

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 873**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2018 PCT/EP2018/070971**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2019 WO19025528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2018 E 18745975 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.12.2021 EP 3661982**

54 Título: **Composición de catalizador dual**

30 Prioridad:

**02.08.2017 EP 17184406**

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

**26.04.2022**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)**

**Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**CIRRIEZ, VIRGINIE;  
WELLE, ALEXANDRE y  
VANTOMME, AURÉLIEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 907 873 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**

Composición de catalizador dual

**Campo de invención**

5 La invención se refiere al nuevo catalizador dual, en particular a los catalizadores de sitio dual para reacciones de polimerización.

**Antecedentes de la invención**

10 En el campo de los polímeros, la mejora constante de las propiedades mecánicas es obligatoria. Se logró en los últimos años utilizando un catalizador de metalloceno combinado con un reactor en cascada para fabricar resinas bimodales a medida. Sin embargo, el requerimiento de múltiples reactores conduce a mayores costos tanto para la construcción como para la operación, y esto se puede superar utilizando catalizadores de sitio dual en un solo reactor.

En la técnica anterior, la primera estrategia obvia era la inyección múltiple de catalizador por separado. Aunque este proceso mostró una gran flexibilidad, se pueden destacar varios inconvenientes: las inyecciones de catalizadores múltiples conducen a un aumento de los costos y la homogeneidad del polímero era difícil de lograr.

15 Por lo tanto, la estrategia de usar un catalizador de doble sitio en un solo reactor parecía ser una buena alternativa. Sin embargo, esta tecnología adolece de la dificultad de controlar adecuadamente la heterogeneización y, lo que es más importante, la activación. Esto podría estar relacionado con el diferente comportamiento del metalloceno durante el proceso de heterogeneización que típicamente conduce a una estructura dominante mientras que otras parecen inactivas. Además, en varios ejemplos de la literatura, algunas combinaciones adolecen de falta de reactividad o funcionan solo en condiciones específicas o en un proceso específico. El desafío es encontrar la combinación correcta de metallocenos para evitar estos inconvenientes.

**Sumario de la invención**

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo catalizador dual que evite los inconvenientes mencionados anteriormente. La presente invención se refiere a una composición catalítica ya un proceso de polimerización de olefinas, como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

25 En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición catalítica que comprende:

el componente de catalizador A que comprende un compuesto de metalloceno con puente con dos grupos indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo o heteroarilo; en donde el sustituyente arilo o heteroarilo está en la posición 3 de cada indenilo;

30 el componente de catalizador B que comprende un compuesto de metalloceno con puente con un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido y un grupo fluorenilo sustituido o no sustituido;

un activador opcional; un soporte opcional; y un cocatalizador opcional.

35 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un proceso de polimerización de olefinas, comprendiendo el proceso: poner en contacto al menos una composición catalítica según el primer aspecto, con un monómero de olefina, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina; y polimerizar el monómero, y opcionalmente uno o más comonómeros olefínicos, en presencia de al menos una composición catalítica, e hidrógeno opcional, obteniendo así una poliolefina.

40 En un tercer aspecto, la presente descripción proporciona un polímero de olefina al menos parcialmente catalizado por al menos una composición catalítica según el primer aspecto o producido mediante el proceso según el segundo aspecto de la invención.

La presente descripción también abarca un artículo que comprende el polímero de olefina según el tercer aspecto.

45 La invención proporciona una composición que comprende un catalizador dual, lo que significa una partícula de catalizador con dos sitios activos de metalloceno en un solo vehículo. Por ejemplo, el catalizador "A" puede producir cadenas cortas sin comonómero, mientras que el catalizador "B" puede producir cadenas más largas con una alta concentración de comonómero. La composición catalítica se puede utilizar en procesos de un solo reactor (bucle de suspensión y/o fase gaseosa) o incluso en procesos multimodales.

50 La invención supera los inconvenientes de las estrategias antes mencionadas. Tales composiciones catalíticas se pueden usar para producir, por ejemplo, copolímeros de etileno que tienen amplias distribuciones de peso molecular, incorporación ideal de comonómeros para mejorar las propiedades mecánicas y una mayor actividad en comparación con otros sistemas. Una vez que se produce el polímero, se puede formar en varios artículos, que incluyen, pero no se limitan a, productos de película, tapas y cierres, rotomoldeo, hilo de hierba, etc.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con las características de las reivindicaciones independientes o dependientes, según corresponda.

5 La presente invención se describirá ahora con más detalle. En los siguientes pasajes, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica o declaración indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o declaración indicada como preferida o ventajosa.

#### Breve descripción de las figuras.

10 La figura 1 representa un gráfico que representa la actividad de diferentes composiciones de catalizador Met1/Met5 en función de la concentración de hidrógeno.

La figura 2 representa un gráfico que traza la distribución del peso molecular (logaritmo del peso molecular) y la relación  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  de un polímero obtenido utilizando una composición catalítica Met1/Met5.

15 La figura 3 representa un gráfico que representa la actividad de una composición de catalizador Met4/Met5 en función de la concentración de hidrógeno.

La Figura 4 representa un gráfico que traza el índice de fusión en función de la concentración de hidrógeno para polímeros producidos usando la composición de catalizador Met4/Met5.

20 La figura 5 representa un gráfico que traza la distribución de peso molecular (logaritmo del peso molecular) y la relación  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  de un polímero obtenido utilizando la composición catalítica Met4/Met5 a través de la polimerización del ejemplo 6.

La figura 6 representa un gráfico que traza la distribución de pesos moleculares (logaritmo del peso molecular) y la relación  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  de un polímero obtenido utilizando la composición catalítica Met6/Met5 mediante la polimerización del ejemplo comparativo 7.

25 La figura 7 representa un gráfico que traza la distribución de peso molecular (logaritmo del peso molecular) y la relación  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  de un polímero obtenido utilizando la composición catalítica Met4/Met5 mediante la polimerización del ejemplo 8.

#### Descripción detallada del invento

30 Antes de que se describan los presentes compuestos, procesos, artículos y usos abarcados por la invención, debe entenderse que esta invención no se limita a compuestos, procesos, artículos y usos particulares descritos, ya que dichos compuestos, procesos, artículos y los usos pueden, por supuesto, variar. También debe entenderse que la terminología utilizada en este documento no pretende ser limitativa, ya que el alcance de la presente invención estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

35 A menos que se defina lo contrario, todos los términos utilizados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado que comúnmente entienden los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención. A modo de orientación adicional, se incluyen definiciones de los términos utilizados en la descripción para apreciar mejor las enseñanzas de la presente invención. Al describir los compuestos, procesos, artículos y usos de la invención, los términos utilizados deben interpretarse según las siguientes definiciones, a menos que el contexto indique lo contrario.

40 Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen tanto los referentes en singular como en plural, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. A modo de ejemplo, "una resina" significa una resina o más de una resina.

45 Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" tal como se utilizan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene" y son inclusivos o abiertos y no excluyen información adicional, miembros no-recitado, elementos o etapas del método. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen el término "que consiste en".

50 La recitación de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando corresponda, las fracciones incluidas dentro de ese intervalo (p. ej., 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refiere a, por ejemplo, un número de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se refiera a, por ejemplo, medidas). La recitación de los puntos finales también incluye los propios valores de los puntos finales (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico citado en este documento pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en él.

La referencia a lo largo de esta especificación a "una realización" o "una realización" significa que una característica, estructura o característica particular descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización

de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las frases "en una realización" o "en una realización" en varios lugares a lo largo de esta especificación no se refieren necesariamente a la misma realización, pero pueden. Además, las características, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como será evidente para un experto en la materia a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones.

5 Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas pero no otras características incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención y forman diferentes realizaciones, como entenderán los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones y declaraciones, cualquiera de las realizaciones puede usarse en cualquier combinación.

10 Siempre que se use el término "sustituido" en el presente documento, significa que uno o más átomos de hidrógeno en el átomo indicado en la expresión que usa "sustituido" se reemplaza con una selección del grupo indicado, siempre que la valencia normal del átomo indicado sea no excedida, y que la sustitución da como resultado un compuesto químicamente estable, es decir, un compuesto que es suficientemente robusto para sobrevivir al aislamiento de una mezcla de reacción. Los sustituyentes preferidos para los grupos indenilo, ciclopentadienilo y fluorenilo pueden  
15 seleccionarse del grupo que comprende alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>, heteroalquilo; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo o alquenilo. Según la invención, cada indenilo está sustituido con al menos un arilo o heteroarilo, más preferiblemente arilo; en donde el sustituyente arilo o heteroarilo está en la posición 3 de cada indenilo; el indenilo puede estar además sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo,  
20 halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>, heteroalquilo; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo o alquenilo.

El término "halo" o "halógeno" como grupo o parte de un grupo es genérico para fluoro, cloro, bromo, yodo.

El término "alquilo" como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo de fórmula C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> en donde n es un número mayor o igual a 1. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos como se indica en este documento. Generalmente, los grupos alquilo de esta invención comprenden de 1 a 20 átomos de  
25 carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando se utiliza aquí un subíndice después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo mencionado. Por ejemplo, el término "alquilo C<sub>1-20</sub>", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo de fórmula -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> en donde n es un número que va de 1 a 20. Así, por ejemplo, "alquilo C<sub>1-8</sub>" incluye todos los grupos alquilo lineales o ramificados con entre 1 y 8 átomos de carbono y, por lo tanto, incluye metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo y sus isómeros (p. ej., n-butilo, i-butilo y t-butilo) pentilo y sus isómeros, hexilo y sus isómeros, etc. Un "alquilo sustituido" se refiere a un grupo alquilo sustituido con uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1 a 3 sustituyentes), por ejemplo 1, 2 o 3 sustituyente(s) en cualquier punto de unión disponible.

35 Cuando el sufijo "eno" se usa junto con un grupo alquilo, es decir, "alquileno", esto significa que el grupo alquilo como se define aquí tiene dos enlaces simples como puntos de unión a otros grupos. Como se usa en el presente documento, el término "alquileno", también denominado "alcanodiilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a grupos alquilo que son divalentes, es decir, con dos enlaces sencillos para unirse a otros dos grupos. Los grupos alquileno pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos como se indica en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupos alquileno incluyen metileno (-CH<sub>2</sub>-), etileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  
40 metilmetileno (-CH(CH<sub>3</sub>)-), 1-metil-etileno (-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), n-propileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2-metilpropileno (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), 3-metilpropileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), n-butileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2-metilbutileno (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4-metilbutileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), pentileno y sus isómeros de cadena, hexileno y sus isómeros de cadena.

45 El término "alquenilo" como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo insaturado, que puede ser lineal o ramificado, que comprende uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Generalmente, los grupos alquenilo de esta invención comprenden de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Cuando se utiliza en el presente documento un subíndice después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo mencionado. Ejemplos de grupos alquenilo C<sub>3-20</sub> son etenilo, 2-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 2-pentenilo y sus isómeros, 2-hexenilo y sus isómeros, 2,4-pentadienilo y similares.

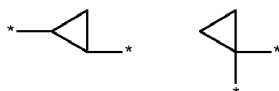
50 El término "alcoxi" o "alquiloxi", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo que tiene la fórmula -OR<sup>B</sup> donde R<sup>B</sup> es alquilo como se define aquí anteriormente. Los ejemplos no limitantes de alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentiloxi y hexiloxi.

55 El término "cicloalquilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo alquilo cíclico, que es un grupo hidrocarbilo monovalente, saturado, que tiene 1 o más estructuras cíclicas, y que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de de 3 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono; más preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono. Cicloalquilo incluyendo todos los grupos hidrocarbonados saturados que contienen 1 o más anillos, incluyendo los grupos monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos. Los anillos adicionales de cicloalquilo de anillos múltiples pueden estar fusionados, puenteados y/o unidos a través de uno o más átomos de  
60 espiro. Cuando se utiliza aquí un subíndice después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de

átomos de carbono que puede contener el grupo mencionado. Por ejemplo, el término "cicloalquilo C<sub>3-20</sub>", un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, el término "cicloalquilo C<sub>3-10</sub>", un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, el término "cicloalquilo C<sub>3-8</sub>", un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono. Por ejemplo, el término "cicloalquilo C<sub>3-6</sub>", un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquilo C<sub>3-12</sub> incluyen, pero no se limitan a, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, bicicleta[2.2.1]heptan-2-ilo, (1S,4R)-norbornan-2-ilo, (1R,4R)-norbornan-2-ilo, (1S,4S)-norbornan-2-ilo, (1R,4S)-norbornan-2-ilo.

Cuando el sufijo "eno" se usa junto con un grupo cicloalquilo, es decir, cicloalquilenos, esto significa que el grupo cicloalquilo como se define en el presente documento tiene dos enlaces simples como puntos de unión a otros grupos. Los ejemplos no limitantes de "cicloalquilenos" incluyen 1,2-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno, 1,1-ciclobutileno, 1,2-ciclobutileno, 1,3-ciclopentileno, 1,1-ciclopentileno y 1,4-ciclohexileno.

Cuando está presente un grupo alquilenos o cicloalquilenos, la conectividad con la estructura molecular de la que forma parte puede ser a través de un átomo de carbono común o un átomo de carbono diferente. Para ilustrar esto aplicando la nomenclatura de asterisco de esta invención, una C<sub>3</sub>el grupo alquilenos puede ser, por ejemplo, \*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>\*, \*-CH(-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)\* o \*-CH<sub>2</sub>CH(-CH<sub>3</sub>)\*. Del mismo modo una C<sub>3</sub>El grupo cicloalquilenos puede ser



El término "cicloalquilenos" como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo alquilenos cíclico no aromático, con al menos un sitio (normalmente de 1 a 3, preferiblemente 1) de insaturación, denominado un doble enlace sp<sup>2</sup> carbono-carbono; preferiblemente que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 6 átomos de carbono. Cicloalquilenos incluye todos los grupos hidrocarbonados insaturados que contienen 1 o más anillos, incluidos los grupos monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos. Los anillos adicionales pueden estar fusionados, puenteados y/o unidos a través de uno o más átomos de espiro. Cuando se utiliza en el presente documento un subíndice después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo mencionado. Por ejemplo, el término "cicloalquilenos C<sub>5-20</sub>", un grupo alquilenos cíclico que comprende de 5 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, el término "cicloalquilenos C<sub>5-10</sub>", un grupo alquilenos cíclico que comprende de 5 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, el término "cicloalquilenos C<sub>5-8</sub>", un grupo alquilenos cíclico que comprende de 5 a 8 átomos de carbono. Por ejemplo, el término "cicloalquilenos C<sub>5-6</sub>", un grupo alquilenos cíclico que comprende de 5 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a: ciclopentenilo (-C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>), ciclopentenilpropileno, metilciclohexileno y ciclohexileno (-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>). El doble enlace puede estar en configuración cis o trans.

El término "cicloalquilenalquilo", como grupo o parte de un grupo, significa un alquilo como se define en el presente documento, en donde al menos un átomo de hidrógeno se reemplaza por al menos un cicloalquilenos como se define en el presente documento.

El término "cicloalcoxi", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo que tiene la fórmula -O<sup>h</sup> donde R<sup>h</sup> es cicloalquilo como se define aquí anteriormente.

El término "arilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo aromático poliinsaturado que tiene un solo anillo (es decir, fenilo) o múltiples anillos aromáticos fusionados entre sí (p. ej., naftilo), o enlazados covalentemente, que normalmente contiene de 6 a 20 átomos; preferiblemente de 6 a 10, en donde al menos un anillo es aromático. El anillo aromático puede incluir opcionalmente de uno a dos anillos adicionales (ya sea cicloalquilo, heterociclilo o heteroarilo) fusionados con él. Los ejemplos de arilo adecuado incluyen arilo C<sub>6-20</sub>, preferiblemente arilo C<sub>6-10</sub>, más preferiblemente arilo C<sub>6-8</sub>. Los ejemplos no limitantes de arilo comprenden fenilo, bifenililo, bifenileno o 1- o 2-naftanelilo; 1-, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-tetralinilo (también conocido como "1,2,3,4-tetrahidronaftaleno"); 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-azulenilo, 4-, 5-, 6 o 7-indenilo, 4-o 5-indanilo, 5-, 6-, 7- u 8-tetrahidronaftilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo y 1,4-dihidronaftilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 5-pirenilo. Un "arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo que tiene uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1, 2 o 3 sustituyente(s), o de 1 a 2 sustituyentes), en cualquier punto de unión disponible.

El término "ariloxi", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo que tiene la fórmula —OR<sup>g</sup> en donde R<sup>g</sup> es arilo como se define en el presente documento anteriormente.

El término "arilalquilo", como grupo o parte de un grupo, significa un alquilo como se define en el presente documento, en donde al menos un átomo de hidrógeno se reemplaza por al menos un arilo como se define en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupo arilalquilo incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

El término "alquilarilo" como grupo o parte de un grupo, significa un arilo como se define en el presente documento en donde al menos un átomo de hidrógeno se reemplaza por al menos un alquilo como se define en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupo alquilarilo incluyen *p*-CH<sub>3</sub>-R<sup>g</sup>-, en donde R<sup>g</sup> es arilo como se define en el presente documento anteriormente.

El término "arilalquilo" o "aralcoxi" como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo que tiene la fórmula  $-O-R^a-R^9$  en donde  $R^9$  es arilo, y  $R^a$  es alquileo como se define en el presente documento anteriormente.

5 El término "heteroalquilo" como grupo o parte de un grupo, se refiere a un alquilo acíclico en donde uno o más átomos de carbono están reemplazados por al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que comprende O, Si, S, B y P, con la condición de que dicha cadena no pueda contener dos heteroátomos adyacentes. Esto significa que uno o más  $-CH_3$  de dicho alquilo acíclico puede ser reemplazado por  $-OH$  por ejemplo y/o que uno o más  $-CR_2-$  de dicho alquilo acíclico puede ser reemplazado por O, Si, S, B y P.

10 El término "aminoalquilo" como grupo o parte de un grupo, se refiere al grupo  $-R^i-NR^kR^l$  en donde  $R^i$  es alquileo,  $R^k$  es hidrógeno o alquilo como se define en el presente documento, y  $R^l$  es hidrógeno o alquilo como se define en el presente documento.

15 El término "heterociclilo" como grupo o parte de un grupo, se refiere a grupos cíclicos no aromáticos, totalmente saturados o parcialmente insaturados (por ejemplo, monocíclicos de 3 a 7 miembros, bicíclicos de 7 a 11 miembros, o que contienen un total de 3 a 10 átomos en el anillo) que tienen al menos un heteroátomo en al menos un anillo que contiene átomos de carbono. Cada anillo del grupo heterocíclico que contiene un heteroátomo puede tener 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos seleccionados de N, S, Si, Ge, donde los heteroátomos de nitrógeno y azufre pueden oxidarse opcionalmente y los heteroátomos de nitrógeno pueden cuaternizarse opcionalmente. El grupo heterocíclico puede estar unido a cualquier heteroátomo o átomo de carbono del anillo o sistema de anillos, donde la valencia lo permita. Los anillos de los heterociclos de anillos múltiples pueden estar fusionados, puenteados y/o unidos a través de uno o más átomos de espiro.

20 Los grupos heterocíclicos ilustrativos no limitantes incluyen aziridinilo, oxiranilo, tiranilo, piperidinilo, azetidínilo, 2-imidazolinilo, pirazolidinilo, imidazolidinilo, isoxazolinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, piperidinilo, succinimidilo, 3H-indolilo, indolinilo, isoindolinilo, **2H**-pirrolilo, **1**-pirrolinilo, 2-pirrolinilo, 3-pirrolinilo, pirrolidinilo, 4H-quinolizínilo, 2-oxopiperazinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, 2-pirazolinilo, 3-pirazolinilo, tetrahidro-2H-piranilo, 2H-piranilo, 4H-piranilo, 3,4-dihidro-2H-piranilo, oxetanilo, tietanilo, 3-dioxolanilo, 1,4-dioxanilo, 2,5-dioximidazolidinilo, 2-oxopiperidinilo, 2-oxopirrolodinilo, indolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolin-1-ilo, tetrahidroisoquinolin-2-ilo, tetrahidroisoquinolin-**3**-ilo, tetrahidroisoquinolin-**4**-ilo, tiomorfolin-**4**-ilo, tiomorfolin-**4**-ilsulfóxido, tiomorfolin-**4**-ilsulfona, **1,3**-dioxolanilo, **1,4**-oxatiano, 1,4-ditanilo, 1,3,5-trioxanilo, 1H-pirrolizínilo, tetrahidro-1,1-dioxotiofenilo, N-formilpiperazinilo y morfolin-4-ilo.

30 Siempre que se utilice en la presente invención, el término "compuestos" o un término similar incluye los compuestos de fórmula general (I) y/o (II) y cualquier subgrupo de los mismos, incluyendo todos los polimorfos y hábitos cristalinos de los mismos, e isómeros de los mismos (incluyendo isómeros ópticos, geométricos y tautoméricos) como se define a continuación.

35 Los compuestos de fórmula (I) y/o (II) o cualquiera de sus subgrupos pueden comprender un grupo alqueno, y los isómeros geométricos cis/trans (o Z/E) están abarcados en el presente documento. Cuando los isómeros estructurales son interconvertibles a través de una barrera de baja energía, puede ocurrir isomería tautomérica ("tautomerismo"). Esto puede tomar la forma de tautomerismo de protones en compuestos de fórmula (I) que contienen, por ejemplo, un grupo ceto, o el llamado tautomerismo de valencia en compuestos que contienen un resto aromático. De ello se deduce que un solo compuesto puede presentar más de un tipo de isomería.

40 Los isómeros cis/trans pueden separarse mediante técnicas convencionales bien conocidas por los expertos en la técnica, por ejemplo, cromatografía y cristalización fraccionada.

45 Las características y realizaciones preferidas de las composiciones, procesos, polímeros, artículos y usos de esta invención se establecen a continuación. Cada realización de la invención así definida puede combinarse con cualquier otra realización, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica indicada como preferida o ventajosa. Por lo tanto, la presente invención está capturada en particular por cualquiera o cualquier combinación de una o más de las realizaciones enumeradas a continuación, con cualquier otro aspecto y/o realización.

En particular, la presente invención se refiere a una composición catalítica que comprende:

50 el componente de catalizador A que comprende un compuesto de metaloceno con puente con dos grupos indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo o heteroarilo, preferiblemente arilo; y en donde el sustituyente arilo o heteroarilo está en la posición 3 de cada indenilo;

el componente de catalizador B que comprende un compuesto de metaloceno con puente con un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido y un grupo fluorenilo sustituido o no sustituido;

55 un activador opcional; un soporte opcional; y un cocatalizador opcional.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición de catalizador que comprende:

5 el componente de catalizador A que comprende un compuesto de metaloceno con puente con dos grupos indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo o heteroarilo, preferiblemente arilo; y en donde el sustituyente arilo o heteroarilo está en la posición 3 de cada indenilo;

el componente de catalizador B que comprende un compuesto de metaloceno con puente con un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido y un grupo fluorenilo sustituido o no sustituido;

un activador; un soporte; y un cocatalizador opcional.

10 En algunas realizaciones de una composición catalítica como se describe anteriormente, el compuesto de metaloceno con puente del componente catalítico B comprende al menos un sustituyente alquenilo, cicloalquenilo o cicloalquenilalquilo, preferiblemente al menos un sustituyente alquenilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub>, o sustituyente cicloalquenilalquilo C<sub>6-20</sub>, más preferiblemente al menos un sustituyente alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, o sustituyente cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub>.

15 En algunas realizaciones de una composición catalítica como se ha descrito anteriormente, el compuesto de metaloceno con puente del componente catalítico B comprende al menos un sustituyente alquenilo, cicloalquenilo o cicloalquenilalquilo en el puente; preferiblemente al menos una alquenilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub>, o sustituyente cicloalquenilalquilo C<sub>6-20</sub>, más preferiblemente al menos un sustituyente alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, o sustituyente cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub>.

20 En algunas realizaciones de una composición catalítica como se ha descrito anteriormente, el componente catalítico B contiene un átomo puente de C, Si, B o Ge.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición catalítica como la descrita anteriormente en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos, preferiblemente en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano.

25 En algunas realizaciones, el activador comprende al menos un compuesto de aluminóxano de fórmula (V) o (VI)

$R^a-(Al(R^a)-O)_x-AlR^{a2}$  (V) para aluminóxanos lineales oligoméricos; o

$(-Al(R^a)-O)_y$  (VI) para aluminóxanos oligoméricos cíclicos

en donde x es 1-40, y preferiblemente 10-20;

en donde y es 3-40, y preferiblemente 3-20; y

30 en donde cada R<sup>a</sup> se selecciona independientemente de una alquilo C<sub>1-8</sub>, y preferiblemente es metilo.

En algunas realizaciones, el activador es metil aluminóxano.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición catalítica como se ha descrito anteriormente, en la que la composición catalítica comprende un cocatalizador.

En algunas realizaciones, la composición catalítica comprende un cocatalizador de organoaluminio.

35 En algunas realizaciones, la composición catalítica comprende un cocatalizador de organoaluminio seleccionado del grupo que comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y cualquier combinación de los mismos.

40 En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición catalítica como se describe anteriormente en la que el soporte comprende un óxido sólido, preferiblemente un óxido inorgánico sólido, preferiblemente, el óxido sólido comprende sílice titanada, sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, aluminio fosfato, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, un óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; preferiblemente sílice, sílice titanada, sílice tratada con fluoruro, sílice-alúmina, alúmina tratada con fluoruro, alúmina sulfatada, sílice-alúmina tratada con fluoruro, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta de sílice, sílice tratada con fluoruro, alúmina recubierta de sílice sulfatada, o cualquier combinación de los mismos.

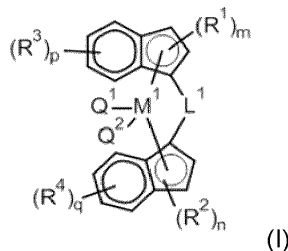
45 En algunas realizaciones, el soporte tiene un D50 de 50 μm como máximo, preferiblemente de 40 μm como máximo, preferiblemente de 30 μm como máximo. El D50 se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. El tamaño de partícula puede medirse mediante análisis de difracción láser en un analizador tipo Malvern.

50

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición de catalizador como se describe anteriormente, que comprende un activador de alumoxano; y una sílice titanada o un soporte sólido de sílice; y un cocatalizador opcional.

5 En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición de catalizador como se describe anteriormente, endonde la relación en peso del componente de catalizador A al componente de catalizador B está en un intervalo de 1:9 a aproximadamente 9:1, preferiblemente la relación en peso del componente de catalizador A a el componente de catalizador B está en un intervalo de 1:5 a aproximadamente 5:1, preferiblemente de 1:4 a 4:1.

En algunas realizaciones de una composición como se describe anteriormente en el presente documento, el componente de catalizador A comprende un catalizador de metaloceno con puente de fórmula (I), en donde



10 cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup>, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>, heteroalquilo; en donde al menos uno de R<sup>1</sup> es arilo, en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo o alqueno; y m es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4; p, q son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

15 cada uno de R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup>, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, fenilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>, heteroalquilo; en donde al menos uno de R<sup>2</sup> es arilo, en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo o alqueno; y n es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4;

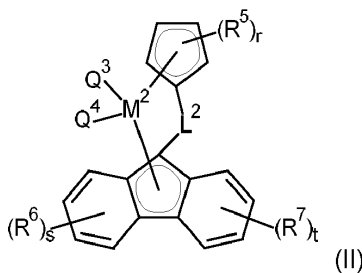
20 L<sup>1</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>n</sub>, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalqueno o heterociclilo;

25 M<sup>1</sup> es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi, cicloalcoxi, aralcoxi, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo y heteroalquilo; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo.

30 En algunas realizaciones, el componente de catalizador A contiene un grupo puente SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>n</sub>; preferiblemente un grupo puente SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo, preferiblemente alquilo; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalqueno o heterociclilo.

En algunas realizaciones, el componente de catalizador B comprende un catalizador de metaloceno con puente de fórmula (II), en donde



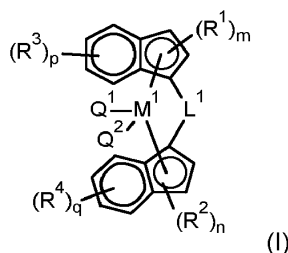
35 cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo o alqueno; y r, s, t son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

$L^2$  es  $-[CR^8R^9]_h$ ,  $SiR^8R^9$ ,  $GeR^8R^9$ , o  $BR^8$ ; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo; o  $R^8$  y  $R^9$  junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalqueno o heterociclilo;

5  $M^2$  es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

$Q^3$  y  $Q^4$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo,  $-N(R^{11})_2$ , alcoxi, cicloalcoxi, aralcoxi, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo y heteroalquilo; en donde  $R^{11}$  es hidrógeno o alquilo.

10 En algunas realizaciones, el componente de catalizador A comprende un catalizador de metaloceno con puente de fórmula (I), en donde



15 cada uno de  $R^1$ ,  $R^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_{1-20}$ , alqueno  $C_{3-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{5-20}$ , cicloalquenalquilo  $C_{6-20}$ , arilo  $C_{6-20}$ , alcoxi  $C_{1-20}$ , alquilarilo  $C_{7-20}$ , arilalquilo  $C_{7-20}$ , halógeno,  $Si(R^{10})_3$  y heteroalquilo  $C_{1-12}$ ; en donde al menos uno de  $R^1$  es arilo  $C_{6-20}$ , preferiblemente fenilo; en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$ , o alqueno  $C_{3-20}$ ; y m es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4; p, q son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

20 cada uno de  $R^2$ ,  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_{1-20}$ , alqueno  $C_{3-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{5-20}$ , cicloalquenalquilo  $C_{6-20}$ , arilo  $C_{6-20}$ , alcoxi  $C_{1-20}$ , alquilarilo  $C_{7-20}$ , arilalquilo  $C_{7-20}$ , halógeno,  $Si(R^{10})_3$  y heteroalquilo  $C_{1-12}$ ; en donde al menos uno de  $R^2$  es arilo  $C_{6-20}$ , preferiblemente fenilo; en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$ , o alqueno  $C_{3-20}$ ; y n es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4;

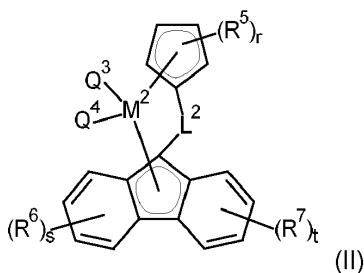
25  $L^1$  es  $-[CR^8R^9]_h$ ,  $SiR^8R^9$ ,  $GeR^8R^9$ , o  $BR^8$ ; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$ , alqueno  $C_{3-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{5-20}$ , cicloalquenalquilo  $C_{6-20}$ , arilo  $C_{6-12}$ , amino alquilo  $C_{1-6}$  y arilalquilo  $C_{7-20}$ ; o  $R^8$  y  $R^9$  junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{5-20}$  o heterociclilo; preferiblemente  $L^1$  es  $SiR^8R^9$ ; cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$ , alqueno  $C_{3-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{5-20}$ , cicloalquenalquilo  $C_{6-20}$ , arilo  $C_{6-12}$ , amino alquilo  $C_{1-6}$  y arilalquilo  $C_{7-20}$ ; o  $R^8$  y  $R^9$  junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalqueno  $C_{5-20}$  o heterociclilo; preferiblemente cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_{1-6}$ ;

30

$M^1$  es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

35  $Q^1$  y  $Q^2$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo  $C_{1-20}$ ,  $-N(R^{11})_2$ , alcoxi  $C_{1-20}$ , cicloalcoxi  $C_{3-20}$ , aralcoxi  $C_{7-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , arilo  $C_{6-20}$ , alquilarilo  $C_{7-20}$ , aralquilo  $C_{7-20}$  y heteroalquilo  $C_{1-20}$ ; en donde  $R^{11}$  es hidrógeno o alquilo  $C_{1-20}$

En algunas realizaciones, el componente de catalizador B comprende un catalizador de metaloceno con puente de fórmula (II), en donde



cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, se seleccionan independientemente del grupo formado por alquilo C<sub>1-20</sub>, alqueno C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalqueno C<sub>5-20</sub>, cicloalquenalquilo C<sub>6-20</sub>, arilo C<sub>6-20</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, alquilarilo C<sub>7-20</sub>, arilalquilo C<sub>7-20</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-20</sub>; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, o alqueno C<sub>3-20</sub>; y r, s, t son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

5 L<sup>2</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, SiRSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, alqueno C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalqueno C<sub>5-20</sub>, cicloalquenalquilo C<sub>6-20</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, amino alquilo C<sub>1-6</sub> y arilalquilo C<sub>7-20</sub>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalqueno C<sub>5-20</sub> o heterociclilo;

10 M<sup>2</sup> es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-20</sub>, aralcoxi C<sub>7-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, arilo C<sub>6-20</sub>, alquilarilo C<sub>7-20</sub>, aralquilo C<sub>7-20</sub> y heteroalquilo C<sub>1-20</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-20</sub>.

15 En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición catalítica como se describe anteriormente en donde

20 cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alqueno C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalqueno C<sub>5-8</sub>, cicloalquenalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, arilalquilo C<sub>7-12</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde al menos uno de R<sup>1</sup> es arilo C<sub>6-12</sub>, preferiblemente fenilo; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, o alqueno C<sub>3-8</sub>; y m es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4; p, q son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

25 cada uno de R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup>, se seleccionan independientemente del grupo formado por alquilo C<sub>1-8</sub>, alqueno C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalqueno C<sub>5-8</sub>, cicloalquenalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, arilalquilo C<sub>7-12</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde al menos uno de R<sup>2</sup> es arilo C<sub>6-12</sub>, preferiblemente fenilo; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, o alqueno C<sub>3-8</sub>; y n es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4;

30 L<sup>1</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, SiRSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alqueno C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalqueno C<sub>5-8</sub>, cicloalquenalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, amino alquilo C<sub>1-6</sub> y arilalquilo C<sub>7-12</sub>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalqueno C<sub>5-8</sub> o heterociclilo; preferiblemente L<sup>1</sup> es SiRSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>; preferiblemente cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, o alquilo C<sub>1-8</sub>;

M<sup>1</sup> es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

35 Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-8</sub>, aralcoxi C<sub>7-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, aralquilo C<sub>7-12</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-8</sub>.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición catalítica como se describe anteriormente, en donde

40 cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, se seleccionan independientemente del grupo formado por alquilo C<sub>1-8</sub>, alqueno C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalqueno C<sub>5-8</sub>, cicloalquenalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, arilalquilo C<sub>7-12</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, o alqueno C<sub>3-8</sub>; y r, s, t son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

45 L<sup>2</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, SiRSiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeRR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alqueno C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalqueno C<sub>5-8</sub>, cicloalquenalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, amino alquilo C<sub>1-6</sub> y arilalquilo C<sub>7-12</sub>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalqueno C<sub>5-8</sub> o heterociclilo;

M<sup>2</sup> es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

50 Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-8</sub>, aralcoxi C<sub>7-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, aralquilo C<sub>7-12</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-8</sub>

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición catalítica como se describe anteriormente, en donde

5 cada uno de  $R^1$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_{1-8}$ , alqueno  $C_{3-8}$ , cicloalquilo  $C_{3-8}$ , arilo  $C_{6-12}$  y halógeno; en donde al menos uno de  $R^1$  es arilo  $C_{6-12}$ , preferiblemente fenilo; y  $m$  es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2 o 3, preferiblemente 1 o 2; preferiblemente 1; y  $p$ ,  $q$  son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4; preferiblemente 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 0, 1 o 2; preferiblemente 0 o 1;

cada uno de  $R^2$  y  $R^4$ , se seleccionan independientemente del grupo formado por alquilo  $C_{1-8}$ , alqueno  $C_{3-8}$ , cicloalquilo  $C_{3-8}$ , arilo  $C_{6-12}$  y halógeno; en donde al menos uno de  $R^2$  es arilo  $C_{6-12}$ , preferiblemente fenilo; y  $n$  es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4; preferiblemente 1, 2 o 3, preferiblemente 1 o 2; preferiblemente 1;

10  $L^1$  es  $-[CR^8R^9]_h-$ , o  $SiR^8R^9$ ; en donde  $h$  es un número entero seleccionado entre 1 o 2; cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-8}$ , alqueno  $C_{3-8}$ , cicloalquilo  $C_{3-8}$ , cicloalqueno  $C_{5-8}$ , cicloalquenalquilo  $C_{6-8}$  y arilo  $C_{6-12}$ ; preferiblemente  $L^1$  es  $SiR^8SiR^9$ ; preferiblemente cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, o alquilo  $C_{1-8}$ ;

$M^1$  es un metal de transición seleccionado de circonio o hafnio; y preferiblemente circonio; y

15  $Q^1$  y  $Q^2$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo  $C_{1-8}$ ,  $-N(R^{11})_2$ , arilo  $C_{6-12}$  y aralquilo  $C_{7-12}$ ; en donde  $R^{11}$  es hidrógeno o alquilo  $C_{1-8}$ , preferiblemente  $Q^1$  y  $Q^2$  cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en Cl, F, Br, I, metilo, bencilo y fenilo.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición catalítica como se describe anteriormente, en donde

20 cada uno de  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$ , se selecciona independientemente del grupo formado por alquilo  $C_{1-8}$ , alqueno  $C_{3-8}$ , cicloalquilo  $C_{3-8}$ , arilo  $C_{6-12}$  y halógeno; y  $r$ ,  $s$ ,  $t$  son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4; preferiblemente 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 0, 1 o 2; preferiblemente 0 o 1;

$L^2$  es  $-[CR^8R^9]_h-$ , o  $SiR^8R^9$ ; en donde  $h$  es un número entero seleccionado entre 1 o 2; cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-8}$ , alqueno  $C_{3-8}$ , cicloalquilo  $C_{3-8}$ , cicloalqueno  $C_{5-8}$ , cicloalquenalquilo  $C_{6-8}$  y arilo  $C_{6-12}$ ;

25  $M^2$  es un metal de transición seleccionado de circonio o hafnio; y preferiblemente circonio; y

$Q^3$  y  $Q^4$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo  $C_{1-8}$ ,  $-N(R^{11})_2$ , arilo  $C_{6-12}$  y aralquilo  $C_{7-12}$ ; en donde  $R^{11}$  es hidrógeno o alquilo  $C_{1-8}$ , preferiblemente  $Q^1$  y  $Q^2$  cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en Cl, F, Br, I, metilo, bencilo y fenilo.

30 La presente invención también abarca un proceso de polimerización de olefinas, comprendiendo el proceso: poner en contacto una composición de catalizador como se ha descrito anteriormente, con un monómero de olefina, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina; y polimerizar el monómero, y opcionalmente uno o más comonómeros olefínicos, en presencia de al menos una composición catalítica, e hidrógeno opcional, obteniendo así una poliolefina.

35 En algunas realizaciones, el proceso se lleva a cabo en uno o más reactores discontinuos, reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de solución, reactores de alta presión, reactores tubulares, reactores de autoclave o una combinación de los mismos.

40 En algunas realizaciones del proceso, el monómero de olefina es etileno y el comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una mezcla de los mismos.

En algunas realizaciones del proceso, el monómero de olefina es propileno y el comonómero de olefina comprende etileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una mezcla de los mismos.

45 La presente invención proporciona una composición catalítica que comprende

el componente de catalizador A que comprende un compuesto de metalloceno con puente con dos grupos indenilo, estando cada indenilo sustituido con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo, preferiblemente un fenilo; en donde dicho arilo puede estar sustituido o no sustituido; en donde el arilo, preferiblemente el fenilo, está en la posición 3 de cada indenilo;

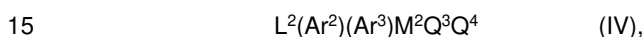
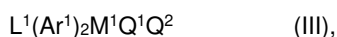
50 el componente de catalizador B que comprende un compuesto de metalloceno con puente con un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido y un grupo fluorenilo sustituido o no sustituido;

un activador opcional; un soporte opcional; y un cocatalizador opcional.

Como se usa en este documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de una reacción. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para una polimerización, preferiblemente para la polimerización de olefinas a poliolefinas.

5 El término "catalizador de metalloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que comprende átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metalloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica como titanio, zirconio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, o sus derivados. Los metallocenos comprenden un solo sitio de metal, lo que permite un mayor control de la ramificación y la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena creciente de polímero. Específicamente para esta invención, el catalizador debe ser un "catalizador de metalloceno con puente".

En una realización, el catalizador de metalloceno con puente se puede representar mediante la fórmula (III) para el catalizador A y la fórmula (IV) para el catalizador B: en donde



20 Cada  $Ar^1$  es indenilo independientemente, sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno,  $Si(R^{10})_3$ , heteroalquilo; en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo o alquenilo. Cada componente de indenilo puede estar sustituido de la misma forma o de forma diferente en una o más posiciones de cualquiera de los anillos fusionados. Cada sustituyente puede elegirse independientemente. Cada  $Ar^1$  es indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo o heteroarilo; en donde el sustituyente arilo o heteroarilo está en la posición 3 de cada indenilo, en donde  $Ar^1$  puede estar sustituido adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno,  $SiRSi(R^{10})_3$ , heteroalquilo; en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo o alquenilo;

25  $Ar^2$  es ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o cicloalquenilalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno,  $Si(R^{10})_3$ , heteroalquilo; en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo o alquenilo;

30  $Ar^3$  es fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o cicloalquenilalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno,  $Si(R^{10})_3$ , heteroalquilo; en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo o alquenilo;

35 cada uno de  $M^1$  y  $M^2$  es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, hafnio, titanio y vanadio; y preferiblemente es circonio;

$Q^1$  y  $Q^2$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo,  $-N(R^{11})_2$ , alcoxi, cicloalcoxi, aralcoxi, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo y heteroalquilo; en donde  $R^{11}$  es hidrógeno o alquilo;

$Q^3$  y  $Q^4$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo,  $-N(R^{11})_2$ , alcoxi, cicloalcoxi, aralcoxi, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo y heteroalquilo; en donde  $R^{11}$  es hidrógeno o alquilo;

40  $L^1$  es un grupo o resto divalente que une los dos grupos  $Ar^1$ , preferiblemente seleccionados de  $-[CR^8R^9]_h-$ ,  $SiRSiR^8R^9$ ,  $GeRGeR^8R^9$ , o  $BR^8$ ; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquenilalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo; o  $R^8$  y  $R^9$  junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalquenilo o heterociclilo; preferiblemente  $L^1$  es  $SiRSiR^8R^9$ ;

45  $L^2$  es un grupo o resto divalente que une  $Ar^2$  y  $Ar^3$  grupos, preferiblemente seleccionados de  $-[CR^8R^9]_h-$ ,  $SiRSiR^8R^9$ ,  $GeRGeR^8R^9$ , o  $BR^8$ ; donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquenilalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo; o  $R^8$  y  $R^9$  junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalquenilo o heterociclilo.

50 En algunas realizaciones, cada  $Ar^1$  es indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo o heteroarilo; en donde el sustituyente arilo o heteroarilo está en la posición 3 de cada indenilo; cada indenilo está además opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo  $C_{1-20}$ , alquenilo  $C_{3-20}$ , cicloalquilo  $C_{3-20}$ , cicloalquenilo  $C_{5-20}$ , cicloalquenilalquilo  $C_{6-20}$ , arilo  $C_{6-20}$ , alcoxi  $C_{1-20}$ , alquilarilo  $C_{7-20}$ , arilalquilo  $C_{7-20}$ , halógeno,  $Si(R^{10})_3$  y heteroalquilo  $C_{1-12}$ ; en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$ , o alquenilo

55

5 C<sub>3-20</sub>. Ar<sup>1</sup> es indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo C<sub>6-12</sub>; en donde el sustituyente arilo C<sub>6-12</sub> está en la posición 3 de cada indenilo; cada indenilo está además opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, arilalquilo C<sub>7-12</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, o alquenilo C<sub>3-8</sub>. Ar<sup>1</sup> es indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo C<sub>6-12</sub>; en donde el sustituyente arilo C<sub>6-12</sub> está en la posición 3 de cada indenilo; cada indenilo está además  
10 opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y halógeno.

En algunas realizaciones, Ar<sup>2</sup> es ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-20</sub>, alquenilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-20</sub>, arilo C<sub>6-20</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, alquilarilo C<sub>7-20</sub>, arilalquilo C<sub>7-20</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-12</sub>; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, o alquenilo C<sub>3-20</sub>.  
15 Preferiblemente Ar<sup>2</sup> es ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, arilalquilo C<sub>7-12</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, o alquenilo C<sub>3-8</sub>. Preferiblemente Ar<sup>2</sup> es ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y halógeno.  
20

En algunas realizaciones, Ar<sup>3</sup> es fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-20</sub>, alquenilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-20</sub>, arilo C<sub>6-20</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, alquilarilo C<sub>7-20</sub>, arilalquilo C<sub>7-20</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-12</sub>; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, o alquenilo C<sub>3-20</sub>.  
25 Preferiblemente Ar<sup>3</sup> es fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, arilalquilo C<sub>7-12</sub>, halógeno, Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, o alquenilo C<sub>3-8</sub>. Preferiblemente, Ar<sup>3</sup> es fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que  
30 consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y halógeno.

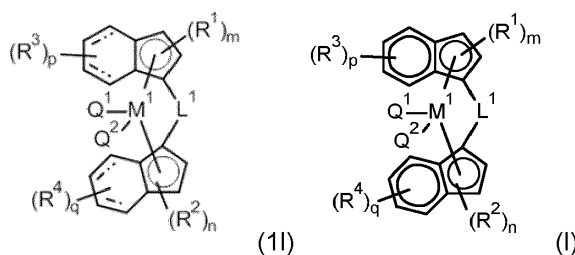
En algunas realizaciones, L<sup>1</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, alquenilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-20</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y arilalquilo C<sub>7-20</sub>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub> o heterociclilo;. Preferiblemente L<sup>1</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y arilalquilo C<sub>7-12</sub>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub> o heterociclilo. Preferiblemente, L<sup>1</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, o SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>; en donde h es un número entero seleccionado entre 1 o 2; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub> y arilo C<sub>6-12</sub>. Preferiblemente, L<sup>1</sup> es SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub> y arilo C<sub>6-12</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>1-8</sub>.  
35  
40

En algunas realizaciones, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-20</sub>, aralcoxi C<sub>7-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, arilo C<sub>6-20</sub>, alquilarilo C<sub>7-20</sub>, aralquilo C<sub>7-20</sub> y heteroalquilo C<sub>1-20</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-20</sub>. Preferiblemente Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-8</sub>, aralcoxi C<sub>7-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, aralquilo C<sub>7-12</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o C<sub>1-8</sub>alquilo. Preferiblemente, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y aralquilo C<sub>7-12</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-8</sub>, preferiblemente Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en Cl, F, Br, I, metilo, bencilo y fenilo.  
45  
50

En algunas realizaciones, L<sup>2</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, alquenilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-20</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y arilalquilo C<sub>7-20</sub>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-20</sub> o heterociclilo. Preferiblemente L<sup>2</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, GeR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, o BR<sup>8</sup>; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y arilalquilo C<sub>7-12</sub>; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub> o heterociclilo. Preferiblemente, L<sup>2</sup> es -[CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>]<sub>h</sub>-, o SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>; en donde h es un número entero seleccionado entre 1 o 2; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquenilo C<sub>5-8</sub>, cicloalquenilalquilo C<sub>6-8</sub> y arilo C<sub>6-12</sub>.  
55  
60

En algunas realizaciones, Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-20</sub>, aralcoxi C<sub>7-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, arilo C<sub>6-20</sub>, alquilarilo C<sub>7-20</sub>, aralquilo C<sub>7-20</sub> y heteroalquilo C<sub>1-20</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-20</sub>. Preferiblemente Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-8</sub>, aralcoxi C<sub>7-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, arilo C<sub>6-12</sub>, alquilarilo C<sub>7-12</sub>, aralquilo C<sub>7-12</sub> y heteroalquilo C<sub>1-8</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-8</sub>. Preferiblemente, Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, -N(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>, arilo C<sub>6-12</sub> y aralquilo C<sub>7-12</sub>; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-8</sub>, preferiblemente Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en Cl, F, Br, I, metilo, bencilo y fenilo.

5 En algunas realizaciones preferidas, el componente de catalizador A comprende un catalizador de metalloceno con puente de fórmula (1), más preferiblemente el componente de catalizador A comprende un catalizador de metalloceno con puente de fórmula (I); en donde

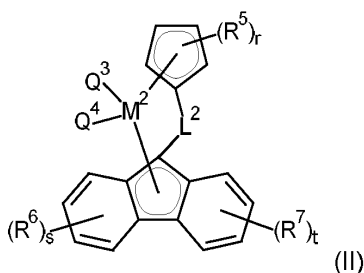


cada línea punteada representa un doble enlace opcional

15 en donde cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, m, n, p, q, L<sup>1</sup>, M<sup>1</sup>, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> tienen el mismo significado que el definido en el presente documento anteriormente y en las reivindicaciones.

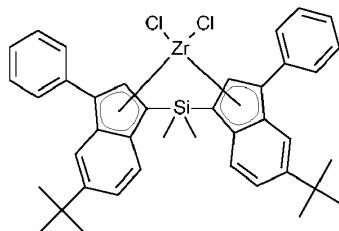
Un componente de catalizador de metalloceno con puente puede aparecer en dos formas estereoisómeras: una forma racémica y una forma meso. En algunas realizaciones preferidas, el componente catalizador A es un compuesto de metalloceno de bis-indenilo con puente meso, preferiblemente de fórmula (I).

20 En algunas realizaciones preferidas, el componente de catalizador B comprende un catalizador de metalloceno con puente de fórmula (II),

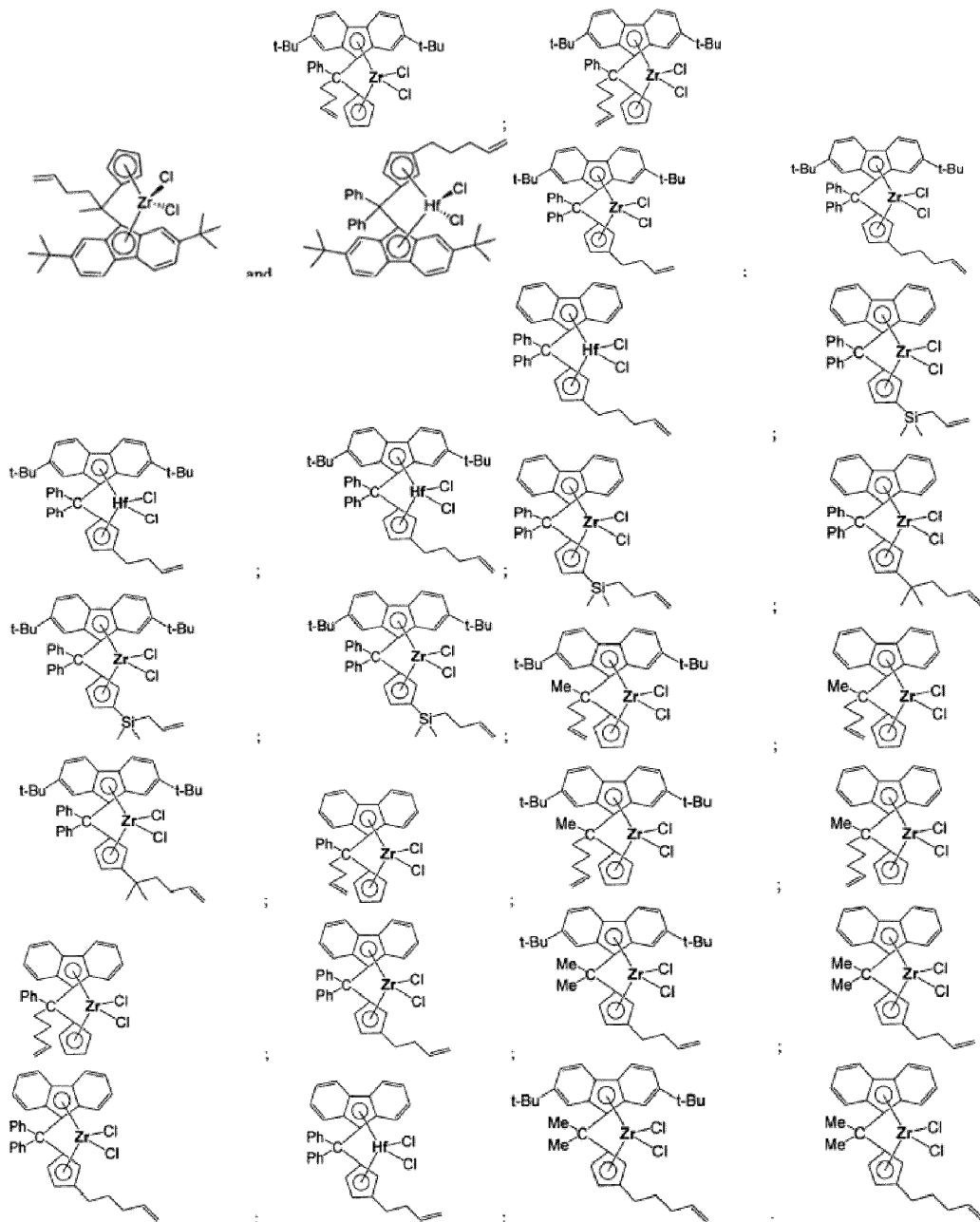


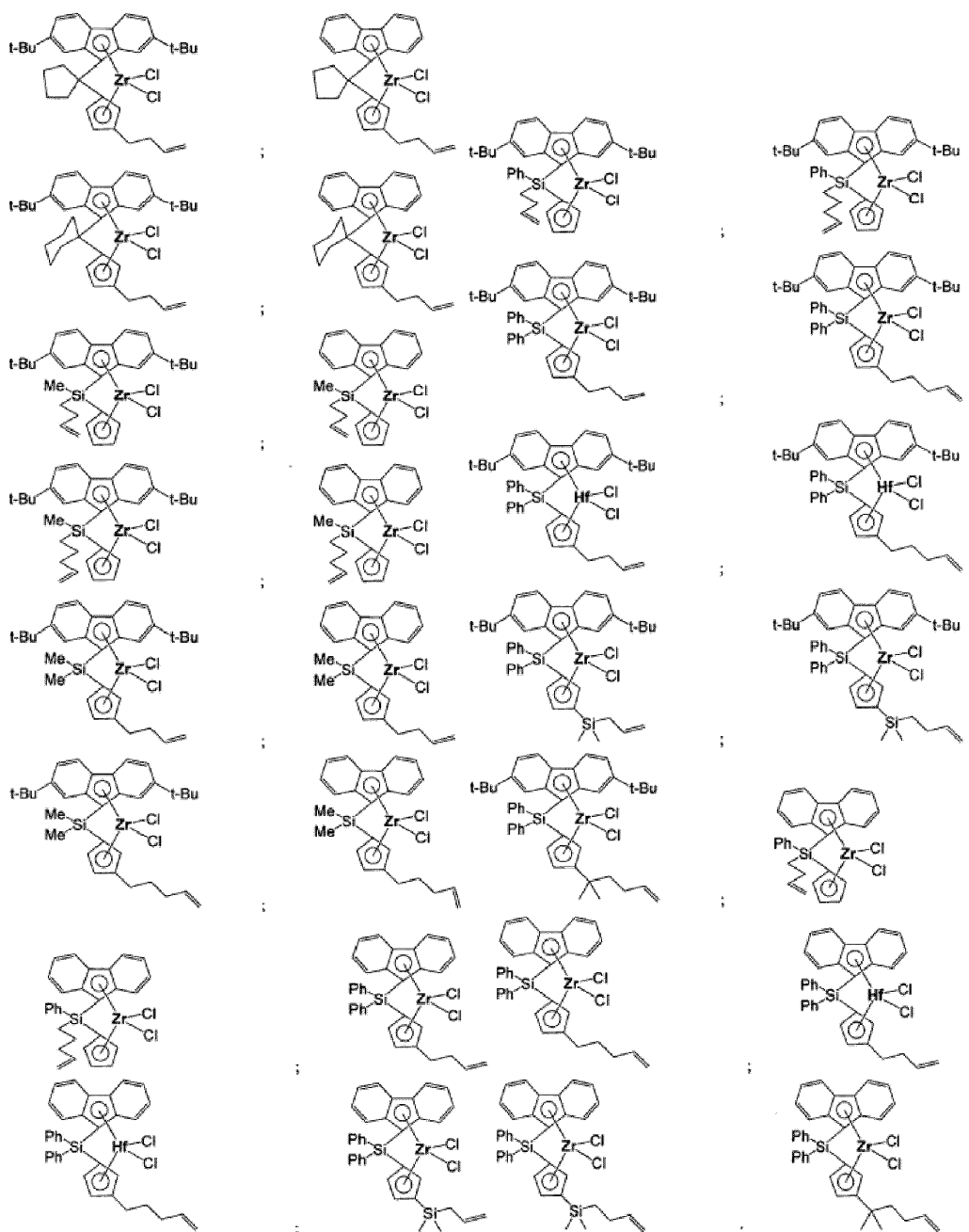
en donde cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, r, s, t, L<sup>2</sup>, M<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> tienen el mismo significado que el definido aquí anteriormente y en las reivindicaciones.

A continuación, se muestra un ejemplo preferido de catalizador A:



25 A continuación, se muestran ejemplos no limitantes del catalizador B.





5

Los catalizadores de metaloceno con puente para la presente composición se proporcionan preferentemente sobre un soporte sólido.

El soporte puede ser un sólido orgánico o inorgánico inerte, que no reacciona químicamente con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno con puente convencional. Los materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del Grupo 2 o 13, tales como sílice-magnesia y óxidos mixtos de sílice y alúmina. Los materiales de soporte preferidos son sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del Grupo 2 o 13. Los ejemplos preferidos de tales óxidos mixtos son las sílices-alúminas. Por ejemplo, el óxido sólido comprende sílice titanada, sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, un óxido mixto de los mismos o cualquier mezcla de los mismos. preferiblemente sílice, sílice titanada, sílice tratada con fluoruro, sílice-alúmina, alúmina tratada con fluoruro, alúmina sulfatada, sílice-alúmina tratada con fluoruro, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta de sílice, sílice tratada con fluoruro, alúmina recubierta de sílice sulfatada, o cualquier combinación de los mismos. La más preferida es una sílice titanada o un compuesto de sílice. En una realización preferida, los catalizadores de metaloceno con puente se proporcionan sobre un soporte sólido, preferiblemente una sílice titanada o un soporte de sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, ahumada o de otra forma.

20

En algunas realizaciones, el soporte de los catalizadores de metaloceno con puente es un soporte poroso, y preferiblemente una sílice titanada porosa, o un soporte de sílice que tiene un área superficial comprendida entre 200 y 900 m<sup>2</sup>/g. En otra realización, el soporte del catalizador de polimerización es un soporte poroso, y preferentemente una sílice porosa titanada, o un soporte de sílice con un volumen poroso medio comprendido entre 0,5 y 4 ml/g. En otra realización más, el soporte del catalizador de polimerización es un soporte poroso, y preferiblemente una sílice titanada porosa, o un soporte de sílice que tiene un diámetro medio de poro comprendido entre 50 y 300 Å, y preferiblemente entre 75 y 220 Å.

En algunas realizaciones, el soporte tiene un D50 de 150 µm como máximo, preferiblemente de 100 µm como máximo, preferiblemente de 75 µm como máximo, preferiblemente de 50 µm como máximo, preferiblemente de 40 µm como máximo, preferiblemente de 30 µm como máximo. El D50 se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. La medida del tamaño de partícula se puede realizar según la Norma Internacional ISO 13320:2009 ("Particle size analysis -Laser diffraction method"). Por ejemplo, el D50 se puede medir por tamizado, por medición de superficie BET o por análisis de difracción láser. Por ejemplo, se pueden usar ventajosamente los sistemas de difracción láser de Malvern Instruments. El tamaño de partícula puede medirse mediante análisis de difracción láser en un analizador tipo Malvern. El tamaño de partícula se puede medir por análisis de difracción láser en un analizador tipo Malvern después de haber puesto en suspensión el catalizador soportado en ciclohexano. Los sistemas Malvern adecuados incluyen las series Malvern 2000, Malvern MasterSizer (como Mastersizer S), Malvern 2600 y Malvern 3600. Tales instrumentos junto con su manual de operación cumplen o incluso superan los requisitos establecidos en la norma ISO 13320. El Malvern MasterSizer (como Mastersizer S) también puede ser útil, ya que puede medir con mayor precisión el D50 hacia el extremo inferior del intervalo, p. ej., para tamaños medios de partícula inferiores a 8 µm, aplicando la teoría de Mie, utilizando medios ópticos apropiados.

Preferiblemente, el catalizador de metaloceno con puente se activa mediante un activador. El activador puede ser cualquier activador conocido para este propósito tal como un activador que contiene aluminio, un activador que contiene boro o un activador fluorado. El activador que contiene aluminio puede comprender un alumoxano, un alquilaluminio, un ácido de Lewis y/o un soporte catalítico fluorado.

En algunas realizaciones, se usa alumoxano como activador para el catalizador de metaloceno con puente. El alumoxano puede usarse junto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización.

Como se usa en el presente documento, los términos "alumoxano" y "aluminoxano" se usan indistintamente y se refieren a una sustancia que es capaz de activar el catalizador de metaloceno con puente. En algunas realizaciones, los alumoxanos comprenden alquil alumoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos. En otra realización, el alumoxano tiene la fórmula (V) o (VI)

$R^a-(Al(R^a)-O)_x-AIR^{a_2}$  (V) para alumoxanos lineales oligoméricos; o

$(-Al(R^a)-O-)_y$  (VI) para alumoxanos oligoméricos cíclicos

en donde x es 1-40, y preferiblemente 10-20;

en donde y es 3-40, y preferiblemente 3-20; y

en donde cada R<sup>a</sup> se selecciona independientemente de un alquilo C<sub>1-8</sub>, y preferiblemente es metilo. En una realización preferida, el alumoxano es metilalumoxano (MAO).

La composición puede comprender un cocatalizador. Uno o más aluminioalquilo representado por la fórmula  $AlR^{B_x}$  se puede utilizar como cocatalizador adicional, en donde cada R<sup>B</sup> es igual o diferente y se selecciona de halógenos o de grupos alcoxi o alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y x es de 1 a 3. Los ejemplos no limitantes son Tri-Etil Aluminio (TEAL), Tri-Iso-Butil Aluminio (TIBAL), trimetilaluminio (TMA) y metil-metil-etilaluminio (MMEAL). Son especialmente adecuados los trialquilaluminios, siendo los más preferidos el triisobutilaluminio (TIBAL) y el trietilaluminio (TEAL).

En una realización preferida, la relación en peso del componente de catalizador A al componente de catalizador B está en un intervalo de 1:9 a 9:1, preferiblemente de 1:5 a 5:1, preferiblemente de 1:4 a 4:1.

La composición catalítica puede ser particularmente útil en un proceso para la preparación de un polímero que comprende poner en contacto al menos un monómero con al menos una composición catalítica. Preferiblemente, dicho polímero es una poliolefina, preferiblemente dicho monómero es una alfa-olefina.

La composición catalítica de la presente invención es, por lo tanto, particularmente adecuada para usarse en la preparación de una poliolefina. La presente invención también se refiere al uso de una composición catalítica en la polimerización de olefinas.

La presente invención también abarca un proceso de polimerización de olefinas, comprendiendo el proceso: poner en contacto una composición de catalizador según la invención, con un monómero de olefina, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina; y polimerizar el monómero, y opcionalmente uno o más comonómeros olefínicos, en presencia de al menos una composición catalítica, e hidrógeno opcional, obteniendo así una poliolefina.

El término "olefina" se refiere en el presente documento a moléculas compuestas de carbono e hidrógeno, que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono. Las olefinas que contienen un doble enlace carbono-carbono se denominan en el presente documento hidrocarburos monoinsaturados y tienen la fórmula química  $C_nH_{2n}$ , donde  $n$  es igual a al menos dos. "Alfa-olefinas", "a-olefinas", "1-alquenos" u "olefinas terminales" se usan en el presente documento como sinónimos y denotan olefinas o alquenos que tienen un doble enlace en la posición primaria o alfa ( $\alpha$ ).

A lo largo de la presente solicitud, los términos "polímero de olefina", "poliolefina" y "polímero de poliolefina" pueden usarse como sinónimos.

La polimerización adecuada incluye pero no se limita a la homopolimerización de una alfa-olefina, o la copolimerización de la alfa-olefina y al menos otro comonómero de alfa-olefina.

Como se usa en el presente documento, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para ser polimerizados con monómero de alfa-olefina. El comonómero, si está presente, es diferente del monómero de olefina y se elige de manera que sea adecuado para la copolimerización con el monómero de olefina. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a, alfa-olefinas  $C_2$ - $C_{20}$  alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas  $C_3$ - $C_{20}$  alifáticas adecuadas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Otros ejemplos de comonómeros adecuados son acetato de vinilo ( $H_3C-C(=O)O-CH=CH_2$ ) o alcohol vinílico (" $HO-CH=CH_2$ "). Ejemplos de copolímeros de olefina adecuados que se pueden preparar pueden ser copolímeros aleatorios de propileno y etileno, copolímeros aleatorios de propileno y 1-buteno, copolímeros heterofásicos de propileno y etileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

En algunas realizaciones, el monómero de olefina es etileno y el comonómero de olefina comprende propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una mezcla del mismo.

En algunas realizaciones, el monómero de olefina es propileno y el comonómero de olefina comprende etileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o una mezcla del mismo.

La poliolefina se puede preparar a granel, gas, solución y/o fase de suspensión. El proceso puede llevarse a cabo en uno o más reactores discontinuos, reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de solución, reactores de alta presión, reactores tubulares, reactores de autoclave o una combinación de los mismos.

El término "suspensión" o "suspensión de polimerización" o "suspensión de polímero", como se usa en el presente documento, se refiere sustancialmente a una composición multifásica que incluye al menos sólidos poliméricos y una fase líquida, siendo la fase líquida la fase continua. Los sólidos pueden incluir el catalizador y el monómero polimerizado.

En algunas realizaciones, la fase líquida comprende un diluyente. Como se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a cualquier diluyente orgánico que no disuelva la poliolefina sintetizada. Como se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferiblemente líquido bajo las condiciones de presión en el reactor de bucle. Los diluyentes adecuados comprenden, pero no se limitan a, diluyentes hidrocarbonados tales como disolventes hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales disolventes. Los disolventes preferidos son  $C_{12}$  o inferior, cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos saturados, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados  $C_5$  a  $C_9$  o hidrocarburos halogenados  $C_2$  a  $C_6$ . Los ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano, preferiblemente isobutano. o hexano.

La polimerización también se puede realizar en fase gaseosa, en condiciones de fase gaseosa. El término "condiciones de fase gaseosa", como se usa en el presente documento, se refiere a temperaturas y presiones adecuadas para polimerizar una o más olefinas en fase gaseosa para producir polímero a partir de ellas.

Las etapas de polimerización se pueden realizar en un amplio intervalo de temperatura. En ciertas realizaciones, las etapas de polimerización se pueden realizar a una temperatura de 20 °C a 125 °C, preferiblemente de 60 °C a 110 °C,

más preferiblemente de 75 °C a 100 °C y lo más preferiblemente de 78 °C a 98 °C. Preferiblemente, el intervalo de temperatura puede estar dentro del intervalo de 75 °C a 100 °C y más preferiblemente de 78 °C a 98 °C. Tal temperatura puede caer bajo el término más general de condiciones de polimerización.

- 5 En ciertas realizaciones, en condiciones de suspensión, las etapas de polimerización se pueden realizar a una presión de aproximadamente 20 bar a aproximadamente 100 bar, preferiblemente de aproximadamente 30 bar a aproximadamente 50 bar, y más preferiblemente de aproximadamente 37 bar a aproximadamente 45 bar. Dicha presión puede caer bajo el término más general de condiciones de polimerización.

La invención también abarca un polímero al menos parcialmente catalizado por al menos una composición según la invención o producido por un proceso según la invención.

- 10 La presente invención también abarca un polímero, preferiblemente un polímero de olefina producido por un proceso como se define en este documento. En algunas realizaciones, dicho polímero de olefina es polietileno. En algunas realizaciones, dicho polímero de olefina es polipropileno.

Una vez que se produce el polímero, se puede formar en varios artículos, que incluyen, pero no se limitan a, productos de película, tapas y cierres, rotomoldeo, hilo de hierba, etc.

- 15 Por lo tanto, la presente invención también abarca un artículo que comprende un polímero como se define en el presente documento; preferiblemente una poliolefina como se define en el presente documento, u obtenida según un proceso como se define en este documento. En algunas realizaciones, dicho artículo son productos de película, tapas y cierres, rotomoldeo, hilo de hierba, pipas, etc.

- 20 La invención se ilustrará ahora mediante las siguientes ilustraciones no limitantes de realizaciones particulares de la invención.

### Ejemplos

#### Métodos de prueba

La densidad de la poliolefina se midió según el método de la norma ISO 1183-1:2012 método A a una temperatura de 23 °C.

- 25 El índice de fluidez MI2 se midió según la ISO 1133:1997, condición D, a 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

- El peso molecular ( $M_n$  (peso molecular medio en número),  $M_w$  (peso molecular promedio en peso) y distribuciones de peso molecular  $d$  ( $M_w/M_n$ ), y  $d'$  ( $M_z/M_w$ ) se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y en particular por cromatografía de permeación en gel (GPC). Brevemente, se utilizó un GPC-IR5 de Polymer Char: se disolvieron 10 mg de muestra de polímero a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno durante 1 hora. Volumen de inyección: aproximadamente 400  $\mu$ l, preparación automática de muestras y temperatura de inyección: 160 °C. Temperatura de la columna: 145 °C. Temperatura del detector: 160 °C. Se utilizaron dos columnas Shodex AT-806MS (Showa Denko) y una Styragel HT6E (Waters) con un caudal de 1 ml/min. Detector: Detector infrarrojo (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ). Calibración: estándares estrechos de poliestireno (PS) (disponible comercialmente). Cálculo del peso molecular  $M_i$  de cada fracción i de polímero eluido se basa en la relación de Mark-Houwink ( $\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 \times \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$ ) (corte en el extremo de bajo peso molecular en  $M_{PE} = 1000$ ).
- 30
- 35

Los promedios de peso molecular utilizados para establecer relaciones entre peso molecular y propiedades son el promedio numérico ( $M_n$ ), peso promedio ( $M_w$ ) y peso molecular promedio z ( $M_z$ ). Estos promedios se definen mediante las siguientes expresiones y se determinan a partir de la  $M_i$  calculada:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

- 40
- 45 Aquí  $N_i$  y  $W_i$  son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen un peso molecular  $M_i$ . La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define cómo se obtienen estos promedios de los cromatogramas SEC.  $h_i$  es la altura (desde la línea de base) de la curva SEC en el  $i^{\text{th}}$  fracción de elución y  $M_i$  es el peso molecular de las especies que eluyen en este incremento.

Reología de índice de ramificación de cadena larga  $g_{reo}$  se midió según la fórmula, como se describe en el documento WO 2008/113680:

$$g_{reo} = \frac{M_w (SEC)}{M_w(\eta_0, MWD, SCB)}$$

5 en donde  $M_w$  (SEC) es el peso molecular promedio en peso obtenido a partir de la cromatografía de exclusión por tamaño expresado en kDa; y en donde  $M_w$  ( $\eta_0$ , MWD, SCB) se determina según lo siguiente, también expresado en kDa:

$$M_w(\eta_0, MWD, SCB) = \exp(1.7789 + 0.199769 \ln M_n + 0.209026 (\ln \eta_0) + 0.955 (\ln \rho) - 0.007561 (\ln M_z) (\ln \eta_0) + 0.02355 (\ln M_z)^2)$$

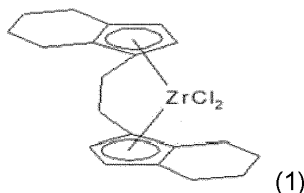
10 en donde la viscosidad de cizallamiento cero  $\eta_0$  en Pa.s se obtiene de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, para extender el intervalo de frecuencia a valores de hasta  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  o menor, y tomando la suposición habitual de equivalencia de frecuencia angular (rad/s) y tasa de cizallamiento; en donde la viscosidad de cizallamiento cero  $\eta_0$  se estima ajustando con la curva de flujo de Carreau-Yasuda ( $\eta$ - $W$ ) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizallamiento oscilatorio en equipo ARES-G2 (fabricado por TA Instruments) en el dominio de viscoelasticidad lineal; en donde la frecuencia circular ( $W$  en rad/s) varía de 0,05 a 0,1 rad/s a 250 a 500 rad/s, típicamente de 0,1 a 250 rad/s, y la tensión de cizallamiento es típicamente del 10%. En la práctica, el experimento de fluencia se lleva a cabo a una temperatura de 190 °C bajo atmósfera de nitrógeno con un nivel de tensión tal que después de 1200 s la deformación total es inferior al 20%; en el que el aparato utilizado es un AR-G2 fabricado por TA Instruments.

20 El contenido total de comonómero, especialmente 1-hexeno (% en peso de C6) en relación con el peso total del polímero de etileno y la fracción molar del comonómero de hexeno en secuencias de longitud uno en relación con el contenido de comonómero se determinan mediante Análisis  $^{13}\text{C}$  RMN según el estado de la técnica de Análisis  $^{13}\text{C}$  RMN de poliolefinas basadas en etileno.

25 El análisis de  $^{13}\text{C}$  RMN se realizó en condiciones tales que la intensidad de la señal en el espectro es directamente proporcional al número total de átomos de carbono contribuyentes en la muestra. Tales condiciones son bien conocidas por los expertos e incluyen, por ejemplo, un tiempo de relajación suficiente, etc. En la práctica, la intensidad de una señal se obtiene a partir de su integral, es decir, el área correspondiente. Los datos se adquirieron mediante desacoplamiento de protones, varios cientos incluso miles de escaneos por espectro, a una temperatura de 130 °C. La muestra se preparó disolviendo una cantidad suficiente de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB 99% grado espectroscópico) a 130 °C y agitación ocasional para homogeneizar la muestra, seguido de la adición de hexadeuterobenceno ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , grado espectroscópico) y una pequeña cantidad de hexametildisiloxano (HMDS, 99,5+%), con HMDS sirviendo como patrón interno. Para dar un ejemplo, se disolvieron alrededor de 200 a 600 mg de polímero en 2,0 ml de TCB, seguido de la adición de 0,5 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$  y de 2 a 3 gotas de HMDS. Los desplazamientos químicos están referenciados a la señal del estándar interno HMDS, al que se le asigna un valor de 2,03 ppm. Las señales observadas de  $^{13}\text{C}$  RMN se asignan según el comonómero involucrado y la literatura correspondiente. Se pueden utilizar las siguientes referencias bibliográficas no exhaustivas: GJ Ray et al. in *Macromolecules*, vol 10, n°4, 1977, p. 773-778 y Y. D Zhang et al in *Polymer Journal*, vol 35, n°7, 2003, p. 551-559. El contenido total de comonómero en relación con el peso total de polímero de etileno se determina a partir de la combinación apropiada de áreas de picos, un método bien conocido por los expertos.

#### Estructura de los catalizadores:

##### 1. Metalloceno 1



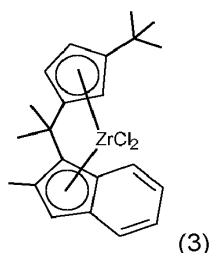
El dicloro[*rac*-etilenbis(4,5,6-tetrahidro-1-indenil)]zirconio se adquirió de Boulder Scientific Company (CAS 100163-29-9).

##### 2. Metalloceno 2 Bis(nBuCp)HfCl<sub>2</sub>



El dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio se adquirió de Chemtura (CAS 85722-08-3).

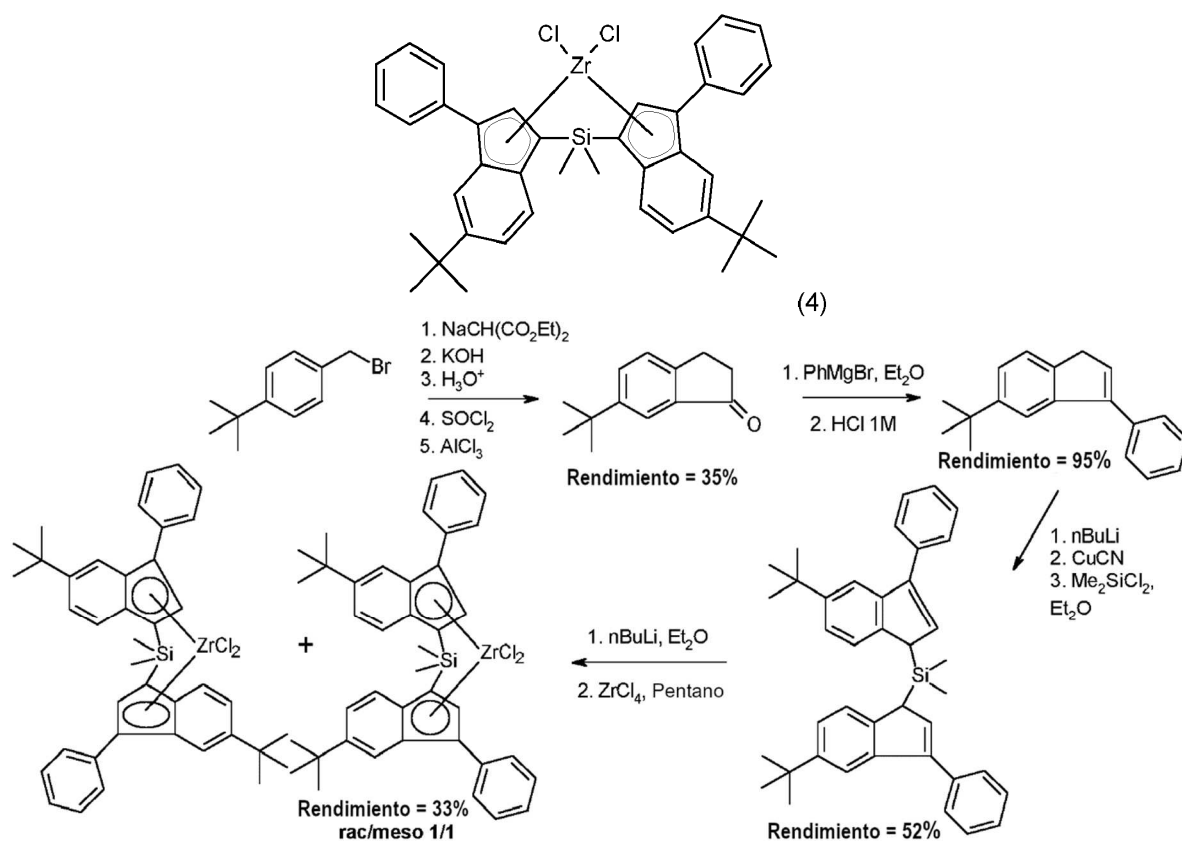
### 3. Metaloceno 3



Este metaloceno se sintetizó como se describe en el documento US 6,376,418 B1.

### 5 4. Metaloceno 4

El metaloceno 4 se preparó como se describe a continuación y como se muestra en el Esquema 1. A menos que se indique lo contrario, todas las síntesis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando disolventes secos.



Esquema 1

#### 10 Etapa 1:

A una solución de 3,52 g (0,022 mol) de malonato de dietilo en 25 ml de THF, se añadieron 0,88 g (60% en aceite, 0,022 mol) de hidruro de sodio a 0 °C. Esta mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente. Después, se añadieron 5 g (0,022 mol) de bromuro de 4-tBu-bencilo y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 3 horas. Se formó un precipitado (NaBr). Esta mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de una frita de vidrio (G2). El precipitado (NaBr) se lavó adicionalmente con 3x5 ml de THF. Los filtrados combinados se evaporaron a sequedad y el compuesto se usó sin purificación adicional.

El residuo se disolvió en 20 ml de etanol y se añadieron 2,5 ml de agua y después 8 g de hidróxido de potasio a 0 °C. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 2 h y después se añadieron 10 ml de agua. El etanol se eliminó por destilación a presión reducida y temperatura controlada (máx. 30 °C). La solución acuosa resultante se acidificó con HCl a pH 1 y el producto se extrajo con éter (3 x 100 mL). Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con HCl 1

M (1 × 25 ml) y salmuera (1 × 25 ml) y después se secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y se concentró a presión reducida y el compuesto se usó sin purificación adicional.

5 El producto se descarboxiló calentando durante 2 horas a 160°C (se notó un desprendimiento de gas). El producto obtenido se disolvió en 30 ml de diclorometano y 30 ml de SOCl<sub>2</sub> fue añadido. La mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas y después se evaporó hasta sequedad.

El residuo se disolvió en 12 ml de diclorometano seco y la solución obtenida se añadió gota a gota a una suspensión de 6,5 g (0,05 mol) de AlCl<sub>3</sub> en 68 ml de diclorometano durante 1 hora a 0 °C, mientras se agita vigorosamente. Después, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 horas, se enfrió a temperatura ambiente, se vertió en 250 cm<sup>3</sup> de hielo, y se extrajo con DCM (3 × 50 ml).

10 La capa orgánica se lavó con HCl 1 M y salmuera (1 × 25 ml cada uno). Las fracciones orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y después se evaporó a sequedad. El producto se aisló por filtración sobre sílice (1 a 10% de AcOEt en isopentano). El producto deseado fue un aceite amarillo (Rendimiento = 35%).

<sup>1</sup>RMN H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,35 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>); 2,72 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Ph); 3,10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-C=O); 7,44 (m, 1 H, CHar.); 7,67 (m, 1 H, CHar.); 7,79 (m, 1 H, CHar.)

15 **Etapa 2:**

6-tBu-1-indanona (1 eq., 5,078 g) se disolvió en 80 ml de Et<sub>2</sub>O. Se añadió gota a gota PhMgBr (1,1 eq., 10 ml, 3 M) a 0 °C y la solución se calentó a reflujo durante 2 horas y después se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se inactivó lentamente con 50 ml de HCl 1 M y se agitó durante 1 hora. La mezcla se neutralizó con solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y se extrajo con éter dietílico (x2). La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio y el disolvente se eliminó a presión reducida. El producto se aisló como un aceite ligeramente amarillo (6,54 g, 95%) y se usó sin purificación.

20

**Etapa 3:**

25 2 g (8 mmol) de 6-tBu-(fenil)-1-indeno se introdujeron en 50 mL de éter dietílico y se añadieron gota a gota 5,3 mL de n-butilitio (1,6 M en hexano) a 0 °C. Una vez completada esta adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió una cantidad catalítica de CuCN (5% en moles) y la solución resultante se agitó durante 30 minutos, después se añadieron 0,49 ml de (dimetil)diclorosilano (4 mmol) en una porción. Después de esta adición, la solución de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró a través de alúmina y el disolvente se eliminó en vacío. El producto se purificó mediante cromatografía ultrarrápida en columna de gel de sílice con hexano/DCM (9/1) como eluyente para obtener un polvo naranja. Rendimiento = 52%.

30 <sup>1</sup>RMN H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -0,15 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>Si); 1,35 (s, 18 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 3,69 (d, J = 7 Hz, 2H, CH-Si); 6,32 (d, J= 7 Hz, 2 H, CH=); 7,30 (m, 2 H, CHar.); 7,35-7,48 (m, 8 H, CHar.); 7,61 (m, 4 H, CHar.); 7,70 (m, 2 h, CHar.)

**Etapa 4:**

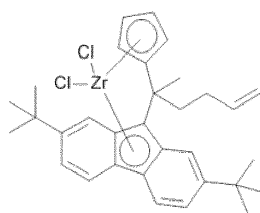
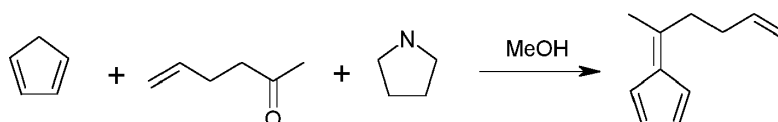
35 En una caja de guantes, se introdujeron 0,43 g de bis-indenil proligando en un matraz y se añadieron 20 mL de dietil éter. Se añadieron gota a gota a temperatura ambiente 0,54 ml de disolución de n-butilitio (1,6 M en hexano). Una vez completada esta adición, la mezcla se agitó durante la noche a esta temperatura. Se eliminó el disolvente, se lavó el sólido dos veces con pentano y después se añadió pentano seco (20 ml). Se añadieron 0,181 g de tetracloruro de circonio (1 eq.) en pequeñas porciones. La solución se agitó durante dos días a temperatura ambiente. El precipitado que se forma se separa por filtración y se lava dos veces con pentano. Se eliminó el disolvente y el sólido naranja resultante se secó al vacío (0,365 g). El complejo deseado se obtuvo en una relación rac/meso de 1/1 y se usó como tal en los experimentos de polimerización. Rendimiento = 33%.

40

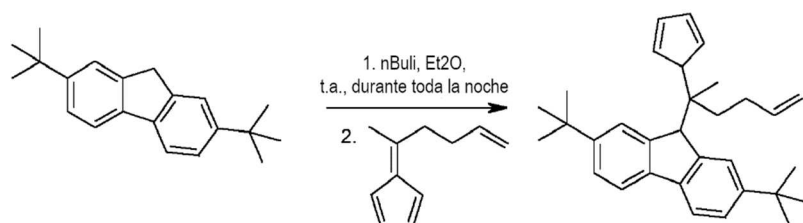
<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 0,91 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>Si); 1,32 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>-C); 6,05 (s, 2H, CHar.); 7,05-7,20 (m, 2 H, CHar.); 7,20-7,30 (m, 2 H, CHar.); 7,40 (m, 4 H, CHar.); 7,55 (m, 4 H, CHar.); 7,68 (s, 2H, CHar.); 7,97 (m, 2H, CHar.)

### **5. Metaloceno 5 (Butenil)MeC(Cp)(2,7-tBu2-Flu)ZrCl2**

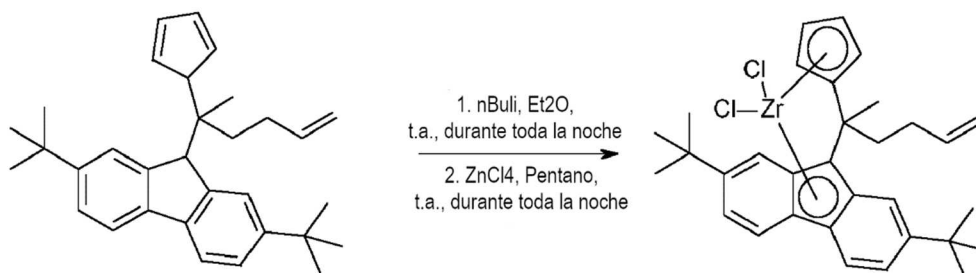
45 El metaloceno 5 se preparó como se describe a continuación, siguiendo la síntesis descrita en Revista de química organometálica vol. 553, 1998, pág. 205-220:

(5) **Etapa 1:**

5 En un matraz de 3 bocas de 200 mL equipado con un tubo de entrada de gas y una barra de agitación magnética se cargaron, bajo nitrógeno, 2,5 eq de ciclopentadieno recién craqueado y 1 eq de 5-hexeno-2-ona en 60 mL de metanol. Después, se añadieron gota a gota 2 eq de pirrolidina a 0 °C y la mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La reacción se inactivó con 50 ml de HCl 1 M y se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 50 ml). Las fracciones orgánicas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se eliminó a presión reducida. El fulveno se obtuvo como un aceite amarillo y se usó sin más purificación (Rendimiento = 65%).

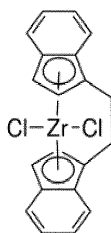
**Etapa 2:**

10 En un matraz de 3 bocas, se añadió 1 eq de di-terc-butilfluoreno bajo flujo de nitrógeno y se disolvió en 70 mL de Et<sub>2</sub>O. Se añadieron gota a gota a esta disolución 1,1 eq. de n-BuLi (1,6 M en hexano) a 0 °C y la mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Una disolución de 3,5 g de fulveno preparada en la etapa anterior, se añadió disuelta en 30 mL de Et<sub>2</sub>O gota a gota. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante la noche. La reacción se inactivó con agua y se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 50 ml). Las fracciones orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se eliminó a presión reducida. El producto se cristalizó en pentano/MeOH a 0 °C para dar un sólido blanco (Rendimiento = 85%).

**Etapa 3:**

20 En un matraz de fondo redondo se introdujo 1 g de ligando y se disolvió en 40 mL de Et<sub>2</sub>O. Se añadieron 2,1 equiv. de nBuLi gota a gota y la mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó al vacío y se añadieron 40 ml de pentano seco. Después se añadió 1 eq de ZrCl<sub>4</sub> en pequeñas porciones a temperatura ambiente. La reacción se agitó durante 2 días y se filtró. El precipitado resultante se diluyó en DCM y se centrifugó para eliminar el cloruro de litio. El disolvente se eliminó al vacío para proporcionar un polvo rosa-rojo (Rendimiento = 70%).

25 <sup>1</sup>RMN H (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 1,34 (s, 9 H, CH<sub>3</sub> tBu); 1,36 (s, 9 H, CH<sub>3</sub> tBu); 2,30 (m, CH<sub>2</sub> alc); 2,43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,55 (m, 1 H, CH<sub>2</sub> alc.); 2,65 (m, 1 H, CH<sub>2</sub> alc.); 3,25 (m, 1 H, CH<sub>2</sub> alc.); 5,13 (m; 1H, CHvinilo); 5,18 (m; 1H, CHvinilo); 5,70 (m, 2H, CHcp); 6,10 (m; 1H, CHvinilo); 6,29 (m, 2H, CHcp); 7,55 (s, 1H, CHflu), 7,63-7,68 (m, 2H, CHflu); 7,72 (s, 1H, CHflu); 8,00-8,04 (m, 2 H, CHflu)

**6. Metaloceno 6: catalizador EBI**

El dicloro[*rac*-etilenbis(1-indenil)]zirconio se adquirió de MCAT GmbH (CAS 100080-82-8).

**7. Síntesis de catalizadores soportados**

5 Todos los experimentos con catalizadores y cocatalizadores se llevaron a cabo en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno. Como activador se usó metilaluminoxano (30% en peso) (MAO) en tolueno de Albemarle. Se utilizó sílice titanada de PQ (PD12052) como soporte del catalizador (D50: 25  $\mu\text{m}$ ).

Los catalizadores de metaloceno soportados se prepararon en dos etapas utilizando el siguiente método:

**1. Impregnación de MAO en sílice:**

10 Se introdujeron diez gramos de sílice seca (secada a 450 °C bajo nitrógeno durante 6 h) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico y se formó una suspensión añadiendo 100 ml de tolueno. Se añadió gota a gota MAO (21 ml) con un embudo de goteo. La mezcla de reacción se agitó a 110 °C durante 4 horas. La mezcla de reacción se filtró a través de una frita de vidrio y el polvo se lavó con tolueno seco (3 x 20 ml) y con pentano seco (3 x 20 ml). El polvo se secó a presión reducida durante la noche para obtener un polvo gris fluido.

**2. Deposición de metaloceno sobre Soporte sílice/ MAO:**

15 Se suspendió sílice/MAO (10 g) en tolueno (100 ml) bajo nitrógeno. Se introdujeron los metalocenos A y B (cantidad total de metaloceno = 0,2 g) y la mezcla se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró a través de una frita de vidrio y el polvo se lavó con tolueno seco (3 x 20 ml) y con pentano seco (3 veces). El polvo se secó a presión reducida durante la noche para obtener un polvo gris fluido.

Las composiciones catalíticas preparadas se muestran en la Tabla 1. Met 4/Met 5 es un ejemplo según la invención.

20

Tabla 1

Composición del catalizador	Relación catalizador A: catalizador B
Met 4/ Met 2	1:1
Met 3/ Met 1	1:1
Met 3/ Met 2	1:4
Met 2/ Met 5	4:1
Met 1/ Met 5	1:1
Met 4/ Met 5	1,5:1
Met 6/ Met 5	1:1

**8. Polimerizaciones**

25 Las reacciones de polimerización se realizaron en un autoclave de 132 ml con agitador, controlador de temperatura y entradas para alimentación de etileno e hidrógeno. El reactor se secó a 110 °C con nitrógeno durante una hora y después se enfrió a 40 °C.

Todas las polimerizaciones se realizaron en las condiciones descritas en la tabla 2 (a menos que se indique lo contrario). El reactor se cargó con 75 ml de isobutano, 1,6 ml de 1-hexeno y se presurizó con 23,8 bar de etileno con 800 ppm de hidrógeno. Se añadió catalizador (3,5 mg). La polimerización comenzó con la inyección de la suspensión

del catalizador, se realizó a 85 °C y se detuvo después de 60 minutos mediante la despresurización del reactor. El reactor se lavó con nitrógeno antes de abrirlo.

Tabla 2

<b>Condiciones</b>	<b>Unidad</b>	<b>Reactor</b>
Isobutano (iC4)	L	0,075
Triisobutilaluminio (TIBAL)	ppm	100
1-hexeno	% en peso*	2,44
Hidrógeno	ppm	800**
Temperatura	°C	85
Presión de etileno	bar	23,8
*En comparación con iC4		
** en alimentación de etileno		

5 Los resultados para los catalizadores individuales se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Polimerización de etileno con catalizadores individuales

Catalizador	Actividad (g/g/h)	MI <sub>2</sub> (g/10 min)	M <sub>n</sub> (kDa)	peso molecular (kDa)	M <sub>z</sub> (kDa)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	T <sub>m</sub> (°C)	Densidad g/cm <sup>3</sup>	grheo	% en peso de C6
Met 1	6477	1,0	29,1	77,4	154,7	2,7	2,0	121,0	0,936	0,77	3,1
Met 2	462	2,1	28,1	87,4	671,0	3,1	7,7	121,4	0,935	0,95	3,3
Met 3	3040	37,5	12,2	43,8	173,7	3,6	4,0	118,9	0,939	0,81	5,4
Met 4	2678	50,4	9,8	36,2	493,1	3,7	13,6	127,8	0,958	0,72	0,6
Met 5	4787	0,5	50,4	124,1	294,7	2,5	2,4	112,4	0,917	0,82	7,9
Met 6	7925	1,5	19,1	106,8	422,5	5,6	4,4	119,4	0,938	0,59	4,6

Los resultados para los catalizadores duales se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4: Polimerización de etileno con catalizadores duales (ejemplo 5 comparativo)

Ejemplo	Composición	relación de catalizador	Actividad (g/g/h)	M <sub>l2</sub> (g/10 min)	M <sub>n</sub> (kDa)	MW (kDa)	M <sub>z</sub> (kDa)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	T <sub>m</sub> (°C)	Densidad	grheo	% en peso de C6
1 (comparativo)	Met 4/Met 2	1:1	740	17,5	11	43	674	3,9	15,6	126.6	0,954	-	2,8
(comparativo)	Met3/Met1	1:1	6307	1,2	27	75	143	2,8	2,0	123.9	0,940	0,75	3,2
(comparativo)	Met3/Met2	1:4	1362	3,0	15	65	208	4,4	3,2	122.0	0,942	0,80	2,8
(comparativo)	Met2/Met5	4:1	2590	0,1	46	188	562	4,1	3,0	119.1	0,933	0,76	2,8
5(comparativo)	Met1/Met5	1:1	7164	0,1	27	140	437	5,2	3,1	122.7	0,938	0,90	4,3
6	Met4/Met5	1,5:1	2320	0,1	26	157	560	6,1	3,6	119.9	0,934	0,79	5,4
7 (comparativo)	Met6/Met5	1:1	10881	0,2	26	119	344	4,5	2,9	122.1	0,935	0,88	3,9

Tabla 5: Polimerización de etileno con catalizadores duales

Ejemplo	Composición	relación de catalizador	H <sub>2</sub> (ppm)	Actividad (g/g/h)	MI <sub>2</sub> (g/10 min)	Mn (kDa)	peso molecular (kDa)	Mz (kDa)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	Tm (°C)	Densidad g/cm <sup>3</sup>	grheo
8	Met4/Met5	1,5:1	800	4800	0,6	16	127	510	7,9	4	126,1	0,947	0,76

También se estudió la actividad en función de la concentración de hidrógeno para tres composiciones de catalizadores con diferentes proporciones de Met1/Met5. Las condiciones de polimerización fueron las mismas que las enumeradas en la Tabla 2 excepto por la concentración de hidrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 1.

- 5 También se estudió la actividad en función de la concentración de hidrógeno para una relación 1,5:1 (60/40) de la composición de catalizador Met4/Met5. Las condiciones de polimerización fueron las mismas que se enumeran en la Tabla 2. Los resultados se muestran en la Figura 3.

El flujo de fusión en función de la concentración de hidrógeno también se estudió para una relación 1,5:1 (60/40) de la composición de catalizador Met4/Met5. Las condiciones de polimerización fueron las mismas que las enumeradas en la Tabla 2 excepto por la concentración de hidrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 4.

- 10 Se sintetizaron varias familias de catalizador dual soportado y se compararon con los correspondientes catalizadores de sitio único. Los resultados de las polimerizaciones revelaron una ampliación de la distribución del peso molecular del polímero para las composiciones catalíticas según la invención y un aumento de la actividad para la mayoría de ellas. Además, se observó la incorporación de "comonomero inverso", que mejoraría las propiedades mecánicas del polímero, para dos combinaciones: Met1/Met5 y Met4/Met5 (Ejemplos 5, 6 y 8) (véase GPC-IR Figuras 2, 5 y 7,
- 15 condiciones de polimerización iguales a las enumeradas en las Tablas 4 y 5), en contraste con el ejemplo comparativo 7 usando la combinación Met6/Met5 (Figura 6).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende:

el componente de catalizador A que comprende un compuesto de metalloceno con puente con dos grupos indenilo, estando cada indenilo sustituido independientemente con uno o más sustituyentes, en donde al menos uno de los sustituyentes es un arilo o heteroarilo; en donde el sustituyente arilo o heteroarilo está en la posición 3 de cada indenilo;

el componente de catalizador B que comprende un compuesto de metalloceno con puente con un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido y un grupo fluorenilo sustituido o no sustituido;

un activador opcional; un soporte opcional; y un cocatalizador opcional.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto de metalloceno con puente del componente de catalizador B comprende al menos un sustituyente alqueno, cicloalqueno o cicloalquenalquilo.

3. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el compuesto de metalloceno con puente del componente de catalizador B comprende al menos un sustituyente alqueno, cicloalqueno o cicloalquenalquilo en el puente.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el componente catalizador B contiene un átomo puente de C, Si, Ge o B.

5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el activador comprende un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de los mismos; preferiblemente en donde el activador es metil alumoxano.

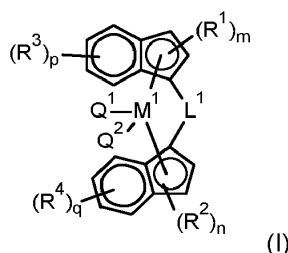
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la composición catalítica comprende un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador de organoaluminio.

7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la composición catalítica comprende un cocatalizador de organoaluminio seleccionado del grupo que comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y cualquier combinación de los mismos.

8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el soporte comprende un óxido sólido, preferiblemente, el óxido sólido comprende sílice titanada, sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titanía, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, un óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos.

9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende un activador de alumoxano; y una sílice titanada o un soporte sólido de sílice; y un cocatalizador opcional.

10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el componente catalizador A comprende un catalizador de metalloceno con puente de fórmula (I), en donde



cada uno de  $R^1$  y  $R^3$ , se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno,  $\text{Si}(\text{R}^{10})_3$ , heteroalquilo; en donde al menos uno de  $R^1$  es arilo, en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo o alqueno; y  $m$  es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4;  $p$ ,  $q$  son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

cada uno de  $R^2$  y  $R^4$ , se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, fenilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno,  $\text{Si}(\text{R}^{10})_3$ , heteroalquilo; en donde al menos uno de  $R^2$  es arilo, en donde cada  $R^{10}$  es independientemente hidrógeno, alquilo o alqueno; y  $n$  es un número entero seleccionado de 1, 2, 3 o 4;

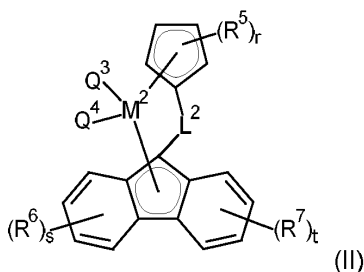
L<sup>1</sup> es  $-\text{[CR}^8\text{R}^9\text{]}_h-$ ,  $\text{SiR}^8\text{R}^9$ ,  $\text{GeR}^8\text{R}^9$ , o  $\text{BR}^8$ ; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalqueno o heterociclilo;

5 M<sup>1</sup> es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo,  $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$ , alcoxi, cicloalcoxi, aralcoxi, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo y heteroalquilo; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo.

10 11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el componente de catalizador A contiene un grupo puente  $\text{SiR}^8\text{R}^9$ , o  $-\text{[CR}^8\text{R}^9\text{]}_h-$ ; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalqueno o heterociclilo.

15 12. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el componente de catalizador B comprende un catalizador de metalloceno con puente de fórmula (II), en donde



20 cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, alcoxi, alquilarilo, arilalquilo, halógeno,  $\text{Si}(\text{R}^{10})_3$ , heteroalquilo; en donde cada R<sup>10</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo o alqueno; y r, s, t son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3 o 4;

L<sup>2</sup> es  $-\text{[CR}^8\text{R}^9\text{]}_h-$ ,  $\text{SiR}^8\text{R}^9$ ,  $\text{GeR}^8\text{R}^9$ , o  $\text{BR}^8$ ; en donde h es un número entero seleccionado de 1, 2 o 3; cada uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquenalquilo, arilo, aminoalquilo y arilalquilo; o R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> junto con el átomo al que están unidos forman un cicloalquilo, cicloalqueno o heterociclilo;

25 M<sup>2</sup> es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es circonio; y

Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo,  $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$ , alcoxi, cicloalcoxi, aralcoxi, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo y heteroalquilo; en donde R<sup>11</sup> es hidrógeno o alquilo.

30 13. Un proceso de polimerización de olefinas, comprendiendo el proceso: poner en contacto una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, con un monómero de olefina, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina; y polimerizar el monómero, y opcionalmente uno o más comonómeros olefínicos, en presencia de al menos una composición catalítica, e hidrógeno opcional, obteniendo así una poliolefina.

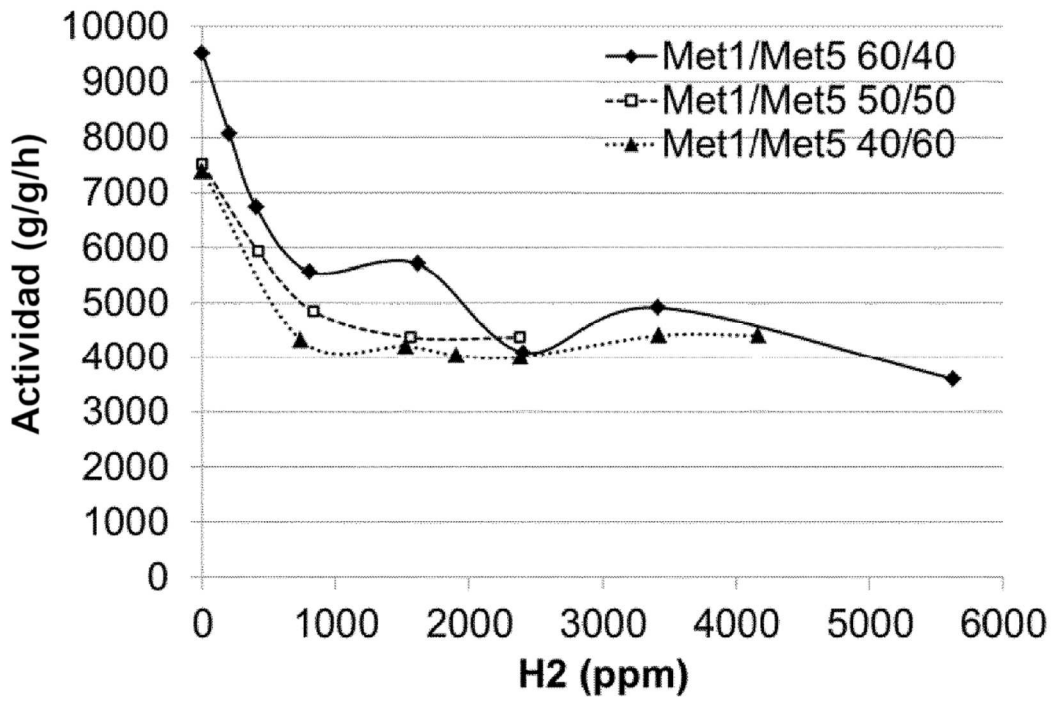


FIG. 1

GPC-IR Ejemplo 5 Met1/Met5 50/50

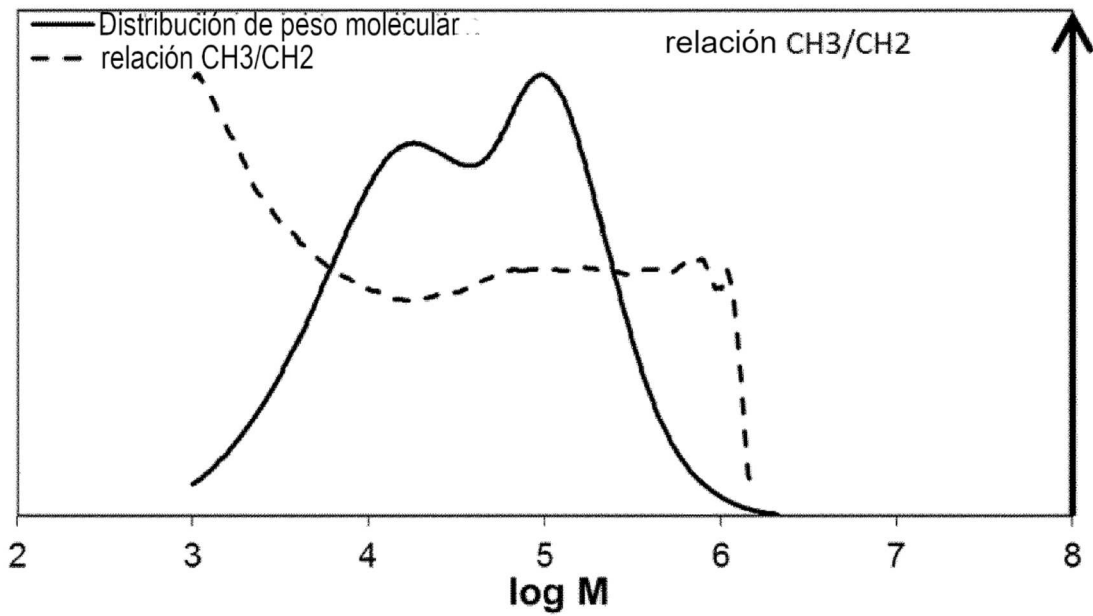


FIG. 2

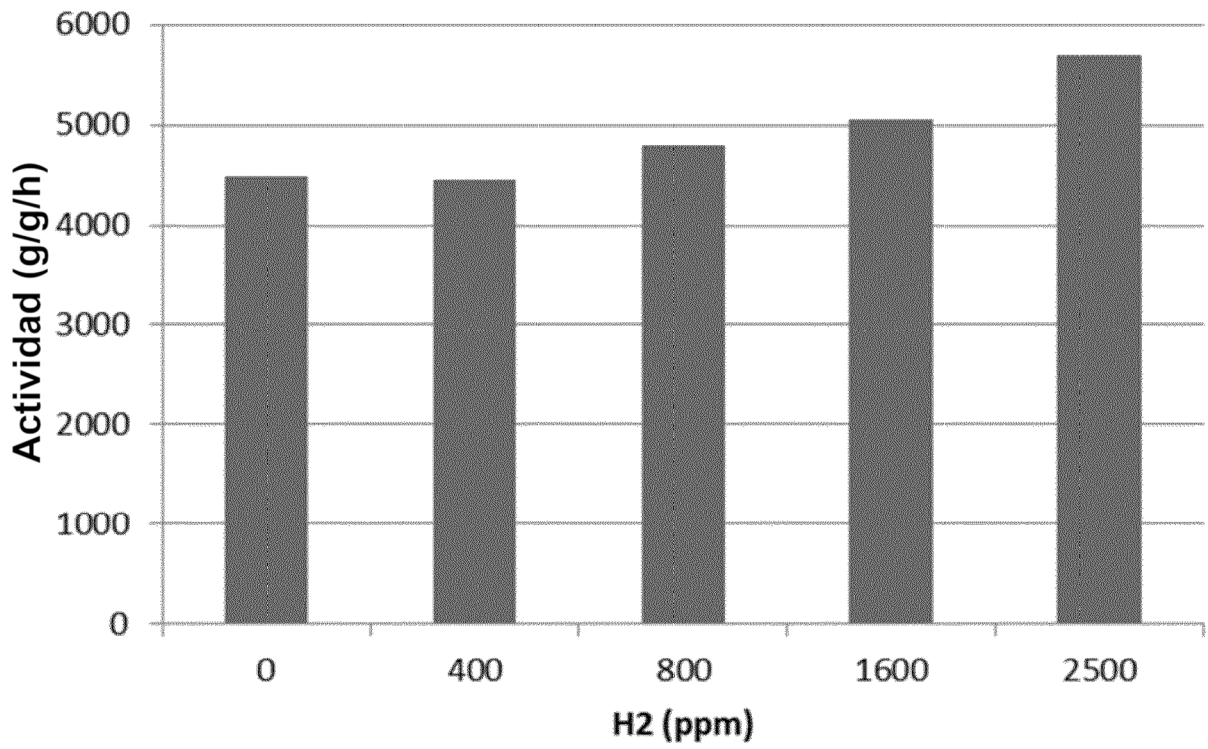


FIG. 3

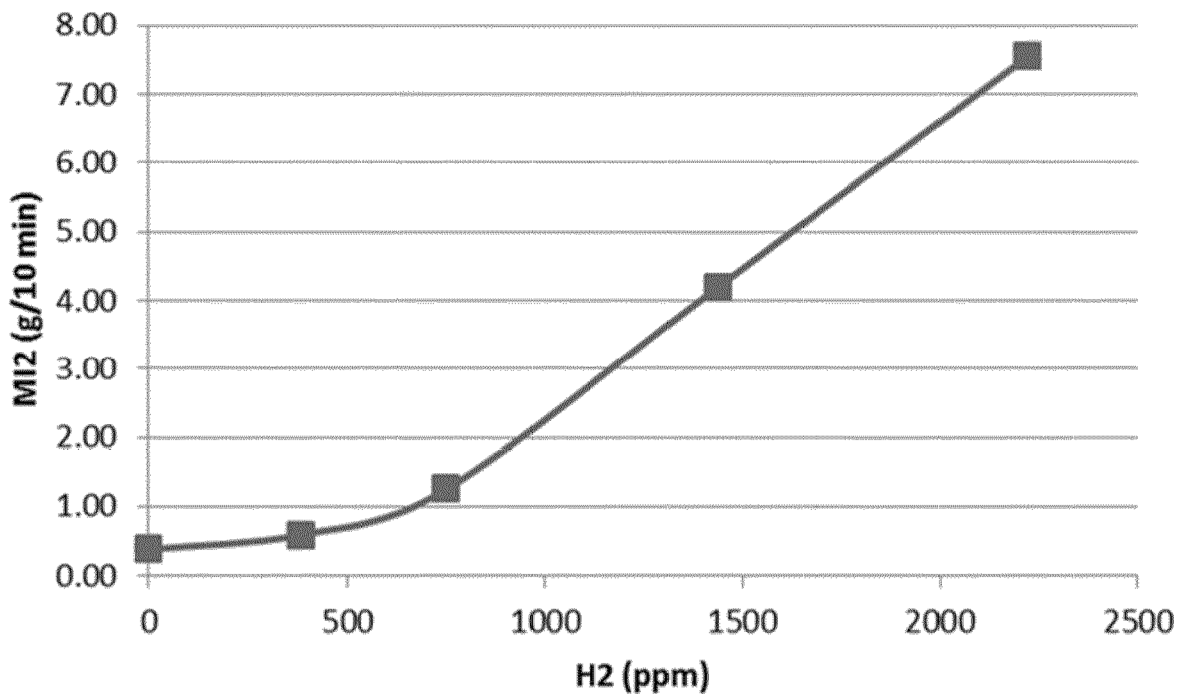
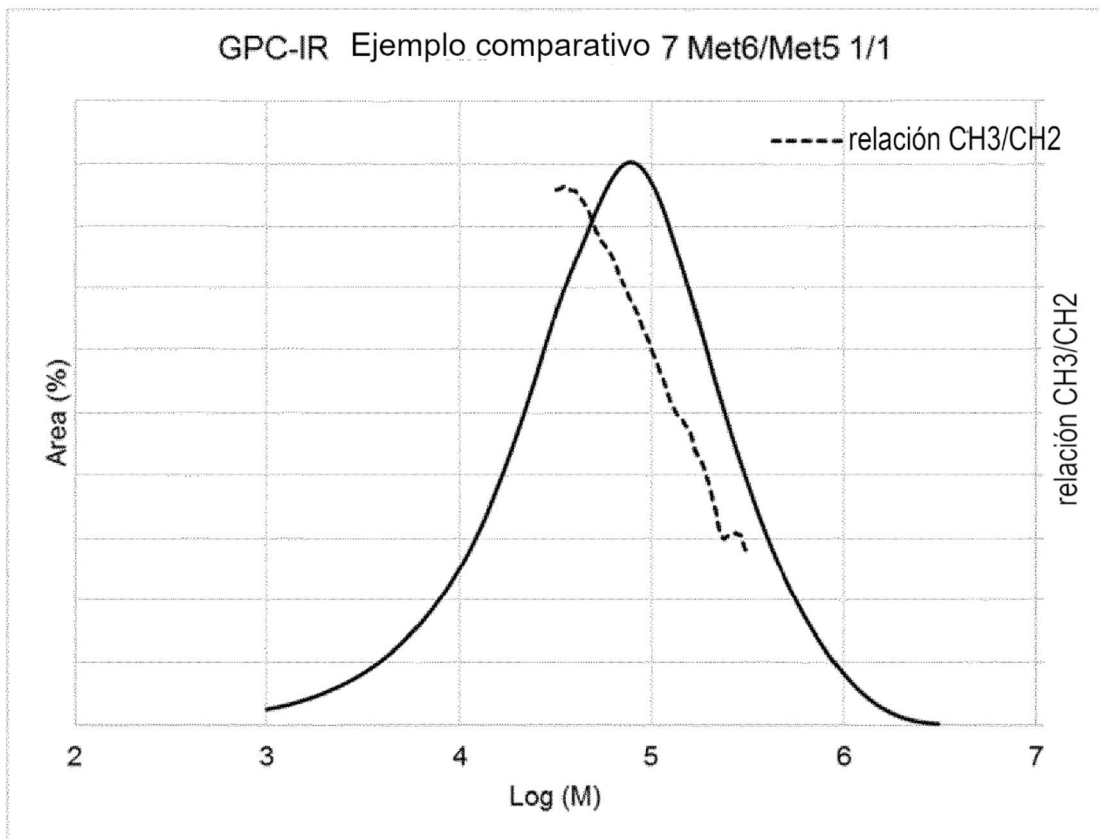
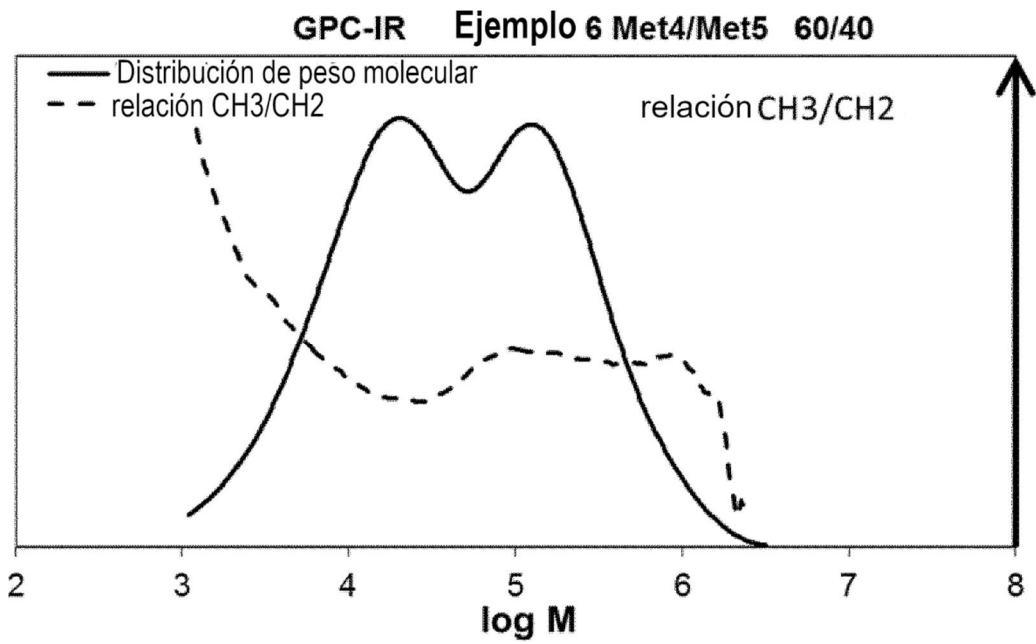


FIG. 4



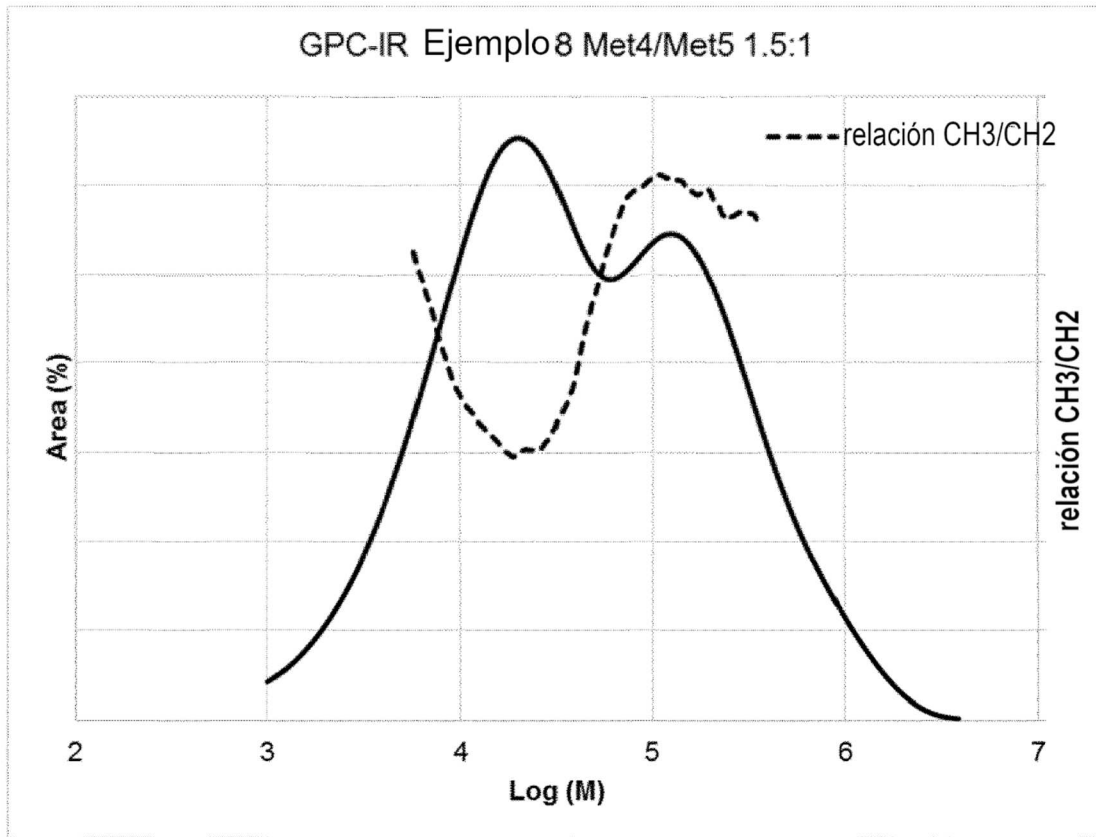


Fig 7