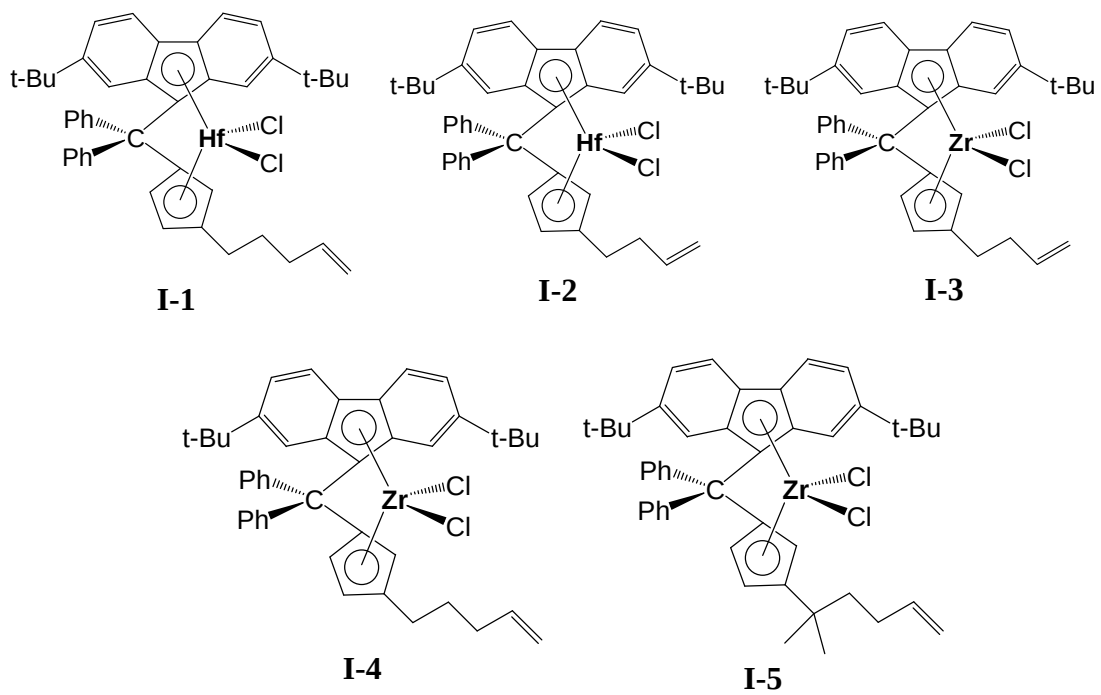


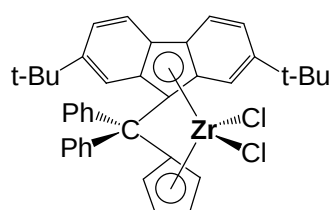
8. El compuesto según la reivindicación 1, que tiene la fórmula:



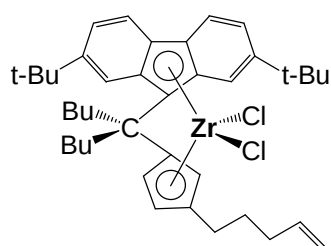
9. El compuesto según la reivindicación 1, que tiene la fórmula



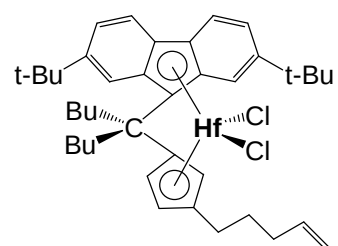




C-1



C-2



C-3

