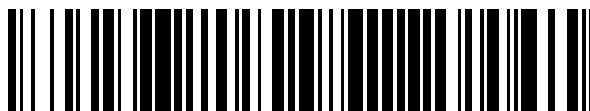


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 867**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2010 E 10730869 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2448977**

54 Título: **El uso de catalizadores de eliminación de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero y los niveles de hidrógeno en un reactor de polimerización**

30 Prioridad:

29.06.2009 US 221312 P

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

09.10.2015

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77387, US**

72 Inventor/es:

**MURRAY, REX E.;
BEAULIEU, WILLIAM B.;
YANG, QING;
DING, ERRUN;
GLASS, GARY L;
SOLENERGER, ALAN L y
SECORA, STEVEN J.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 547 867 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

El uso de catalizadores de eliminación de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero y los niveles de hidrógeno en un reactor de polimerización

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere generalmente al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, composiciones catalíticas de metaloceno, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas, y poliolefinas. Con ciertos sistemas catalíticos y procedimientos de polimerización, puede ser difícil producir una poliolefina que tiene un alto peso molecular o un bajo índice de fusión debido a la presencia de hidrógeno en el sistema reactor de polimerización. En tales sistemas, el hidrógeno puede reducir el peso molecular e incrementar el índice de fusión del polímero producido en el reactor de polimerización.

Por consiguiente, sería beneficioso producir poliolefinas usando un sistema catalítico basado en metaloceno, en el que el impacto negativo del hidrógeno sobre el peso molecular del polímero se puede reducir o controlar. Por consiguiente, es a este fin al que va encaminada la presente invención.

15 Los documentos WO 2005/0977, WO 2007/037836 y WO 2007/024773 describen catalizadores duales de metaloceno para la preparación de poliolefinas.

Sumario de la invención

La presente invención describe procedimientos de polimerización que emplean sistemas catalíticos duales para la producción de polímeros con pesos moleculares más altos, con menores índices de fusión, y/o con mayores niveles de insaturación. Los procedimientos descritos aquí pueden reducir y/o controlar el nivel o cantidad de hidrógeno presente durante el procedimiento de polimerización.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica. Esta composición catalítica comprende componente catalítico I, componente catalítico II, y un activador, en la que:

el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno; y

25 el componente catalítico II comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno como se describe en la reivindicación 1 y la relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica está en el intervalo de 40:1 a 10.000:1, tal como, por ejemplo, de 50:1 a 1.000:1, de 50:1 a 500:1, o de 100:1 a 500:1.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de polimerización de olefinas. Este procedimiento comprende poner en contacto la anterior composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina.

Los polímeros producidos de la polimerización de olefinas usando estos sistemas catalíticos, que dan como resultado homopolímeros y copolímeros se pueden usar para producir varios artículos de manufactura.

Breve descripción de la figura

La FIG. 1 presenta las estructuras y abreviaturas para ciertos compuestos de metaloceno discutidos aquí.

Definiciones

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

40 El término "polímero" se usa aquí genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina, y así sucesivamente. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" incluye copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero de olefina y comonómero(s) descritos aquí. Del mismo modo, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y terpolímeros de etileno. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, se puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno. Si el monómero y comonómero fuesen etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se describiría como copolímero de etileno/1-hexeno.

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

El hidrógeno en esta descripción se puede referir a hidrógeno (H₂) que se usa en un procedimiento de polimerización, o a un átomo de hidrógeno (H), que puede estar presente en los compuestos de metaloceno descritos aquí. Cuando se usa para denotar un átomo de hidrógeno, el hidrógeno se mostrará como "H", mientras que si la intención es describir el uso de hidrógeno en un procedimiento de polimerización, simplemente será denominado "hidrógeno".

El término "cocatalizador" se usa generalmente aquí para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalítica. Adicionalmente, "cocatalizador" se puede referir a otros componentes de una composición catalítica, que incluyen, pero no están limitados a, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, como se describe aquí, cuando se usa además de un soporte-activador. El término "cocatalizador" se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que puede funcionar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "cocatalizador" se usa para distinguir ese componente de la composición catalítica del(de los) compuesto(s) de metaloceno.

Las expresiones "óxido sólido tratado químicamente", "activador-soporte", "compuesto de óxido sólido tratado," y similares, se usan aquí para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede exhibir comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión, y que se calina. El componente aceptor de electrones es típicamente un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. De este modo, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de por lo menos un óxido sólido con por lo menos un compuesto fuente de anión aceptor de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende por lo menos un compuesto de óxido sólido ácido. Los términos "soporte" y "activador-soporte" no se usan para querer decir que estos componentes son inertes, y tales componentes no se deben considerar un componente inerte de la composición catalítica. El activador-soporte de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. El término "activador", como se usa aquí, se refiere generalmente a una substancia que es capaz de convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas, o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporciona un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprende ya tal ligando, en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen activador-soportes, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes. Los aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y los compuestos iónicos ionizantes generalmente se denominan activadores si se usan en una composición catalítica en la que no está presente un activador-soporte. Si la composición catalítica contiene un activador-soporte, entonces, el aluminóxano, organoboro u organoborato, y los materiales iónicos ionizantes se denominan típicamente cocatalizadores.

La expresión "compuesto de fluoroorganoboro" se usa aquí con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma BY₃. La expresión "compuesto de fluoroorganoboro" también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma [catión]⁺[BY₄]⁻, en la que Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos se denominan en general y colectivamente "compuestos de organoboro u organoborato."

El término "metaloceno", como se usa aquí, describe un compuesto que comprende por lo menos un resto del tipo de η³ a η⁵-cicloalcaadienilo, en el que los restos de η³ a η⁵-cicloalcaadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, y ligandos fluorenilo, que incluyen derivados o análogos parcialmente saturados o substituidos de cualquiera de estos. Los posibles substituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo saturado parcialmente substituido, y fluorenilo saturado parcialmente substituido. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente el "catalizador", básicamente del mismo modo que el término "cocatalizador" se usa aquí para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio. El metaloceno también se usa aquí para incluir compuestos de monociclopentadienilo o de medio-sándwich, así como compuestos que contienen por lo menos un anillo ciclodienilo y compuestos que contienen ligandos boratabenceno. Además, el metaloceno también se usa aquí para incluir compuestos de metaloceno dinucleares, es decir, compuestos que comprenden dos restos de metaloceno unidos por un grupo de conexión, tal como un grupo alqueno que es el resultado de una reacción de metátesis de olefinas o una versión saturada resultante de la hidrogenación o derivación.

Las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica", y "sistema catalítico", no dependen del producto real o la composición resultante del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador, el compuesto de metaloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno, y cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o el activador (por ejemplo, activador-soporte), después de la combinación de estos componentes. Por lo tanto, las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica", y "sistema catalítico", incluyen los componentes iniciales de partida de la composición, así como cualquier producto(s) que pueda ser el resultado de poner en contacto estos componentes iniciales de partida, y esto incluye sistemas o composiciones catalíticas tanto heterogéneas como homogéneas.

La expresión "producto de contacto" se usa aquí para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto por combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas aquí. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede hacer por cualquier método apropiado. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o sus combinaciones. Aunque el "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los respectivos componentes reaccionen entre sí. Del mismo modo, la expresión "poner en contacto" se usa aquí para referirse a materiales que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, reaccionar, tratar, o si no poner en contacto de alguna otra manera.

El término mezcla "precontactada" se usa aquí para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que se use la primera mezcla para formar una segunda mezcla o "postcontactada" de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de compuesto de metaloceno y/o catalizador (uno o más de uno) de eliminación de hidrógeno, monómero (o monómeros) de olefina, y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un activador-soporte(s) y compuesto de organoaluminio adicional opcional. De este modo, precontactada describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda, mezcla postcontactada. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se pone en contacto con el compuesto de metaloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar por lo menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente del compuesto de organoaluminio separado usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, se describe que el compuesto o componente de organoaluminio precontactado comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla precontactada.

Adicionalmente, la mezcla precontactada puede describir una mezcla de compuesto(s) de metaloceno y/o catalizador(es) de eliminación de hidrógeno y el(los) compuesto(s) orgánico(s) de organoaluminio, antes de poner en contacto esta mezcla con un activador-soporte(s). Esta mezcla precontactada también puede describir una mezcla de compuesto(s) de metaloceno y/o catalizador(es) de eliminación de hidrógeno, monómero(s) olefina, y activador-soporte(s), antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos cocatalizadores de organoaluminio.

Similarmente, el término mezcla "postcontactada" se usa aquí para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente de los cuales es la mezcla "precontactada" o primera mezcla de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primero periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "postcontactada" se usa aquí para describir la mezcla de compuesto(s) de metaloceno y/o catalizador(es) de eliminación de hidrógeno, monómero(s) de olefina, compuesto(s) de organoaluminio, y activador-soporte(s) formados por el contacto de la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para formar la mezcla postcontactada. A menudo, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para formar la mezcla postcontactada puede ser un óxido (uno o más de uno) sólido tratado químicamente, y opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio que es el mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe aquí. Por consiguiente, esta invención puede también ocasionalmente distinguir entre un componente usado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que se ha preparado la mezcla.

Aunque cualquiera de los métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos aquí se pueden usar en la práctica o ensayo de la invención, se describen aquí los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Para cualquier compuesto particular descrito aquí, cualquier estructura general o específica presentada también incluye todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de substituyentes, a menos que se diga lo contrario. Similarmente, a menos que se diga lo contrario, la estructura general o específica también incluye todos los enantiómeros, diastereoisómeros, y otros isómeros ópticos en forma enantiómera o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, como se reconocería por un profesional experto.

Los términos "uno", "un", "el", etc., se desea que incluyan los plurales alternativos, por ejemplo, por lo menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de "un activador-soporte", "un compuesto de organoaluminio" o "un compuesto de metaloceno" se desea que incluya uno, o mezclas o combinaciones de más de un, activador-soporte, compuestos de organoaluminio, o compuesto de metaloceno, respectivamente.

Aunque las composiciones y métodos se describen en cuanto a "que comprenden" varios componentes o etapas, las composiciones y métodos pueden también "consistir esencialmente en" o "consistir en" los distintos componentes o etapas. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede comprender; alternativamente,

puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; (i) componente catalítico I, (ii) componente catalítico II, (iii) un activador-soporte, y (iv) un compuesto de organoaluminio.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere generalmente a composiciones catalíticas y métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas. En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición catalítica, comprendiendo dicha composición catalítica componente catalítico I, componente catalítico II, y un activador (por ejemplo, un activador-soporte y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio, en la que:

el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno; y

el componente catalítico II comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno según la reivindicación 1.

10 En otro aspecto, se proporciona un procedimiento de polimerización de olefinas y, en este aspecto, el procedimiento comprende poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición catalítica comprende componente catalítico I, componente catalítico II, y un activador (por ejemplo, un activador-soporte y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio), en el que:

15 el componente catalizador I comprende un compuesto de metaloceno; y

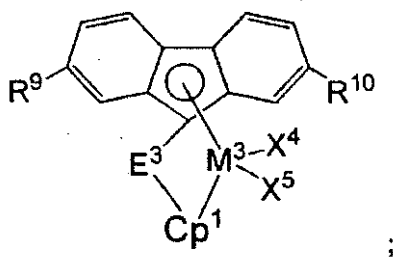
el componente catalítico II comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno, según la reivindicación 1.

20 En estos y otros aspectos, la relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica está en el intervalo de 40:1 a 10.000:1, o de 50:1 a 1.000:1, de 50:1 a 500:1, o de 100:1 a 500:1. Adicionalmente, el componente catalítico II, que comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno, puede tener una actividad de retirada de hidrógeno de más de 5.000 moles de hidrógeno (H₂) por mol de catalizador de eliminación de hidrógeno por hora (es decir, el catalizador de eliminación de hidrógeno puede retirar más de 5.000 moles de hidrógeno del procedimiento de polimerización por hora, por cada mol del catalizador de eliminación de hidrógeno presente).

Componente catalítico I

25 Una composición catalítica de la presente invención comprende componente catalítico I, que puede comprender uno o más compuestos de metaloceno. Generalmente, no hay limitación en la selección del compuesto o compuestos de metaloceno que se pueden usar en el componente I de las composiciones catalíticas y procedimientos de polimerización descritos aquí. A menudo, en un compuesto de metaloceno de componente catalítico I, el metal de transición es Ti, Zr o Hf (o puede ser más de uno, por ejemplo, si se emplea un compuesto de metaloceno dinuclear).

30 En algunos aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno con puentes que tiene la fórmula (C):



en la que:

35 M³ es Zr o Hf;

X⁴ y X⁵ son independientemente F; Cl, Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en las que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

E³ es un grupo puente seleccionado de:

40 un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula >E^{3A}R^{7A}R^{8A}, en la que E^{3A} es C o Si, y

R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula $-\text{CR}^{7\text{B}}\text{R}^{8\text{B}}-\text{CR}^{7\text{C}}\text{R}^{8\text{C}}-$, en la que R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

5 un grupo puente que tiene la fórmula $-\text{SiR}^{7\text{D}}\text{R}^{8\text{D}}-\text{SiR}^{7\text{E}}\text{R}^{8\text{E}}-$, en la que R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R⁹ y R¹⁰ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp¹ es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp¹ es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

10 A menos que se especifique lo contrario, la fórmula (C) anterior, cualquier otra fórmula estructural descrita aquí, y cualquier especie de metalloceno descrita aquí no están diseñadas para mostrar la estereoquímica o el posicionamiento isomérico de los diferentes restos (por ejemplo, estas fórmulas no están pensadas para mostrar isómeros cis o trans, o diastereoisómeros R o S), aunque tales compuestos se contemplan e incluyen en estas fórmulas y/o estructuras.

15 Hidrocarbilo se usa aquí para especificar un grupo radical hidrocarbonado que incluye, pero no está limitado a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todos sus derivados substituidos, sin substituir, lineales y/o ramificados. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilo de esta invención típicamente comprenden hasta alrededor de 18 átomos de carbono. En otro aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Un grupo hidrocarbilo, por lo tanto, se usa genéricamente para incluir grupos tanto alcóxido como arilóxido, y estos grupos pueden comprender hasta alrededor de 18 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de grupos alcóxido y arilóxido (es decir, grupos hidrocarbilo) incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi y fenoxi substituido. La expresión hidrocarbilamino se usa genéricamente para denominar colectivamente grupos alquilamino, arilamino, dialquilamino, y diarilamino. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilamino de esta invención comprenden hasta 18 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilsililo incluyen, pero no están limitados a, grupos alquilsililo, grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo, que tienen hasta 18 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos hidrocarbilsililo ilustrativos pueden incluir trimetilsililo y feniloctilsililo. Estos grupos hidrocarbilo, hidrocarbilamino, e hidrocarbilsililo pueden tener hasta 12 átomos de carbono; alternativamente, hasta 10 átomos de carbono; o alternativamente, hasta 8 átomos de carbono, en otros aspectos de la presente invención.

30 A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo y los grupos alquenilo descritos aquí se pretende que incluyan todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado; por ejemplo, todos los enantiómeros y todos los diastereoisómeros están incluidos dentro de esta definición. Como ejemplo, a menos que se especifique lo contrario, el término propilo se desea que incluya n-propilo e iso-propilo, mientras que el término butilo se desea que incluya n-butilo, iso-butilo, t-butilo y sec-butilo. Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etil-hexilo y neooctilo. Los ejemplos apropiados de grupos alquilo que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Los ejemplos ilustrativos de grupos alquenilo dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo. El grupo alquenilo puede ser un grupo alquenilo terminal, pero esto no es un requisito. Por ejemplo, los sustituyentes de grupo alquenilo específicos pueden incluir, pero no están limitados a, 3-butenilo, 4-pentenilo, 5-hexenilo, 6-heptenilo, 7-octenilo, 3-metil-3-butenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,1-dimetil-4-pentenilo.

45 En esta descripción, arilo se desea que incluya arilo grupos arilalquilo, y estos incluyen, pero no están limitados a, fenilo, fenilo substituido con alquilo, naftilo, naftilo substituido con alquilo, alquilo substituido con fenilo, y alquilo substituido con naftilo. Por consiguiente, los ejemplos no limitantes de tales restos "arilo" que se pueden usar en la presente invención incluyen fenilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo y 2-propil-feniletilo. A menos que se especifique lo contrario, cualquier resto arilo substituido usado aquí se desea que incluya todos los regioisómeros; por ejemplo, el término tolilo se desea que incluya cualquier posición substituyente posible, esto es, orto, meta, o para.

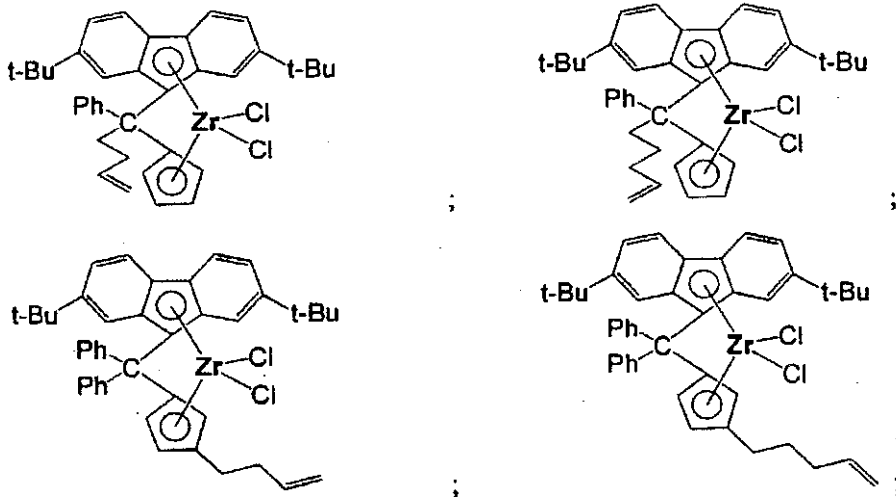
50 En la fórmula (C), M³ es Zr o Hf. X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en las que R es un grupo alquilo o arilo; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilamino, o un grupo hidrocarbilsililo. El grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilamino, el grupo hidrocarbilsililo y R pueden tener hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono.

55 X⁴ y X⁵ pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo. Por ejemplo, X⁴ y X⁵ son independientemente Cl, bencilo, fenilo, o metilo, en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X⁴ y X⁵ son, independientemente, bencilo, fenilo, o metilo. También, en otro aspecto, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser Cl; Alternativamente, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser bencilo; Alternativamente, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser fenilo; o, alternativamente, tanto X⁴ como X⁵ pueden ser metilo.

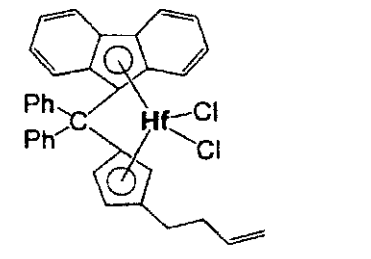
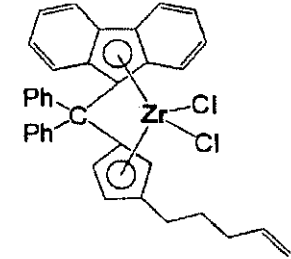
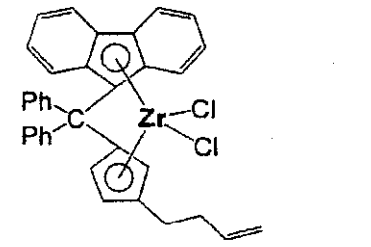
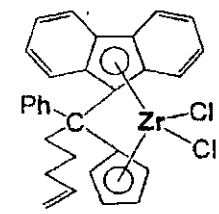
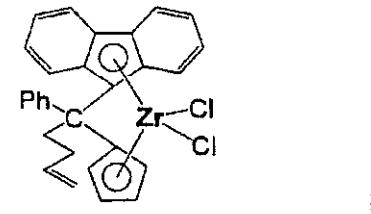
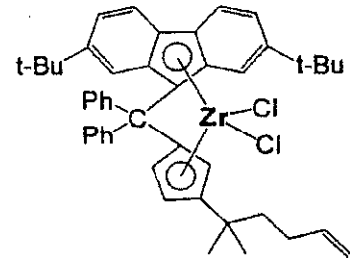
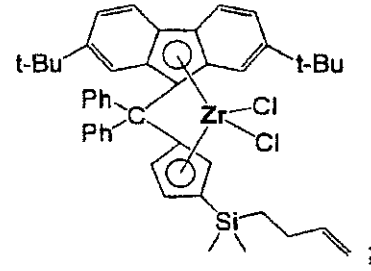
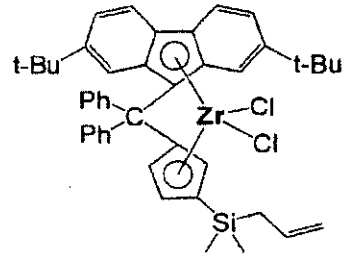
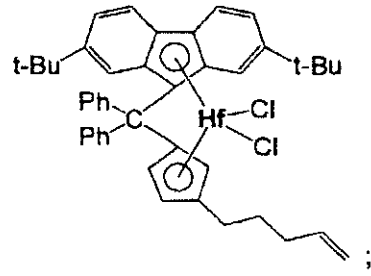
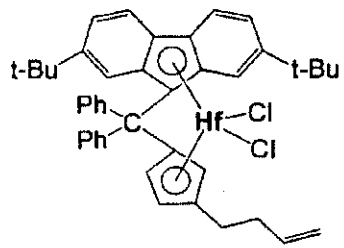
- En la fórmula (C), E³ es un grupo puente. Según un aspecto de esta invención, E³ puede ser un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Los grupos cíclicos incluyen restos cicloalquilo y cicloalquenilo y tales restos pueden incluir, pero no están limitados a, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo y ciclohexenilo. Por ejemplo, E³ puede ser un resto ciclopentilo o ciclohexilo.
- 5 Los grupos cíclicos substituidos con heteroátomo se pueden formar con heteroátomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Aunque estos grupos heterocíclicos pueden tener hasta 12 o 18 átomos de carbono, los grupos heterocíclicos pueden ser grupos de 3 miembros, 4 miembros, 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros en algunos aspectos de esta invención.
- Según otro aspecto de esta invención, E³ es un grupo puente que tiene la fórmula >E^{3A}R^{7A}R^{8A}, en la que E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{7A} y R^{8A} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo (por ejemplo, un alquenilo terminal), o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de restos "arilo" apropiados para R^{7A} y/o R^{8A} incluyen fenilo, toliilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo. En un aspecto, R^{7A} y R^{8A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo, o bencilo. En otro aspecto, R^{7A} y R^{8A} son los mismos, y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o fenilo. En otro aspecto más, por lo menos uno de R^{7A} y R^{8A} es fenilo. En otro aspecto más, por lo menos uno de R^{7A} y R^{8A} es un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 6 átomos de carbono.
- 10 Según otro aspecto de esta invención, E³ es un grupo puente que tiene la fórmula CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-, en la que R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} independiente pueden ser H o un grupo alquilo o un grupo alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, pentenilo o; alternativamente, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} pueden ser independientemente H, metilo, o etilo; alternativamente, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} pueden ser H; o alternativamente, R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} pueden ser metilo.
- 20 Según otro aspecto de esta invención, E³ es un grupo puente que tiene la fórmula SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-, en la que R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono o, alternativamente, hasta a 6 átomos de carbono. Por consiguiente, en aspectos de esta invención, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} pueden ser independientemente H o un grupo alquilo o un grupo alquenilo que tiene hasta 6 átomos de carbono; alternativamente, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, butenilo, pentenilo o; alternativamente, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} pueden ser independientemente H, metilo, o etilo; alternativamente, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} pueden ser H; o alternativamente, R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} pueden ser metilo.
- 30 R⁹ y R¹⁰ en el grupo fluorenilo en la fórmula (C) son, independientemente, H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R⁹ y R¹⁰ pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo, y similares. En algunos aspectos, R⁹ y R¹⁰ son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, o hexilo, mientras que en otros aspectos, R⁹ y R¹⁰ son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, tanto R⁹ como R¹⁰ pueden ser H o, alternativamente, tanto R⁹ como R¹⁰ pueden ser t-butilo.
- 35 En la fórmula (C), Cp¹ es un ciclopentadienilo o indenilo. A menudo, Cp¹ es un grupo ciclopentadienilo. Cualquier sustituyente en Cp¹ puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o alternativamente, cualquier sustituyente puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Los posibles sustituyentes en Cp¹ pueden incluir H, por lo tanto, esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo e indenilo parcialmente saturado.
- 40 En un aspecto, Cp¹ no tiene substituciones adicionales distintas de las mostradas en la fórmula (C), por ejemplo, no tiene sustituyentes distintos del grupo puente E³. En otro aspecto, Cp¹ puede tener uno o dos sustituyentes, y cada substituyente que es independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo, alquilsililo, o alquenilsililo que tiene hasta 8 átomos de carbono, o alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. También, en otro aspecto, Cp¹ puede tener un solo substituyente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, u octenilo.
- 50 Según un aspecto de esta invención, X⁴ y X⁵ independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, mientras que R⁹ y R¹⁰ pueden ser independientemente H o t-butilo, y Cp¹ no tiene sustituyentes adicionales o Cp¹ puede tener un solo substituyente seleccionado entre H o un grupo alquilo, alquenilo, alquilsililo, o alquenilsililo que tiene hasta 8 átomos de carbono. En estos y otros aspectos, E³ puede ser ciclopentilo o ciclohexilo; alternativamente, E³ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula >E^{3A}R^{7A}R^{8A}, en la que E^{3A} es C o Si, y R^{7A} y R^{8A}, son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo, o bencilo; alternativamente, E³ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-, en la que R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} son independientemente H o metilo; o alternativamente, E³ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula
- 55
- 60

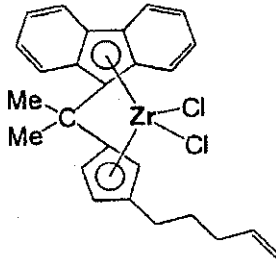
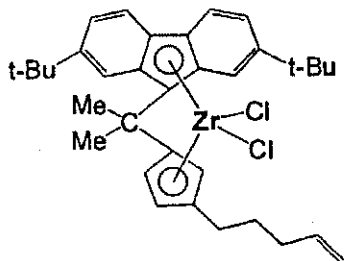
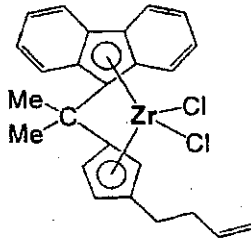
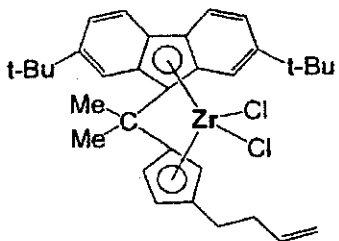
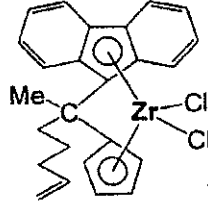
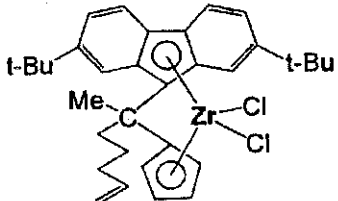
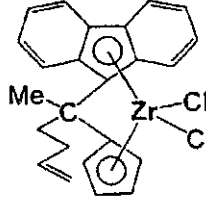
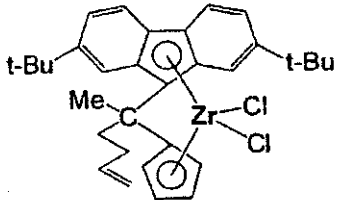
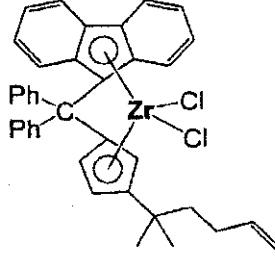
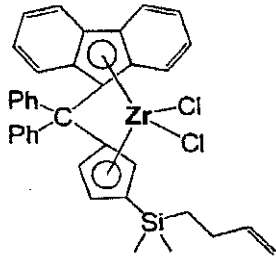
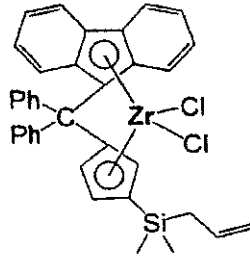
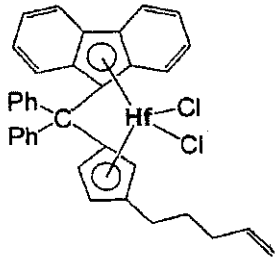
$\text{SiR}^{7\text{D}}\text{R}^{8\text{D}}\text{-SiR}^{7\text{E}}\text{R}^{8\text{E}}$ -, en la que $\text{R}^{7\text{D}}$, $\text{R}^{8\text{D}}$, $\text{R}^{7\text{E}}$, y $\text{R}^{8\text{E}}$ son independientemente H o metilo.

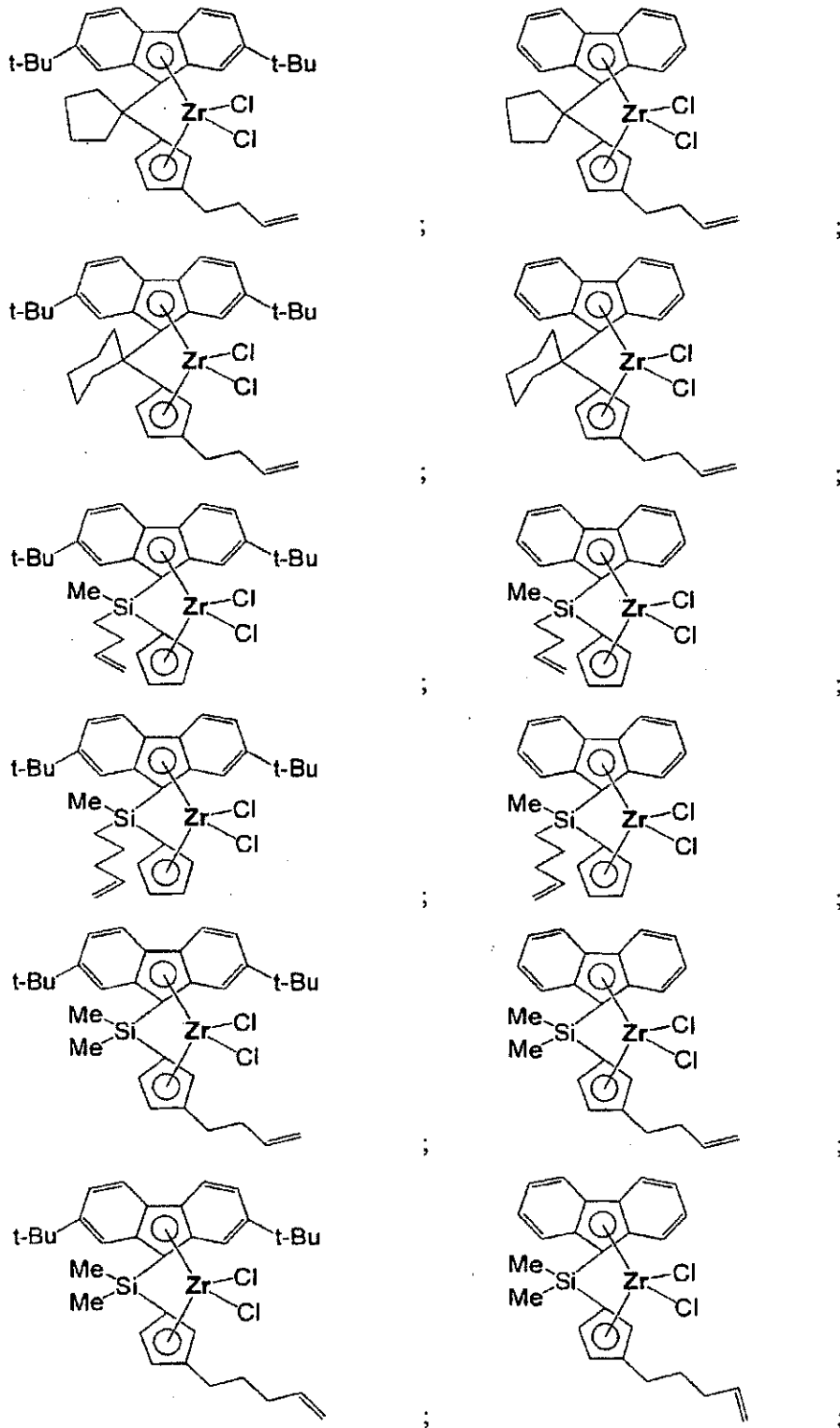
Los ejemplos no limitantes de compuestos de ansa-metaloceno que tienen la fórmula (C) que son apropiados para su uso en el componente catalítico I incluyen, pero no están limitados a, los siguientes (Ph = fenilo; Me = metilo; y t-Bu = terc-butilo):

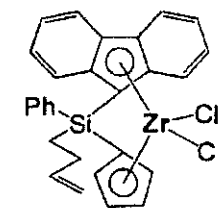
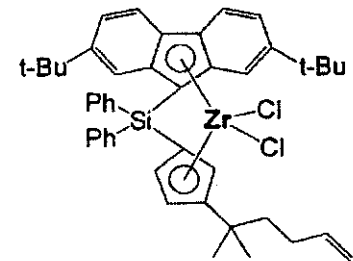
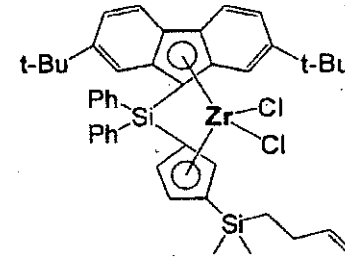
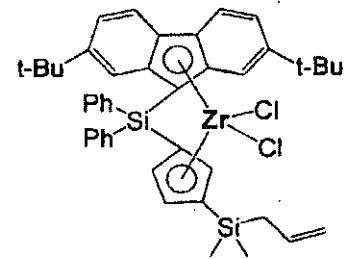
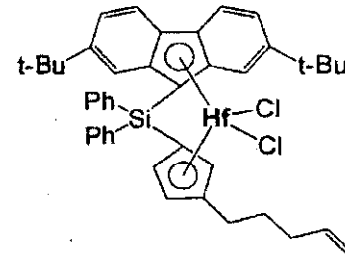
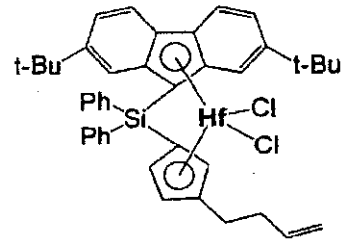
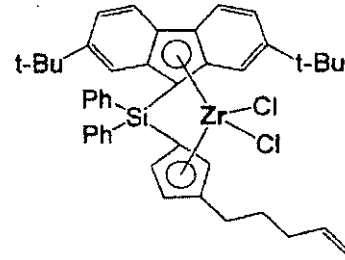
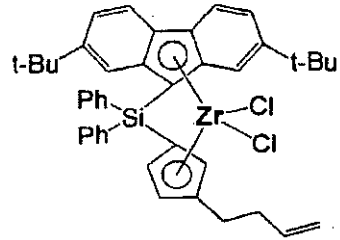
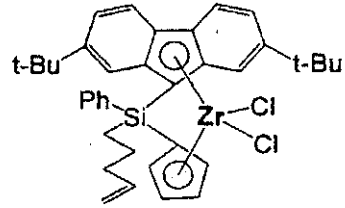
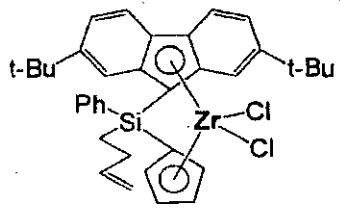


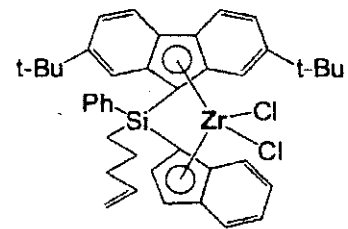
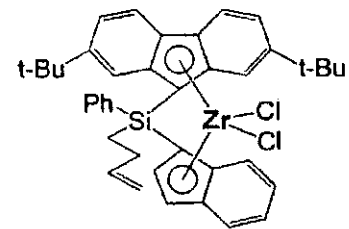
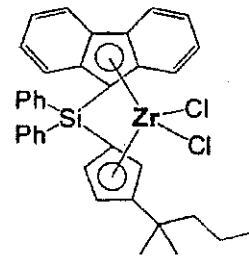
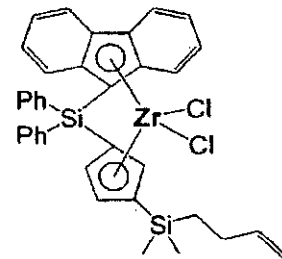
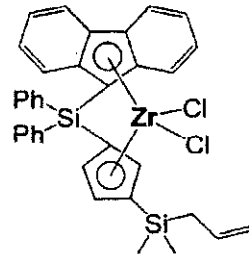
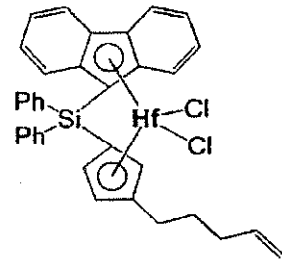
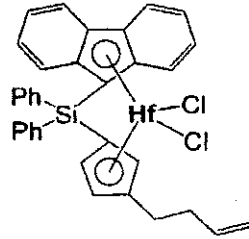
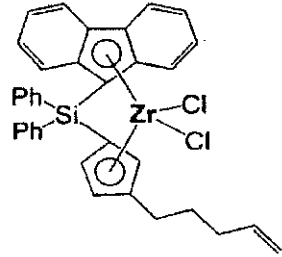
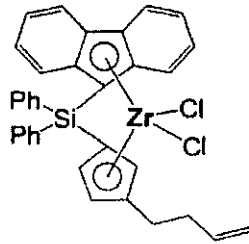
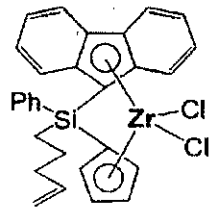
5

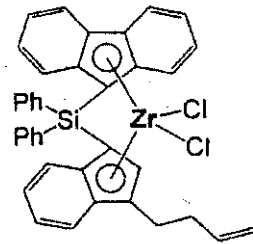
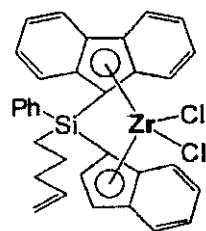
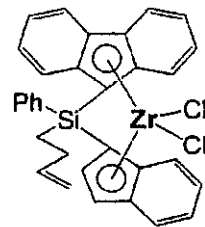
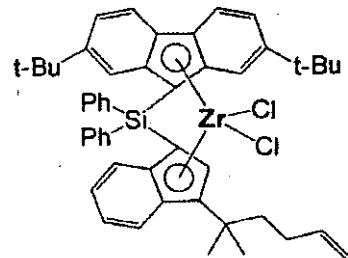
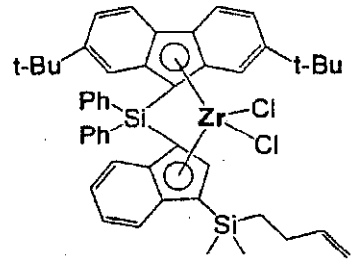
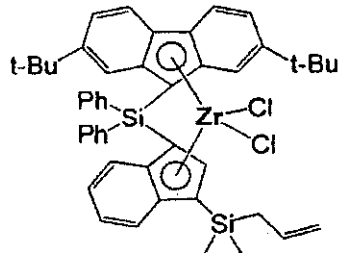
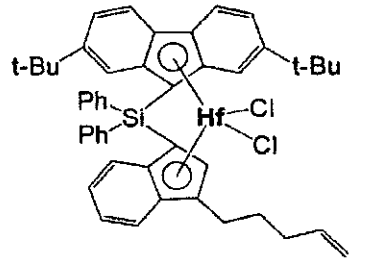
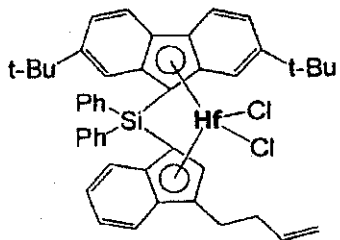
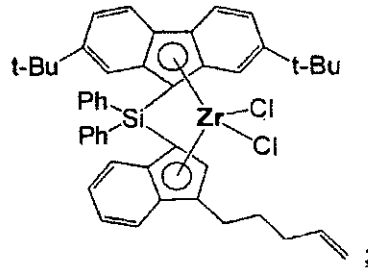
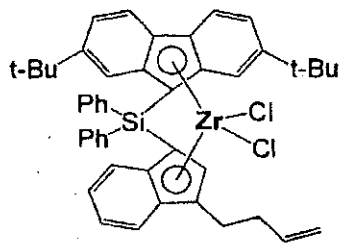


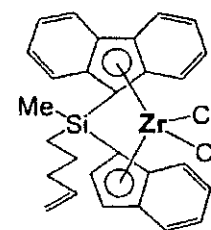
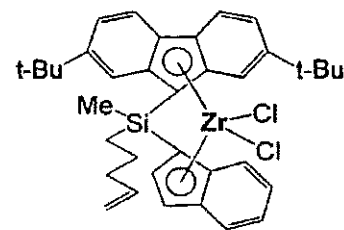
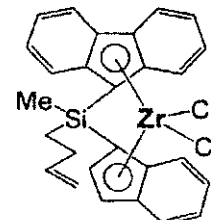
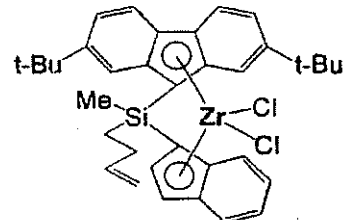
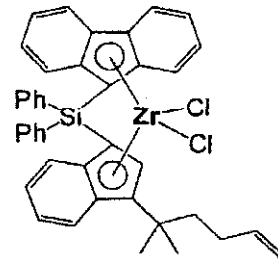
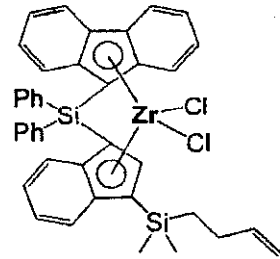
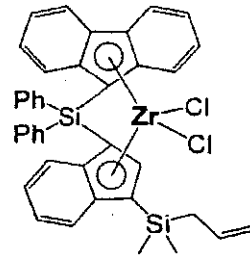
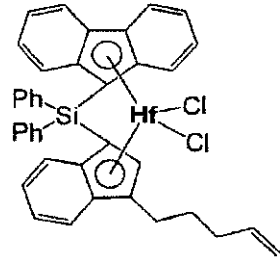
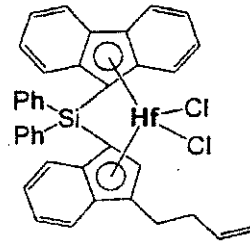
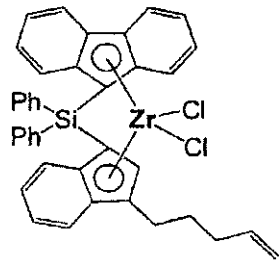


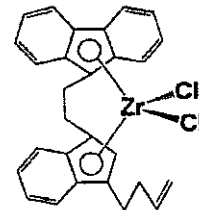
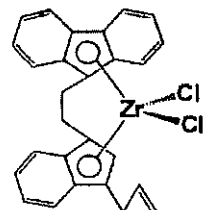
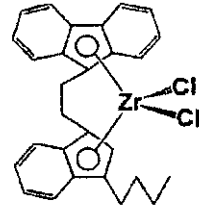
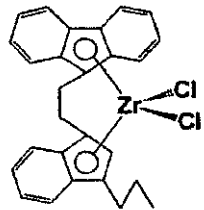
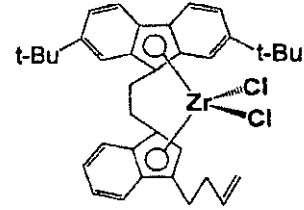
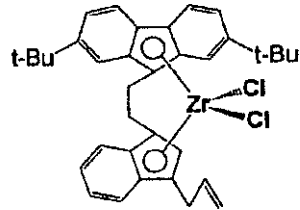
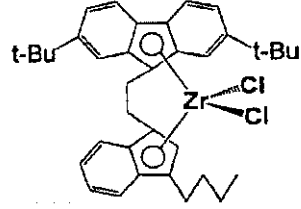
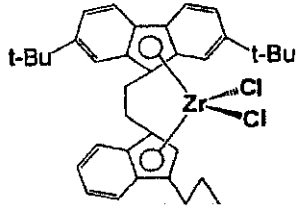
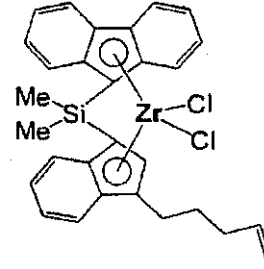
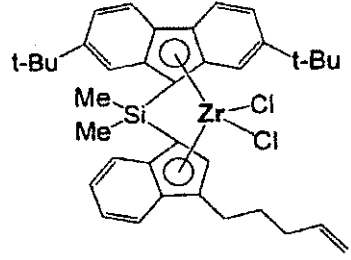
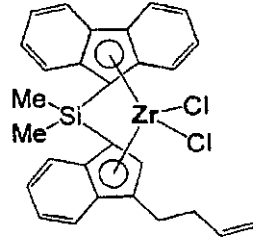
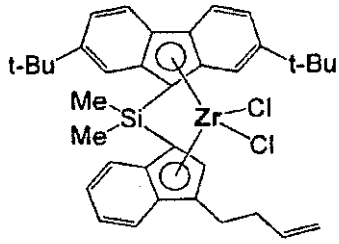


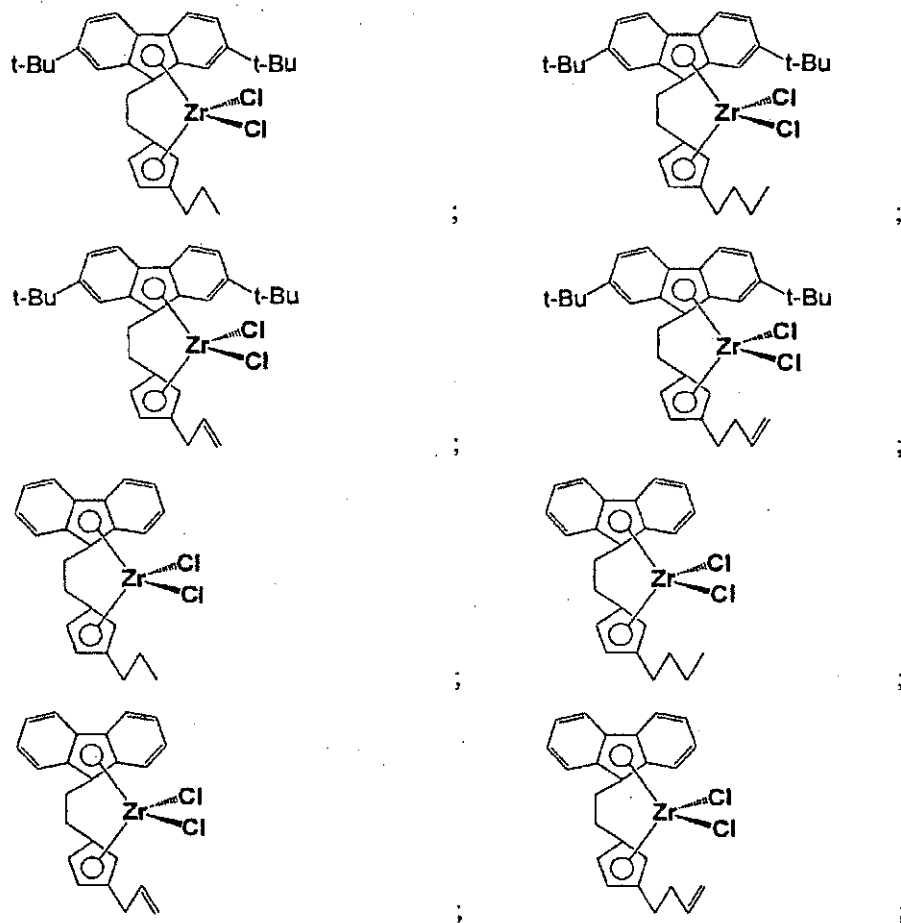






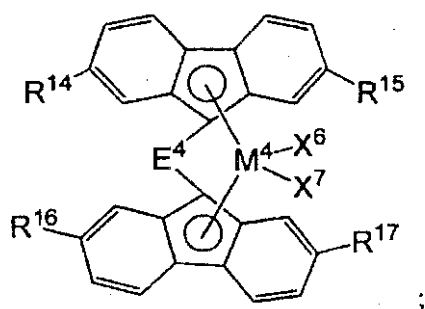






o cualquiera de sus combinaciones.

5 En otros aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metalloceno puenteado que tiene la fórmula (D):



en la que:

M⁴ es Zr o Hf;

10 X⁶ y X⁷ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo, bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en las que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

E⁴ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula >E^{4A}R^{12A}R^{13A}, en la que E^{4A} es C o Si, y

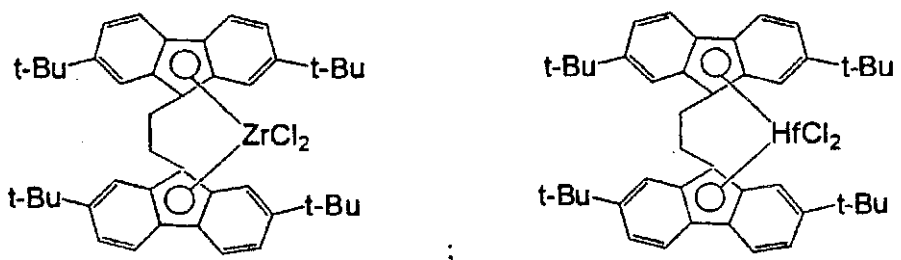
alternativamente, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, y R¹⁷ puede ser t-butilo.

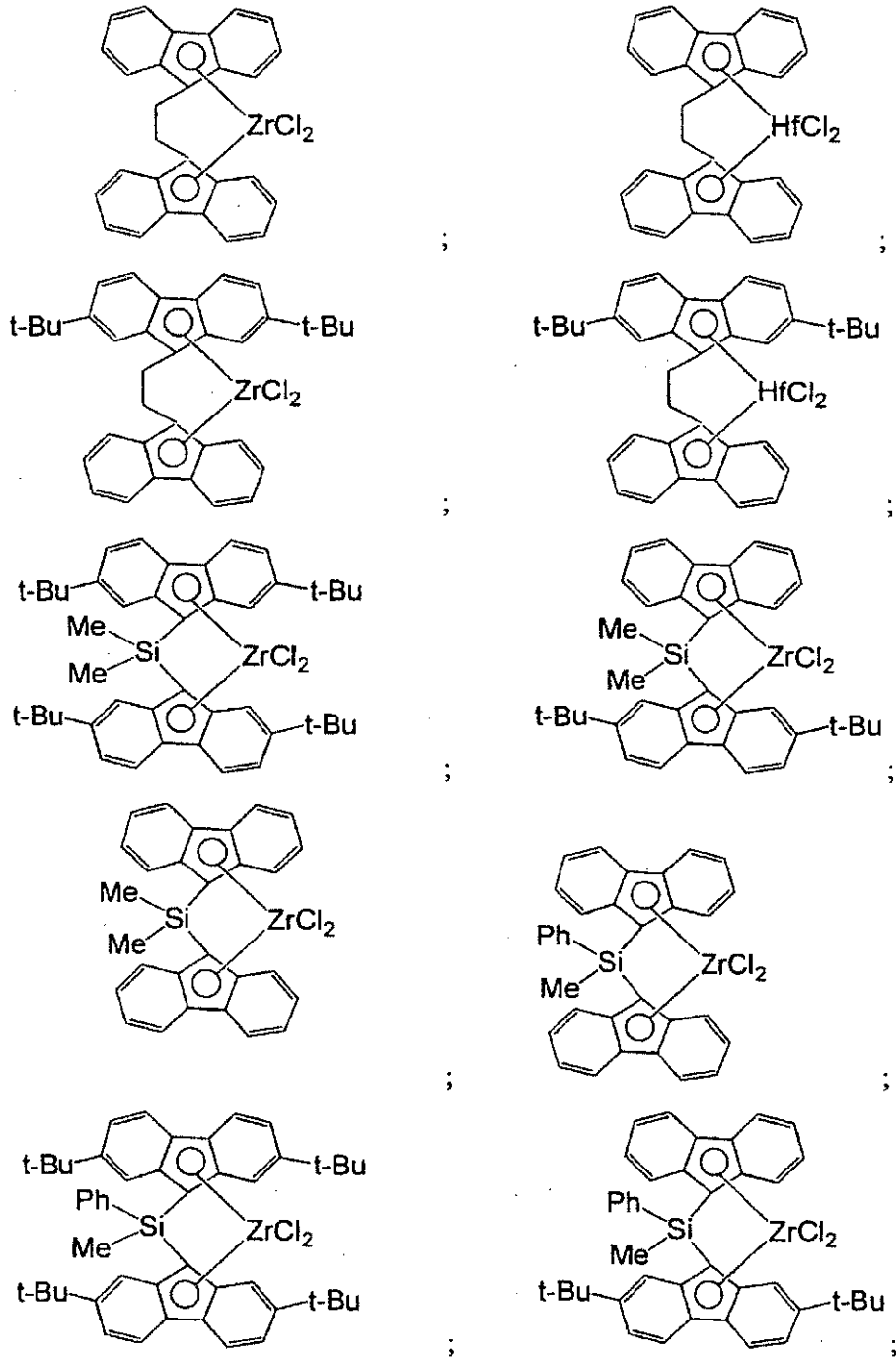
Se contempla que X⁶ y X⁷ pueden ser independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo en la fórmula (D), y R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, y R¹⁷ pueden ser independientemente H o t-butilo. En estos y otros aspectos, E⁴ puede ser ciclopentilo o ciclohexilo; alternativamente, E⁴ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula >E^{4A}R^{12A}R^{13A}, en la que E^{4A} es C o Si, y R^{12A} y R^{13A} son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, toliilo, o bencilo; alternativamente, E⁴ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}, en la que R^{12B}, R^{13B}, R^{12C}, y R^{13C} son independientemente H o metilo; o alternativamente, E⁴ puede ser un grupo puente que tiene la fórmula SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}, en la que R^{12D}, R^{13D}, R^{12E}, y R^{13E} son independientemente H o metilo.

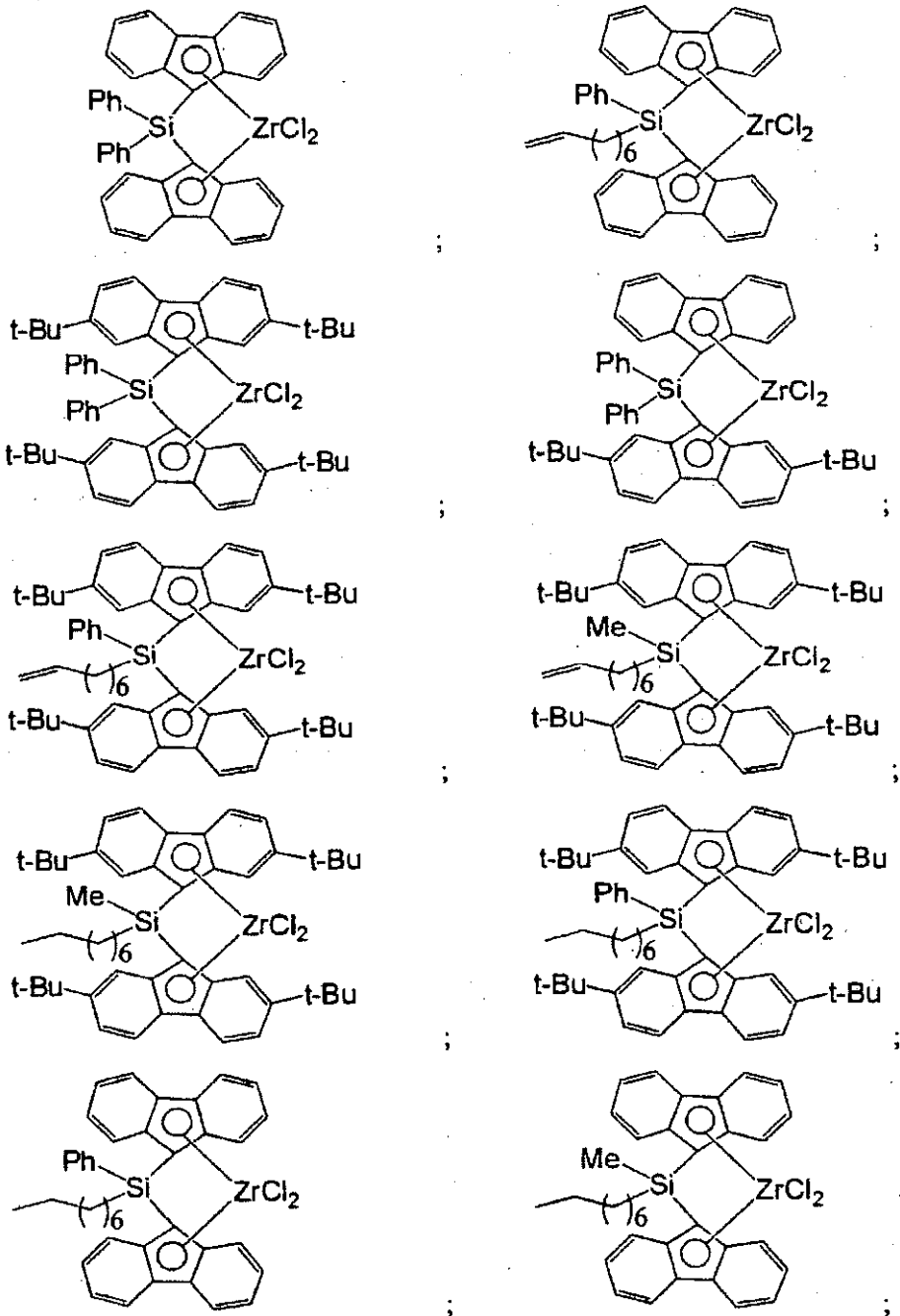
5

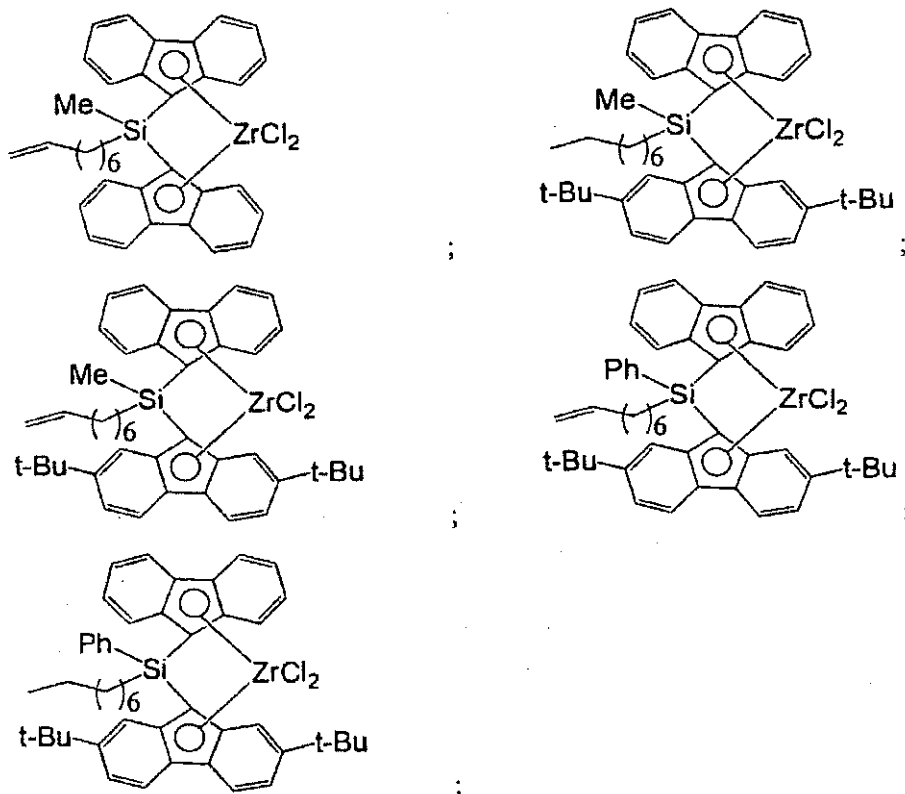
10

Los ejemplos no limitantes de compuestos de ansa-metaloceno que tiene la fórmula (D) que son apropiados para su uso en el componente catalítico I incluyen, pero no están limitados a, los siguientes:



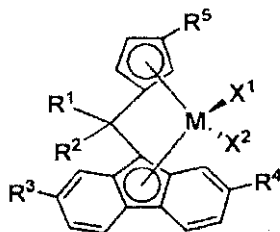






o cualquiera de sus combinaciones.

También se contempla que el componente catalítico I comprende un compuesto de metalloceno puenteado que tiene la fórmula (A):



5

en la que:

M es Zr o Hf;

X¹ y X² son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo;

R¹ y R² son independientemente H o un grupo alquilo, alquenoilo o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono;

10 R³ y R⁴ son independientemente H o un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y

R⁵ es H o un grupo alquilo o alquenoilo que tiene hasta 12 átomos de carbono.

En la fórmula (A), M es Zr o Hf, y X¹ y X² independientemente pueden ser F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo. Por ejemplo, X¹ y X² independientemente son Cl, bencilo, fenilo, o metilo en un aspecto de esta invención. En otro aspecto, X¹ y X² independientemente son bencilo, fenilo, o metilo. También, en otro aspecto, tanto X¹ como X² pueden ser Cl; alternativamente tanto X¹ como X² pueden ser bencilo; alternativamente tanto X¹ como X² pueden ser fenilo; o alternativamente tanto X¹ como X² pueden ser metilo.

15

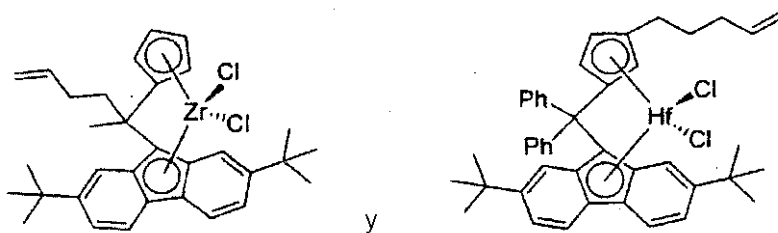
20

Los sustituyentes R¹ y R² en el átomo puente de carbono son independientemente H o un grupo alquilo, alquenoilo, o arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por ejemplo, R¹ y R² pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, bencilo, toliolo o naftilo. Según un aspecto de la presente invención, R¹ y R² son independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, bencilo, o fenilo. En

otro aspecto, R^1 y R^2 son independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenilo. En otro aspecto más, R^1 y R^2 son independientemente fenilo, bencilo, o toliilo. En aún otro aspecto más, R^1 y R^2 son independientemente H, metilo, propenilo, butenilo, pentenilo, fenilo, o bencilo.

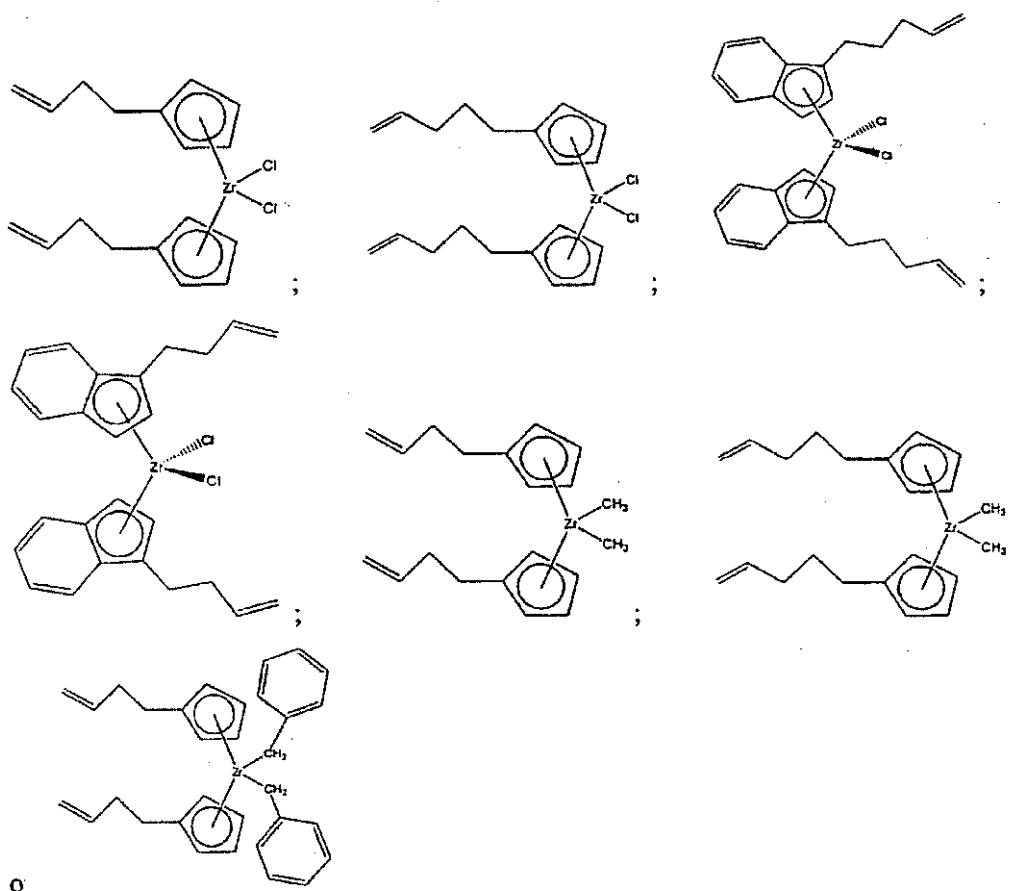
- 5 Los sustituyentes en los grupos ciclopentadienilo y fluorenilo pueden incluir H. En el grupo fluorenilo, R^3 y R^4 son independientemente H o un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. Por consiguiente, R^3 y R^4 pueden ser independientemente H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, o decilo. En algunos aspectos, R^3 y R^4 son independientemente metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, o hexilo, mientras que en otros aspectos, R^3 y R^4 son independientemente H o t-butilo. Por ejemplo, tanto R^3 como R^4 pueden ser H o, alternativamente, tanto R^3 como R^4 pueden ser t-butilo.
- 10 En el grupo ciclopentadienilo, R^5 es H o un grupo alquilo o alquenilo que tiene hasta 12 átomos de carbono. R^5 puede ser, por ejemplo, H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo. A menudo, R^5 es H, metilo, etilo, propilo, butilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenilo. En otros aspectos, R^5 es H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo; o alternativamente, R^5 es etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, o heptenilo.
- 15 En otro aspecto, por lo menos uno de R^1 , R^2 , y R^5 en la fórmula (A) es un grupo alquenilo, tal como, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, o decenilo. Por lo menos uno de R^1 , R^2 , y R^5 puede ser propenilo, butenilo, pentenilo, o hexenilo en algunos aspectos de esta invención.

Los ejemplos no limitantes de compuestos de metaloceno puenteados apropiados que tienen la fórmula (A) incluyen las siguientes estructuras (estos compuestos se abrevian como MET-I-A y MET-I-B, respectivamente, en la FIG. 1):



- 20 Otros compuestos de metaloceno puenteados se pueden emplear en el componente I de las composiciones catalíticas de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no está limitado a los metalocenos puenteados de fórmula (C), fórmula (D), y/o fórmula (A).

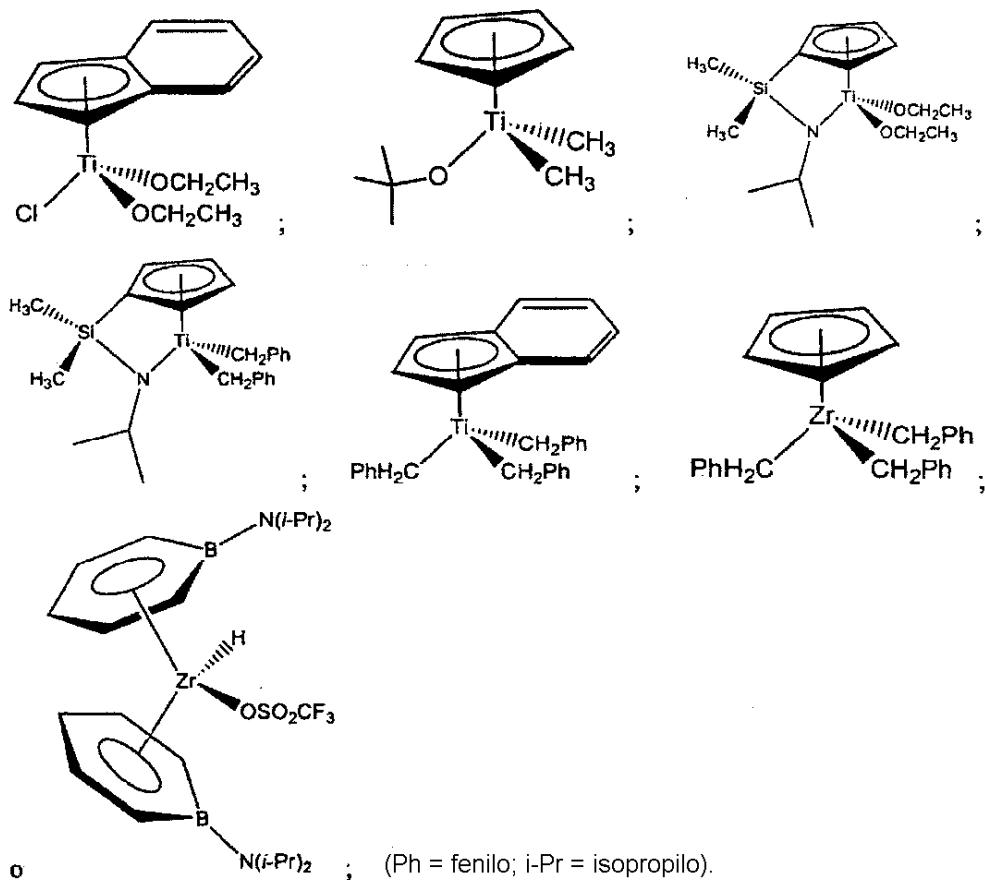
- 25 Del mismo modo, los compuestos de metaloceno no puenteados se pueden usar en el componente catalítico I de la presente invención. Los compuestos no puenteados representativos con sustituyentes alquenilo incluyen, pero no están limitados a:



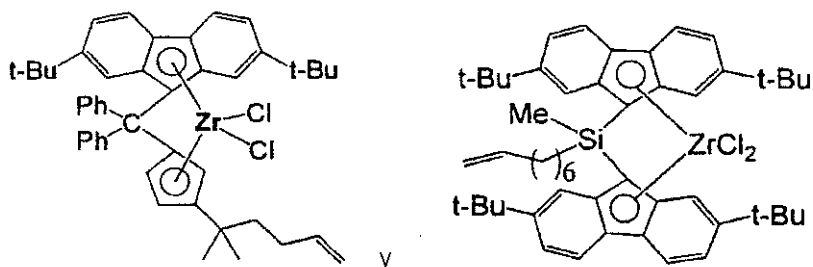
Otros compuestos de metaloceno no puenteados se pueden emplear en el componente I de las composiciones catalíticas de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no está limitado a las especies de metaloceno no puenteadas proporcionadas anteriormente.

5 Los compuestos de metaloceno puenteados y/o no puenteados, y los métodos para producir tales compuestos, que se pueden emplear en algunos aspectos de esta invención se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.498.581, 7.226.886, 7.312.283, 7.456.243, 7.468.452, y 7.517.939.

10 Otros compuestos de metaloceno, que incluyen compuestos medio-sándwich y de ciclopentadienilo, se pueden usar en el componente catalítico I de la presente invención, y tales compuestos incluyen, pero no están limitados a, los siguientes:



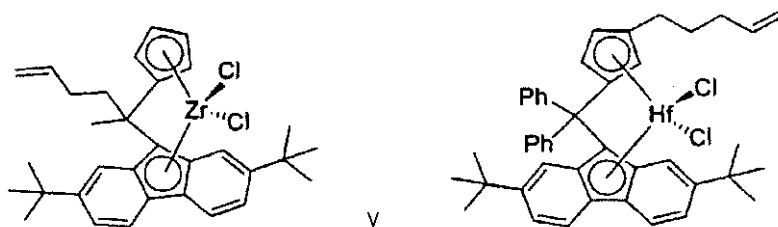
Además, los compuestos de metaloceno dinuclear con un grupo de unión de alquenilo se pueden usar en el componente catalítico I de la presente invención. Tales metalocenos dinucleares se describen, por ejemplo, en las publicaciones de patente de EE.UU. Nos. 2009-0170690 y 2009-0170691, y la solicitud de patente de EE.UU. No. 12/489.630. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto dinuclear formado de un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (C), de un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (D), de dos compuestos sustituidos con alquenilo diferentes que tienen la fórmula (A), de un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (C) y un compuesto sustituido con alquenilo que tiene la fórmula (D). Para propósitos ilustrativos, los compuestos de metaloceno dinuclear se pueden formar de los siguientes compuestos de metaloceno representativos que tienen fórmula (C) y fórmula (D), respectivamente:



El compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (C) tiene un sustituyente alquenilo en el grupo ciclopentadienilo y se puede usar para formar un compuesto dinuclear como se describe en la Publicación de Patente de EE.UU. No. 2009/0170691. El compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (D) tiene un sustituyente alquenilo en el átomo puente de silicio y se puede usar para formar un compuesto dinuclear como se describe en la Publicación de Patente de EE.UU. No. 2009/0170690. Adicionalmente, cualquiera de los dos compuestos de metaloceno con sustituyentes alquenilo que tienen la fórmula (C) y fórmula (D), respectivamente, se pueden usar juntos para formar un compuesto heterodinuclear como se describe en la Solicitud de Patente de EE.UU. No. 12/489.630.

Según un aspecto de la invención, el componente catalítico I puede comprender un metaloceno puenteado; Alternativamente, un metaloceno no puenteado; o alternativamente, un metaloceno dinuclear. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno que contiene un resto alquenilo. Por

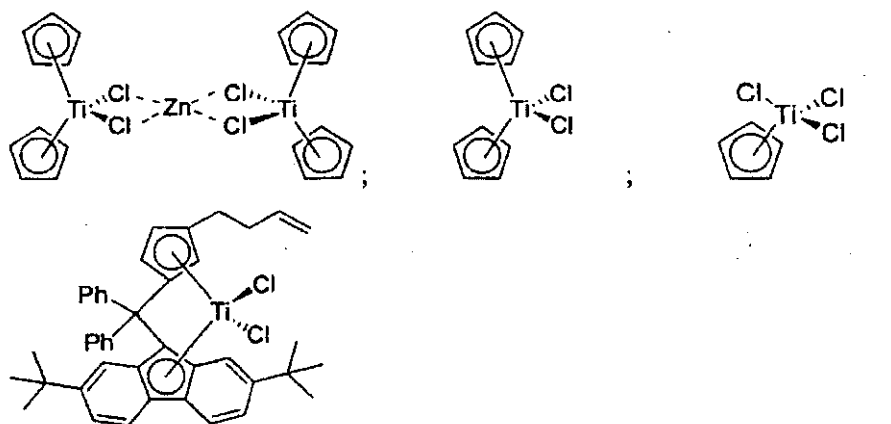
ejemplo, un metalloceno puenteado o no puenteado puede contener un sustituyente alquenilo en un grupo ciclopentadienilo, indenilo, y/o fluorenilo. Alternativamente, o además, un metalloceno puenteado puede contener un sustituyente alquenilo en el grupo puente (o en el átomo puente). Los ejemplos no limitantes de tales compuestos de metalloceno puenteados que tienen un sustituyente alquenilo incluyen las siguientes estructuras (estos compuestos se abrevian como MET-I-A y MET-I-B, respectivamente, en la FIG. 1; Ph = fenilo.):



Según un aspecto de la invención, el componente catalítico I puede comprender un metalloceno basado en Ti; alternativamente, un metalloceno basado en Zr; o alternativamente, un metalloceno basado en Hf. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (C). En otro aspecto más, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (D). En aún otro aspecto más, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (A). Además, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metalloceno que tiene la fórmula (C) o fórmula (D), en el que el compuesto de metalloceno contiene por lo menos un resto alquenilo.

Componente catalítico II

Una composición catalítica de la presente invención comprende el componente catalítico II, que puede comprender uno o más catalizadores de eliminación de hidrógeno. Estos catalizadores de eliminación de hidrógeno comprenden Ti e incluyen los siguientes compuestos:



Estos compuestos de metalloceno se ilustran en la FIG. 1 y se proporcionan con las abreviaturas MET-II-E a MET-II-H, respectivamente. Estos compuestos se pueden producir usando cualquier método apropiado, que incluye los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 7.199.073, 7.226.886, y 7.517.939. Por ejemplo, el MET-II-E se puede producir vía una reducción con cinc de MET-II-F.

Según la presente invención, el componente catalítico II puede comprender MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H o cualquiera de sus combinaciones. Según un aspecto de la presente invención, el componente catalítico II comprende MET-II-E; alternativamente comprende MET-II-F; alternativamente comprende MET-II-G; alternativamente comprende MET-II-H.

El catalizador de eliminación de hidrógeno del componente catalítico II puede producir un material diferente del que produce el componente catalítico I durante el procedimiento de polimerización. Por ejemplo, en una polimerización de etileno, el catalizador de eliminación de hidrógeno puede producir etano, y/o el catalizador de eliminación de hidrógeno puede producir alcanos de C₄, C₆, C₈, etc., y/o el catalizador de eliminación de hidrógeno puede producir oligómeros de bajo peso molecular (por ejemplo, de más bajo peso molecular que los producidos por el componente catalítico I).

Activador-soporte

La presente invención incluye varias composiciones catalíticas que contienen un activador, que puede ser un

activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato sin estratificar, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato sin estratificar, o cualquiera de sus combinaciones.

Generalmente, los óxidos sólidos químicamente tratados exhiben acidez mejorada en comparación con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente-también funciona como un activador catalítico en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en su conjunto, en comparación con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro o organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se desea estar vinculado a la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, o bien el activador-soporte exhibe acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el activador-soporte tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido químicamente tratados y no tratados es mediante la comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

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

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poro mayor de 0,1 cm³/g. Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de 0,5 cm³/g. Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de 1,0 cm³/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene una superficie específica de 100 a 1.000 m²/g. En otro aspecto más, el óxido sólido tiene una superficie específica de 200 a 800 m²/g. En otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tiene una superficie específica de 250 a 600 m²/g.

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

Los ejemplos apropiados de materiales o compuestos de óxido sólido que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no están limitados a, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, incluyendo sus óxidos mixtos y sus combinaciones. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, sus óxidos mixtos, o cualquiera de sus combinaciones.

El óxido sólido de esta invención incluye materiales de óxido tales como alúmina, sus compuestos de "óxido mixto" tales como sílice-alúmina, y sus combinaciones y mezclas. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice y titania-circonia. El óxido sólido de esta invención también incluye materiales de óxido tales como alúmina revestida con sílice, como se describe en la Publicación de Patente de EE.UU. No. 2010-0076167.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido tras el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con por lo menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente invención, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro

compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero no están limitados a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, que incluyen sus mezclas y combinaciones. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones también se pueden emplear en la presente invención. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y similares, o cualquiera de sus combinaciones, en algunos aspectos de esta invención. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, o cualquiera de sus combinaciones.

De este modo, por ejemplo, el activador-soporte (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones catalíticas de la presente invención puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o sus combinaciones. En algunos aspectos, el activador-soporte comprende alúmina fluorada; alternativamente, comprende alúmina clorada; alternativamente, comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina fluorada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-circonia fluorada; alternativamente, comprende sílice-circonia clorada; o alternativamente, comprende alúmina revestida de sílice fluorada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal se puede seleccionar de cualquier catión que permite que la sal revierta o se descomponga de nuevo en el ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la conveniencia de la sal particular para servir como fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no están limitados a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de pares de iones entre catión y anión, las propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes apropiados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no están limitados a, amonio, trialkilamonio, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, y H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$.

Adicionalmente, las combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, se pueden usar para ajustar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material óxido simultánea o individualmente, y en cualquier orden que da la deseada acidez del óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos fuente de anión aceptor de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

De este modo, un ejemplo de tal procedimiento por el que se prepara un óxido sólido químicamente tratado es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos se pone en contacto con un compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla, esta primera mezcla se calienta y a continuación se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se calienta a continuación para formar un óxido sólido tratado. En tal procedimiento, el primer y segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones puede ser el mismo o diferente compuesto.

Según otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un material óxido inorgánico sólido, un material óxido mixto, o una combinación de materiales óxidos inorgánicos, que está químicamente tratado con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente tratado con una fuente de metal, que incluye sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio o sus combinaciones. Los ejemplos de óxidos sólidos químicamente tratados que contienen un metal o ion metálico incluyen, pero no están limitados a, alúmina impregnada con cinc clorada, alúmina impregnada con titanio fluorada, alúmina impregnada con cinc fluorada, sílice-alúmina impregnada con cinc clorada, sílice-alúmina impregnada con cinc fluorada, alúmina impregnada con cinc sulfatada, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina revestida de sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida de sílice tratada con cinc y a continuación fluorada, o cualquiera de sus combinaciones.

Se puede usar cualquier método de impregnación del material óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no está limitado a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade o impregna en el óxido sólido en forma de disolución, y subsecuentemente se convierte en el metal soportado al calcinar. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender adicionalmente un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, se usa a menudo cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar la actividad catalítica mejorada a un bajo coste.

El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto sólido, anión aceptor de electrones, e ion metálico se calcina típicamente. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

Se usan varios procedimientos para formar el óxido sólido químicamente tratado útil en la presente invención. El óxido sólido químicamente tratado puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de aniones aceptores de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de poner en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina, ya sea durante o después de que el óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede estar calcinado o sin calcinar. Se han publicado varios procedimientos para preparar activadores-soportes de óxido sólido que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, tales métodos se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274, y 6.750.302.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido, opcionalmente, se trata químicamente con un ion metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido químicamente tratado que contiene metal o impregnado de metal. Según otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

El método por el cual se pone en contacto el óxido con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no está limitado a, gelificación, co-gelificación, e impregnación de un compuesto en otro. De este modo, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión aceptor de electrones, y el ion de metal opcional, se calcina.

El activador-soporte de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) de este modo se puede producir por un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto un óxido sólido (o óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se produce mediante un procedimiento que comprende:

- 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una primera mezcla;
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de aniones aceptores de electrones para formar una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

Según otro aspecto más de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente se produce o se forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en el que el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante, o después de poner en contacto la fuente de anión aceptor de electrones, y en el que hay una ausencia sustancial de aluminosanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se lleva a cabo en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de 200°C a 900°C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. La calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de 300°C a 800°C, o alternativamente, a una temperatura de 400°C a 700°C. La calcinación se puede llevar a cabo durante 30 minutos a 50 horas, o durante 1 hora a 15 horas. De este modo, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante 1 a 10 horas a una temperatura de 350°C a 550°C. Cualquier atmósfera ambiente apropiada se puede emplear durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente se trata con un ion metálico, y a continuación se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominada "agente de sulfatación"), una fuente de ion

cloruro (denominada "agente de cloración"), una fuente de ion fluoruro (denominada "agente de fluoración"), o una de sus combinaciones, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Los activadores-soportes ácidos útiles incluyen, pero no están limitados a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida de sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla pilarizada, tal como una montmorillonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro, o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos activadores-soportes opcionalmente se puede tratar con un ion metálico.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. El ion fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente apropiado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no está limitado a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes de fluoración apropiados incluyen, pero no están limitados a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido amoniohexafluorotitanico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , sus análogos, y sus combinaciones. También se pueden emplear ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, se puede usar bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como el agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de fluoración capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descritos previamente, se pueden usar agentes de fluoración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no están limitados a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y sus combinaciones. Las temperaturas de calcinación generalmente deben ser suficientemente altas para descomponer el compuesto y desprender fluoruro. Se puede usar también fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F_2) mismo con el óxido sólido si se flaura mientras se calcina. También se puede emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4). Un método conveniente de poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente de gas usado para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

Similarmente, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido clorado en la forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. El ion cloruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente apropiado. El óxido sólido se puede tratar con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como fuente de cloruro y de ponerse en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , incluyendo sus mezclas. Se pueden usar agentes de cloración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles incluyen, pero no están limitados a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquiera de sus combinaciones. Se pueden usar también cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente de gas usado para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido generalmente es de 1 a 50% en peso, en la que el porcentaje en peso está basado en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de calcinar. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de 1 a 25% en peso, y según otro aspecto de esta invención, de 2 a 20% en peso. Según otro aspecto más de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de calcinar el óxido sólido es de 4 a 10% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado se puede secar por cualquier método apropiado que incluye, pero no está limitado a, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, aunque es posible también iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene un volumen de poros mayor de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Según un aspecto de la presente invención, el volumen de poros es mayor de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, y según otro aspecto de la presente invención, mayor de $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Adicionalmente, la sílice-alúmina generalmente tiene una superficie específica mayor de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Según otro aspecto de esta invención, la superficie específica es mayor de $250 \text{ m}^2/\text{g}$. También, en otro aspecto, la superficie específica es mayor de $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

La sílice-alúmina utilizada en la presente invención típicamente tiene un contenido de alúmina de 5 a 95% en peso.

Según un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de 5 a 50%, o de 8% a 30%, en peso de alúmina. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con alto contenido de alúmina, en el que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina típicamente varía de 60% a 90%, o de 65% a 80%, en peso de alúmina. Según otro aspecto más de esta invención, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ion metálico tal que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por un procedimiento en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en la que se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Los disolventes orgánicos apropiados incluyen, pero no están limitados a, alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de 0,5 a 100 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de 1 a 50 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido, y según otro aspecto más de esta invención, de 5 a 30 partes en peso de ion sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por cualquier método apropiado, que incluye, pero no está limitado a, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte utilizado en la preparación de las composiciones catalíticas de esta invención comprende un activador-soporte de intercambio iónico, que incluye pero no está limitado a compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, ya sea con estructura estratificada o no estratificada, y sus combinaciones. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicatos estratificados de iones intercambiables tales como arcillas pilarizadas se usan como activadores-soportes. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de iones intercambiables, opcionalmente se puede tratar con por lo menos un anión aceptor de electrones tal como los descritos aquí, aunque típicamente el activador-soporte de iones intercambiables no se trata con un anión aceptor de electrones.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte de esta invención comprende minerales de arcilla que tiene cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los activadores-soportes de mineral de arcilla típicos incluyen, pero no están limitados a, aluminosilicatos laminares de iones intercambiables tales como arcillas pilarizadas. Aunque se usa el término "soporte", no quiere decir que se interprete como un componente inerte de la composición catalítica, sino más bien se debe considerar una parte activa de la composición catalítica, debido a su íntima asociación con el componente de metaloceno.

Según otro aspecto de la presente invención, los materiales de arcilla de esta invención incluyen materiales, ya sea en su estado natural o que han sido tratados con diversos iones por humectación, intercambio iónico, o pilarización. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta invención comprende arcillas que se han intercambiado iónicamente con cationes grandes, que incluyen cationes polinucleares de complejo de metal altamente cargado. Sin embargo, los activadores-soportes de materiales de arcilla de esta invención también incluyen arcillas que han intercambiado iones con sales simples, que incluyen, pero no están limitadas a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III), y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrato.

Según otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte comprende una arcilla pilarizada. La expresión "arcilla pilarizada" se usa para referirse a materiales de arcilla que han intercambiado iones con grandes cationes complejos de metal altamente cargado, típicamente polinucleares. Los ejemplos de tales iones incluyen, pero no están limitados a, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros grandes iones. De este modo, el término pilarizar se refiere a una simple reacción de intercambio en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con grandes iones, altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan a continuación dentro de las capas intermedias de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, soportando efectivamente las capas de arcilla como estructuras del tipo de columna. De este modo, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura reticular expandida se mantiene y se mejora la porosidad. Los poros resultantes pueden variar de forma y tamaño como función del material de pilarización y del material de arcilla matriz usado. Los ejemplos de pilarización y de arcillas pilarizadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J. M. Thomas, *Intercalation Chemistry* (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente de EE.UU. No. 4.452.910; Patente de EE.UU. No. 5.376.611; y Patente de EE.UU. No. 4.060.480.

El procedimiento de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de

expandirse. Se puede usar cualquier arcilla pilarizada que puede mejorar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente invención. Por lo tanto, los minerales de arcilla apropiados para la pilarización incluyen, pero no están limitados a, alofanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y sus derivados tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritos; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas que incluyen pero no están limitadas a, atapulgitas, sepiolitas y paligorskitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquiera de sus combinaciones. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de bentonita es montmorillonita.

La arcilla pilarizada se puede pretratar si se desea. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pretrata por secado a 300°C en una atmósfera inerte, típicamente de nitrógeno seco, durante alrededor de 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque se describe aquí un tratamiento ejemplar, se debe entender que el precalentamiento se puede llevar a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales están incluidas en esta invención.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente invención se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no están limitados a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no están limitados a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonía, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía coprecipitada, sus mezclas, o cualquiera de sus combinaciones.

Según otro aspecto de la presente invención, uno o más de los compuestos de metalloceno y/o catalizadores de eliminación de hidrógeno se puede poner en contacto previo con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte. Una vez que la mezcla precontactada del compuesto de metalloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno, monómero de olefina, y compuesto organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, la composición que comprende adicionalmente el activador-soporte se denomina mezcla "postcontactada". Se puede permitir que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el procedimiento de polimerización.

Según otro aspecto más de la presente invención, uno o más de los compuestos de metalloceno y/o catalizadores de eliminación de hidrógeno se puede poner en contacto previo con un monómero de olefina y un activador-soporte durante un primer período de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el compuesto de organoaluminio. Una vez que la mezcla precontactada del compuesto de metalloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno, monómero de olefina, y activador-soporte se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio, la composición que comprende adicionalmente organoaluminio se denomina una mezcla "postcontactada". Se puede permitir que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo antes de ser introducida en el reactor de polimerización.

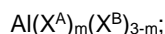
35 **Compuestos de organoaluminio**

En algunos aspectos, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos de organoaluminio. Tales compuestos pueden incluir, pero no están limitados a, compuestos que tienen la fórmula:



en la que R^C es un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R^C puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que se pueden usar en composiciones catalíticas descritas aquí pueden incluir, pero no están limitadas a, compuestos que tienen la fórmula:



en la que X^A es un hidrocarbilo; X^B es un alcóxido o un arilóxido, un haluro, o un hidruro; y m es de 1 a 3, inclusive. Hidrocarbilo se usa aquí para especificar un grupo radical hidrocarbonado e incluye, pero no está limitado a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, e incluye todos sus derivados substituidos, sin substituir, ramificados, lineales, y/o substituidos con heteroátomo.

En un aspecto, X^A es un hidrocarbilo que tiene de 1 a alrededor de 18 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención X^A es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, X^A puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, o hexilo, en otro aspecto más de la presente invención.

Según un aspecto de la presente invención, X^B es un alcóxido o un arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un haluro, o un hidruro. En otro aspecto de la presente invención X^B se selecciona independientemente de flúor y cloro. También, en otro aspecto, X^B es cloro.

En la fórmula, $\text{Al}(\text{X}^{\text{A}})_m(\text{X}^{\text{B}})_{3-m}$, m es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente, m es 3. El valor de m no está restringido a un número entero; esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos clúster de organoaluminio.

5 Los ejemplos de compuestos de organoaluminio apropiados para uso según la presente invención incluyen, pero no están limitados a, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, y sus combinaciones. Los ejemplos específicos no limitantes de compuestos de organoaluminio apropiados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o sus combinaciones. En algunos aspectos, el compuesto de organoaluminio comprende TMA, TEA, TNPA, TNBA, 10 TIBA, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, o una de sus combinaciones; alternativamente comprende TMA; alternativamente, comprende TEA; alternativamente comprende TNPA; alternativamente comprende TNBA; alternativamente comprende TIBA; alternativamente comprende tri-n-hexilaluminio; o alternativamente, comprende tri-n-octilaluminio.

15 La presente invención contempla un método de poner en contacto previo un compuesto de metalloceno y/o un catalizador de eliminación de hidrógeno con un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte para formar una composición catalítica. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, se añade una porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla 20 precontactada se pone en contacto con el activador-soporte de óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto de organoaluminio se puede usar para preparar la composición catalítica en la etapa de precontacto o de postcontacto. Alternativamente, todos los componentes catalíticos se ponen en contacto en una sola etapa.

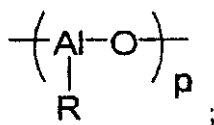
25 Adicionalmente, se puede usar más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de precontacto o de postcontacto. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas aquí incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usado tanto en las mezclas tanto de precontacto como de postcontacto, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se describen independientemente de si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

Compuestos de aluminoxano

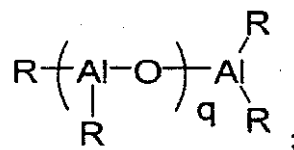
30 La presente invención proporciona adicionalmente una composición catalítica que puede comprender un compuesto de aluminoxano. Tal como se usa aquí, el término "aluminoxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas, o especies discretas de aluminoxano, independientemente de cómo se preparan, forman o si no se proporcionan tales aluminoxanos. Por ejemplo, se puede preparar una composición catalítica que comprende un compuesto de aluminoxano en la que se proporciona aluminoxano en forma de poli(óxido de hidrocarbiloaluminio), o en la que se 35 proporciona aluminoxano en forma de la combinación de un compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminoxanos se denominan también poli(óxidos de hidrocarbiloaluminio) o organoaluminoxanos.

40 Los otros componentes catalíticos típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un disolvente compuesto de hidrocarburo saturado, aunque se puede usar cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactantes, intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera se recoge por cualquier método apropiado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición catalítica se introduce en el reactor de polimerización sin ser aislada.

45 El compuesto de aluminoxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligómero que comprende estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras de jaula, o mezclas de las tres. Los compuestos de aluminoxano cíclico que tiene la fórmula:



en la que R en esta fórmula es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y p es un número entero de 3 a 20, están incluidos en esta invención. El resto AIRO mostrado aquí también constituye la unidad que se repite en un aluminoxano lineal. De este modo, aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



en la que R en esta fórmula es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y q es un número entero de 1 a 50, también están incluidos en esta invención.

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

De este modo, los aluminóxanos que se pueden emplear en las composiciones catalíticas de la presente invención están representados generalmente por fórmulas tales como $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_p$, $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_q \text{AlR}_2$ y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo de C_1 - C_6 lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminóxano que se pueden usar según la presente invención incluyen, pero no están limitados a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, y cualquiera de sus combinaciones. El metilaluminóxano, etilaluminóxano, e iso-butilaluminóxano se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se denominan poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminóxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como el descrito en la Patente de EE.UU. No. 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminóxano $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_p$, y $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_q \text{AlR}_2$, respectivamente. En algunos aspectos, p y q son, por lo menos, 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, almacena y usa el organoaluminóxano, el valor de p y q puede variar dentro de una sola muestra de aluminóxano, y tales combinaciones de organoaluminóxanos se contemplan aquí.

En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminóxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminóxano (o aluminóxanos) a los moles totales de compuesto(s) de metaloceno en la composición está generalmente entre 1:10 y 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 5:1 a 15.000:1. Opcionalmente, se puede añadir aluminóxano a una zona de polimerización en intervalos de 0,01 mg/l a 1.000 mg/l, de 0,1 mg/l a 100 mg/l, o de 1 mg/l a 50 mg/l.

Se pueden preparar organoaluminóxanos por diversos procedimientos. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminóxano se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.242.099 y 4.808.561. Por ejemplo, el agua en un disolvente orgánico inerte se puede hacer reaccionar con un compuesto de alquilaluminio, tal como $(\text{R}^c)_3\text{Al}$, para formar el compuesto de organoaluminóxano deseado. Aunque no se desea estar vinculado por esta afirmación, se cree que este método sintético puede dar una mezcla de especies de aluminóxano $\text{R}-\text{Al}-\text{O}$ tanto lineales como cíclicas, ambas están incluidas en esta invención. Alternativamente, se preparan organoaluminóxanos haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como $(\text{R}^c)_3\text{Al}$, con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

Compuestos de organoboro/organo borato

Según otro aspecto de la presente invención, la composición catalítica puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. Tales compuestos incluyen compuestos neutros de boro, sales de borato, o sus combinaciones. Por ejemplo, se contemplan los compuestos de fluoroorganoboro y fluoroorganoborato.

Cualquier compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato se puede utilizar con la presente invención. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, boratos de arilo fluorados tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, o sus mezclas. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que se pueden usar como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, o sus mezclas. Aunque no se desea estar vinculado a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro, y compuestos relacionados, se cree que forman aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos o de metaloceno, como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.983. Los solicitantes también contemplan el uso de compuestos de diboro o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se

describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 14756-14768.

Generalmente, se puede usar cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) de organoboro u organoborato a los moles totales de compuestos de metaloceno en la composición catalítica está en un intervalo de 0,1:1 a 15:1. Típicamente, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato usado es de 0,5 moles a 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuestos de metaloceno (componente catalítico I, componente catalítico II, y cualquier otro compuesto(s) de metaloceno). Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o fluoroorganoborato es de 0,8 moles a 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuestos de metaloceno.

10 **Compuestos iónicos ionizantes**

La presente invención proporciona adicionalmente una composición catalítica que puede comprender un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar como un co-catalizador para mejorar la actividad de la composición catalítica. Aunque no se desea estar vinculado a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos, o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, aunque no se desea estar vinculado a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante extrayendo parcial o completamente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no alcadienilo, del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador o co-catalizador, independientemente de si ioniza el metaloceno, abstrae un ligando de una manera como para formar un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente se coordina a un ligando, o activa el metaloceno por algún otro mecanismo.

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

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no están limitados a, los siguientes compuestos: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(p-tolil)borato de tropilio, tetrakis(m-tolil)borato de tropilio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetrakis(p-tolil)borato de litio, tetrakis(m-tolil)borato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetrakis(p-tolil)borato de sodio, tetrakis(m-tolil)borato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetrakis(p-tolil)borato de potasio, tetrakis(m-tolil)borato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potasio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, o sus combinaciones. Los compuestos iónicos ionizantes útiles en esta invención no están limitados a estos; otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.576.259 y 5.807.938.

Monómeros de olefina

Los reactantes insaturados que se pueden emplear con composiciones catalíticas y procedimientos de polimerización de esta invención típicamente incluyen compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen por lo menos un doble enlace olefínico. Esta invención incluye los procedimientos de homopolimerización que usan una sola olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., que usan un monómero de olefina con por lo menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc. de etileno resultantes contienen generalmente una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en

moles), aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno a menudo tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

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

Cuando se desea un copolímero (o, alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con por lo menos un comonómero. Según un aspecto de esta invención, el monómero de olefina en el procedimiento de polimerización comprende etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina apropiados incluyen, pero no están limitados a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y similares, o sus combinaciones. Según un aspecto de la presente invención, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquiera de sus combinaciones.

Generalmente, la cantidad de comonómero introducido en una zona del reactor para producir el copolímero es de 0,01 a 50 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,01 a 40 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,1 a 35 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. También, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de 0,5 a 20 por ciento en peso de comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero.

No deseando estar vinculados a esta teoría, cuando se usan como reactantes olefinas ramificadas, substituidas o funcionalizadas, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o retardar el proceso de polimerización. De este modo, las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina retiradas algo del doble enlace carbono-carbono no se esperaría que obstaculizaran la reacción de la misma forma que los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. Según un aspecto de la presente invención, por lo menos un monómero/reactante es etileno, por lo que las polimerizaciones son o bien una homopolimerización que implica solo etileno, o copolimerizaciones con una diferente olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, substituida o no substituida. Además, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden usar en la polimerización de compuestos de diolefina que incluyen, pero no están limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

40 **Composición catalítica**

Las composiciones catalíticas de la presente invención comprenden componente catalítico I, componente catalítico II, y por lo menos un activador-soporte, y por lo menos un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el activador-soporte puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o sus combinaciones. Adicionalmente, el compuesto de organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o sus combinaciones.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en el que esta composición catalítica está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene actividad catalítica, que se va a discutir a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en el que no están presentes otros materiales en la composición catalítica que aumentarían/disminuirían la actividad de la composición catalítica en más de 10% de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

Sin embargo, en otros aspectos de esta invención, se pueden emplear estos materiales. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, puede comprender además un co-catalizador opcional. Los cocatalizadores apropiados en este aspecto incluyen, pero no están limitados a, compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, o cualquiera de sus combinaciones. Más de un co-catalizador puede estar presente en la composición catalítica.

En un aspecto particular contemplado aquí, la composición catalítica es una composición catalítica dual que comprende un activador (uno o más de un activador-soporte, aluminóxano, etc.), un compuesto de organoaluminio (uno o más de uno), sólo un compuesto de metaloceno del componente catalítico I, y sólo un catalizador de eliminación de hidrógeno del componente catalítico II. Por ejemplo, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte; un compuesto de organoaluminio; sólo un compuesto de metaloceno con puente que tiene un resto alqueniilo; y sólo un catalizador de eliminación de hidrógeno seleccionado de MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H; alternativamente, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte; un compuesto de organoaluminio; sólo un compuesto de metaloceno sin puentear que tiene un resto alqueniilo; y sólo un catalizador de eliminación de hidrógeno seleccionado de MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H; alternativamente, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte; un compuesto de organoaluminio; sólo un compuesto de metaloceno dinuclear que tiene un grupo conector alqueniilo; y sólo un catalizador de eliminación de hidrógeno seleccionado de MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H; alternativamente, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte; un compuesto de organoaluminio; sólo un compuesto que tiene la fórmula (C); y sólo un catalizador de eliminación de hidrógeno seleccionado de MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H; alternativamente, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte; un compuesto de organoaluminio; sólo un compuesto que tiene la fórmula (D); y sólo un catalizador de eliminación de hidrógeno seleccionado de MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H; o alternativamente, la composición catalítica puede comprender un activador-soporte; un compuesto de organoaluminio; sólo un compuesto que tiene la fórmula (A); y sólo un catalizador de eliminación de hidrógeno seleccionado de MET-II-E, MET-II-F, MET-II-G, MET-II-H. En estos aspectos, sólo dos componentes catalíticos están presentes en la composición catalítica, es decir, un compuesto de metaloceno del componente catalítico I y un catalizador de eliminación de hidrógeno del componente catalítico II. También se contempla que una composición catalítica de metaloceno dual puede contener cantidades menores de un(unos) compuesto(s) adicional(es) de metaloceno y/o catalizador(es) de eliminación de hidrógeno, pero esto no es un requisito, y generalmente la composición catalítica dual puede consistir esencialmente en los antes mencionados dos componentes, y en ausencia sustancial de cualquier material catalítico adicional, en el que cualquier material catalítico adicional no aumentaría/disminuiría la actividad de la composición catalítica en más del 10% de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de los materiales adicionales.

Los métodos de preparación de estas composiciones catalíticas comprenden, por ejemplo, poner en contacto los componentes catalíticos respectivos en cualquier orden o secuencia.

El compuesto de metaloceno del componente catalítico I, el catalizador de eliminación de hidrógeno del componente catalítico II, o ambos, se pueden poner en contacto previo con un monómero olefínico si se desea, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto de metaloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno, el monómero olefínico, y el compuesto de organoaluminio normalmente oscila entre un periodo de tiempo de 1 minuto a 24 horas, por ejemplo, de 0,05 horas a 1 hora. También se emplean tiempos de precontacto de 10 minutos a 30 minutos. Alternativamente, el procedimiento de precontacto se lleva a cabo en múltiples etapas, en lugar de una sola etapa, en las que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una un conjunto diferente de componentes catalíticos. Por ejemplo, por lo menos dos componentes catalíticos se ponen en contacto formando una primera mezcla, seguido de poner en contacto la primera mezcla con por lo menos otro componente catalítico formando una segunda mezcla.

Las etapas de precontacto múltiples se pueden llevar a cabo en un solo recipiente o en múltiples recipientes. Además, las etapas múltiples de precontacto se pueden llevar a cabo en serie (secuencialmente), en paralelo, o una de sus combinaciones. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes catalíticos se puede formar en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalítico adicional se puede formar en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que típicamente se coloca aguas abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más de los componentes catalíticos se puede dividir y utilizar en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente catalítico se alimenta a un primer recipiente de precontacto para precontacto con por lo menos otro componente catalítico, mientras que el resto de ese mismo componente catalítico se alimenta a un segundo recipiente de precontacto para precontacto con por lo menos otro componente catalítico, o se alimenta directamente al reactor, o una de sus combinaciones. El precontacto se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como depósitos, depósitos de mezcla agitados, varios dispositivos de mezcla estáticos, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o combinaciones de estos aparatos.

En otro aspecto de esta invención, se ponen en contacto los distintos componentes catalíticos (por ejemplo,

metaloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno, activador-soporte, co-catalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) en el reactor de polimerización simultáneamente mientras avanza la reacción de polimerización. Alternativamente, cualquiera de dos o más de estos componentes catalíticos se puede poner en contacto previo en un recipiente antes de entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser continua, en la que el producto precontactado se alimenta continuamente al reactor, o puede ser un procedimiento por etapas o discontinuo en el que se añade un lote de producto precontactado para preparar una composición catalítica. Esta etapa de precontacto se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que puede variar de unos pocos segundos a tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo dura generalmente de 1 segundo a 1 hora. En otro aspecto, la etapa de precontacto continuo dura desde 10 segundos a 45 minutos, o de 1 minuto a 30 minutos.

Una vez que la mezcla precontactada del compuesto de metaloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno, monómero de olefina, y co-catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el activador-soporte, esta composición (con la adición del activador-soporte) se denomina la "mezcla postcontactada." La mezcla postcontactada opcionalmente permanece en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y el activador-soporte generalmente varían desde 1 minuto hasta 24 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de postcontacto está en un intervalo de 0,05 horas a 1 hora. La etapa de precontacto, la etapa de postcontacto, o ambas, pueden incrementar la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin precontacto o postcontacto. Sin embargo, no se requiere ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto.

La mezcla postcontactada se puede calentar a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o la interacción de la mezcla precontactada y el activador-soporte, de tal manera que una porción de los componentes de la mezcla precontactada se inmoviliza, adsorbe, o deposita sobre él. Cuando se emplea calentamiento, la mezcla postcontactada generalmente se calienta a una temperatura de entre (-17,7°C (0°F) y 65,5°C (150°F), o de 4,4°C (40°F) a 35°C (95°F).

Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles de compuesto (o compuestos) de metaloceno en el componente catalítico I a los moles de compuesto de organoaluminio en una composición catalítica generalmente se encuentra en un intervalo de 1:1 a 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de 1:1 a 1:1.000. También, en otro aspecto, la relación molar de los moles de compuesto de metaloceno a los moles de compuesto de organoaluminio está en un intervalo de 1:1 a 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de moles totales de compuesto (o compuestos) de metaloceno a la cantidad total de compuesto (o compuestos) de organoaluminio, tanto en la mezcla precontactada como la mezcla postcontactada combinada, si se emplean etapas de precontacto y/o postcontacto.

Cuando se usa una etapa de precontacto, la relación molar de los moles totales de monómero de olefina a los moles totales de metaloceno(s) del componente I en la mezcla precontactada está típicamente en un intervalo de 1:10 a 100.000:1. Los moles totales de cada componente se usan en esta relación para dar cuenta de los aspectos de esta invención en los que se emplea más de un monómero de olefina y/o más de un metaloceno. Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de 10:1 a 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

Generalmente, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a activador-soporte está en un intervalo de 10:1 a 1:1.000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un activador-soporte, esta relación está basada en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al activador-soporte está en un intervalo de 3:1 a 1:100, o de 1:1 a 1:50.

En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de metaloceno(s) del componente catalítico I a activador-soporte está en un intervalo de 1:1 a 1:1.000.000. Si se emplea más de un metaloceno o activador-soporte, esta relación está basada en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación en peso está en el intervalo de 1:5 a 1:100.000, o de 1:10 a 1:10.000. También, en otro aspecto, la relación en peso del(de los) compuesto(s) de metaloceno al activador-soporte está en el intervalo de 1:20 a 1:1.000.

En un aspecto de esta invención, la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica puede estar en el intervalo de 1:1 a 10.000:1, tal como, por ejemplo, de 5:1 a 10.000:1, de 15:1 a 5.000:1, de 25:1 a 2.500:1, de 30:1 a 2.000:1, de 35:1 a 1.500:1, o de 40:1 a 1.000:1. También, en otro aspecto, la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica varía de 50:1 a 10.000:1, o de 50:1 a 1.000:1. Por ejemplo, la relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica puede estar en un intervalo de 50:1 a 500:1, de 100:1 a 500:1, o de 100:1 a 250:1. Según otro aspecto más de la invención, se contemplan aquí relaciones molares de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica de 25:1, 50:1, 75:1, 100:1, 150:1, 200:1, 300:1, 400:1, 500:1, y 1.000:1.

Las composiciones catalíticas de la presente invención generalmente tienen una actividad catalítica mayor de 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., según requiera el contexto) por gramo de activador-soporte por hora (abreviado gP/(gAS.h)). En otro aspecto, la actividad catalítica es mayor de 150, mayor de 200, o mayor de

250 gP/(gAS.h). En otro aspecto más, las composiciones catalíticas de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalítica mayor de 500, mayor de 1.000, o mayor de 1.500 gP/(gAS.h). También, en otro aspecto, la actividad catalítica es mayor de 2.000 gP/(gAS.h). Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 90°C y una presión de etileno de alrededor de 3,8 MPa (550 psig).

Como se discutió anteriormente, cualquier combinación del compuesto de metaloceno y/o catalizador de eliminación de hidrógeno, el activador-soporte, el compuesto de organoaluminio, y el monómero de olefina, se puede precontactar en algunos aspectos de esta invención. Cuando ocurre cualquier precontacto con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero de olefina usado en la etapa de precontacto sea el mismo que la olefina a polimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de precontacto entre cualquier combinación de los componentes catalíticos durante un primer periodo de tiempo, esta mezcla precontactada se puede utilizar en una etapa subsecuente de postcontacto entre cualquier otra combinación de componentes catalíticos durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno y/o el catalizador de eliminación de hidrógeno, el compuesto de organoaluminio, y 1-hexeno se pueden usar en una etapa de precontacto durante un primer período de tiempo, y esta mezcla precontactada entonces se puede poner en contacto con el activador-soporte para formar una mezcla postcontactada que se pone en contacto durante un segundo período de tiempo antes de iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno y/o el catalizador de eliminación de hidrógeno, el monómero olefínico, el activador-soporte, y el compuesto de organoaluminio puede ser de 1 minuto a 24 horas, de 0,05 horas a 1 hora, o de 10 minutos a 30 minutos. A la mezcla postcontactada opcionalmente se le permite permanecer en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, antes de iniciar el procedimiento de polimerización. Según un aspecto de esta invención, los tiempos de postcontacto entre la mezcla precontactada y cualquier resto de componentes catalíticos es de 1 minuto a 24 horas, o de 0,1 horas a 1 hora.

Procedimiento de polimerización

Las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden usar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, y terpolímeros. Uno de tales procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención comprende poner en contacto la composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en los que la composición catalítica comprende el componente catalítico I, componente catalítico II, un activador (por ejemplo, un activador-soporte, un aluminóxano, etc.), y opcionalmente un compuesto de organoaluminio. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto que tiene la fórmula (C), un compuesto que tiene la fórmula (D), o una de sus combinaciones. El componente catalítico II puede comprender un catalizador de eliminación de hidrógeno, seleccionado de MET-II-E, MET-II-F, MET II-G, MET-II-H, o una de sus combinaciones. El activador puede comprender un activador-soporte, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o sus combinaciones. El activador-soporte puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o sus combinaciones. El compuesto de organoaluminio puede comprender trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o sus combinaciones.

Según otro aspecto de la invención, el procedimiento de polimerización puede emplear una composición catalítica que comprende sólo un compuesto de metaloceno del componente catalítico I (por ejemplo, un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula (C)); sólo un compuesto eliminador de hidrógeno del componente catalítico II (por ejemplo, MET-II-E o MET-II-F o MET-II-G); por lo menos un activador (por ejemplo, por lo menos un activador-soporte, por lo menos un aluminóxano, etc.); y por lo menos un compuesto de organoaluminio.

Las composiciones catalíticas de la presente invención están destinadas a cualquier método de polimerización de olefinas que usa diversos tipos de reactores de polimerización. Tal como se usa aquí, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina y comonómeros (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros. Los distintos tipos de reactores incluyen los que se pueden denominar reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, o sus combinaciones. Las condiciones de polimerización para los distintos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclaje directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en por lo menos dos reactores de polimerización separados interconectados por medio de un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores subsecuentes para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no está limitada a, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples de fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa, reactores múltiples de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o de fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie, en paralelo, o ambos.

Según un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor de bucle de suspensión que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador, y comonómero se pueden alimentar continuamente a un reactor de bucle en el que ocurre la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar varias tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero no están limitadas a, vaporización que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica, ya sea en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un procedimiento típico de polimerización en suspensión (también conocido como el procedimiento de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191, y 6.833.415.

Los diluyentes apropiados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no están limitados a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes apropiados incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de bucle pueden ocurrir en condiciones en masa en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE.UU. No. 5.455.314.

Según otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado se puede retirar del lecho fluidizado y reciclar de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o de nueva aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de olefinas en fase gaseosa multietapa, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.352.749, 4.588.790, y 5.436.304.

Según otro aspecto más de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros, iniciadores, o catalizadores de nueva aportación. El monómero se puede arrastrar en una corriente gaseosa inerte e introducir en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalíticos se pueden arrastrar en una corriente gaseosa e introducir en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero/comonómero se pone en contacto con la composición catalítica por agitación u otros medios apropiados. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero se puede poner en la fase vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener mejor control de temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios apropiados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente invención pueden comprender adicionalmente cualquier combinación de por lo menos un sistema de alimentación de materia prima, por lo menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes catalíticos, y/o por lo menos un sistema de recuperación de polímero.

Los sistemas de reactores apropiados para la presente invención pueden comprender adicionalmente sistemas de purificación de materia prima, almacenamiento de catalizador y preparación, extrusión, refrigeración del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio, y control de proceso.

5 Las condiciones de polimerización que son controladas para la eficiencia y para proporcionar las deseadas propiedades del polímero pueden incluir temperatura, presión, y las concentraciones de varios reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero, y a la distribución de peso molecular. Una temperatura de polimerización apropiada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esta
10 incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, o de 60°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización generalmente está dentro de un intervalo de 70°C a 90°C, o de 75°C a 85°C.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menos de 6,9 MPa (1,000 psig). La presión en la polimerización en fase gaseosa es usualmente de 1,4 a 3,4 MPa (200 a 500 psig). La polimerización de alta
15 presión en reactores tubulares o de autoclave generalmente se lleva a cabo a de 137,9 a 517,1 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que ocurre generalmente a temperaturas y presiones más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

20 Según un aspecto de esta invención, la concentración de hidrógeno en el procedimiento de polimerización se controla. En polimerizaciones de etileno en un reactor de suspensión de bucle continuo, las concentraciones de hidrógeno del reactor en la fase líquida, con independencia del(de los) comonómero(s) empleado(s), generalmente, se pueden controlar a una concentración dentro de un intervalo de 0,1 ppm a 5.000 ppm (en moles), o de 0,1 ppm a 1.000 ppm, pero el objetivo de concentración específica puede depender del peso molecular del polímero o índice de fusión (MI) deseado. Para polímeros (homopolímeros, copolímeros, etc.) de etileno que tienen un MI alrededor de 1
25 g/10 min, la concentración de hidrógeno del reactor puede estar en un intervalo de 0,1 ppm a 900 ppm (en moles), tal como, por ejemplo, de 1 ppm a 750 ppm, de 10 ppm a 500 ppm, de 10 ppm a 400 ppm, o de 10 ppm a 250 ppm.

También se contempla que el monómero, comonómero (o comonómeros), y/o hidrógeno se puede pulsar periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la patente de EE.UU. No. 5.739.220 y la publicación de patente de EE.UU. No. 2004/0059070.
30

Los procedimientos de la presente invención que utilizan una composición catalítica que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador (por ejemplo, un activador-soporte, un aluminóxano, un compuesto de organoboro, etc.), y un compuesto de organoaluminio, pueden reducir y/o controlar el nivel o cantidad de hidrógeno presente durante el procedimiento de polimerización (por ejemplo, un procedimiento de polimerización
35 continua). Se contempla que el componente catalítico II - es decir, que comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno - tiene una actividad de eliminación de hidrógeno que es mayor de 5.000 moles de hidrógeno (H₂) por mol de catalizador de eliminación de hidrógeno por hora (abreviado gH₂/(gCat.h)). De este modo, el catalizador de eliminación de hidrógeno puede eliminar más que 5.000 moles de hidrógeno del procedimiento de polimerización por hora, por cada mol de catalizador de eliminación de hidrógeno presente. En otro aspecto, la actividad de eliminación de hidrógeno es mayor de 10.000, mayor de 15.000, mayor de 20.000, o mayor de 25.000 gH₂/(gCat.h). En otro
40 aspecto más, el catalizador de eliminación de hidrógeno (uno o más de uno, si se desea) se caracteriza por tener una actividad de eliminación de hidrógeno superior a 30.000, más de 35.000, o más de 40.000 gH₂/(gCat.h). También, en otro aspecto, la actividad de eliminación de hidrógeno es mayor de 50.000, mayor de 75.000, o mayor de 100.000 gH₂/(gCat.h). En ciertos aspectos, estas actividades de retirada de hidrógeno del catalizador de
45 eliminación de hidrógeno del componente catalítico II se pueden alcanzar cuando el metaloceno del componente catalítico I contiene un resto alquénico, y/o cuando el polímero de olefina producido por el procedimiento es un copolímero de etileno que tiene una densidad en un intervalo de 0,89 a 0,93 g/cm³, y/o cuando el polímero de olefina producido por el procedimiento es un copolímero de etileno que tiene un índice de fusión en un intervalo de 0,1 a 5 g/10 min, o de 0,5 a 1,5 g/10 min. Como sería reconocido por un profesional experto, la actividad de eliminación de
50 hidrógeno puede depender de muchas condiciones del reactor de polimerización, que incluyen, pero no están limitadas a, la concentración en el reactor de componente catalítico II, la concentración de hidrógeno del reactor, y así sucesivamente. Esta actividad de eliminación de hidrógeno se puede medir o determinar en condiciones de polimerización en suspensión continua, como se ilustra en los Ejemplos 75-79 a continuación. Alternativamente, la actividad de retirada de hidrógeno de un catalizador de eliminación de hidrógeno se puede determinar usando una
55 técnica de procedimiento discontinuo ilustrada en los Ejemplos 55-74 a continuación; específicamente, un reactor de suspensión de 3,78 l (1 galón), 2 l de isobutano, 80°C, presión total del reactor de 3,1 MPa (450 psig), 45 g de 1-hexeno, 17 mg de hidrógeno, 100 mg de alúmina sulfatada, 0,5 ml de TIBA 1 M, 30 min de tiempo de reacción, y sin componente catalítico I. Para esta determinación discontinua de la actividad de retirada de hidrógeno de un catalizador de eliminación de hidrógeno, se deben utilizar 0,5 micromoles del eliminador de hidrógeno.

60 En otro aspecto, los procedimientos descritos pueden ser métodos de retirada de hidrógeno de, o reducción de la cantidad de hidrógeno presente durante, un procedimiento de polimerización (por ejemplo, un procedimiento de

polimerización continua). Uno de tales métodos para la retirada de hidrógeno de un procedimiento de polimerización de olefinas - o, alternativamente, para reducir la cantidad de hidrógeno presente en un procedimiento de polimerización de olefinas - operando en presencia de una composición catalítica, en el que la composición catalítica comprende componente catalítico I, un activador (por ejemplo, un aluminóxano, un activador-soporte, un compuesto de organoboro, etc.), y un compuesto de organoaluminio opcional, puede comprender la etapa de introducir el componente catalítico II, en una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en un intervalo de 40:1 a 1.000:1, en la composición catalítica. Alternativamente, el componente catalítico II se puede añadir a la composición catalítica para alcanzar una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II que cae dentro de un intervalo de 50:1 a 500:1, o de 100:1 a 250:1, por ejemplo. Estos métodos de retirada de hidrógeno y/o reducción de la cantidad de hidrógeno en un reactor de polimerización continua, en ciertos aspectos, se pueden emplear cuando el metaloceno del componente catalítico I contiene un resto alqueno, y/o cuando el polímero de olefina producido por el procedimiento es un copolímero de etileno que tiene una densidad en un intervalo de 0,89 a 0,93 g/cm³, y/o cuando el polímero de olefina producido por el procedimiento es un copolímero de etileno que tiene un índice de fusión en un intervalo de 0,1 a 5 g/10 min, o de 0,5 a 1,5 g/10 min.

En otro aspecto, el componente catalítico II - es decir, que comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno - se puede emplear en un método de transición entre sistemas catalíticos. Por ejemplo, el catalizador de eliminación de hidrógeno se puede introducir en un sistema reactor de polimerización que es una transición de un sistema catalítico de Ziegler-Natta, o de un sistema catalítico de cromo, a un sistema catalítico de metaloceno. En tales circunstancias, la concentración de hidrógeno (H₂) del reactor se puede reducir de 0,5-4,0 por ciento en moles a 100-500 ppm, por ejemplo.

La concentración de los reactantes que entran en el reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará con la resina polimérica y el método de formación de ese producto finalmente pueden determinar las propiedades y atributos del polímero deseados. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión, y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de la cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga, y medidas reológicas.

Esta invención también se refiere a, e incluye, los polímeros producidos por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos aquí. Se pueden formar artículos de fabricación a partir, y/o pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

Polímeros y artículos

Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades se pueden caracterizar por varias técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de poliolefinas. Se pueden formar artículos de manufactura de, y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

Los procedimientos descritos aquí, que utilizan los sistemas catalíticos duales descritos anteriormente, pueden reducir y/o controlar el nivel o cantidad o concentración de hidrógeno presente durante el procedimiento de polimerización, dando como resultado un polímero que tiene un peso molecular incrementado, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso (Mw) incrementado y/o un peso molecular promedio numérico (Mn) incrementado. En algunos aspectos de esta invención, el Mw (y/o Mn) de un polímero de olefina producido por el procedimiento (que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, etc.) es por lo menos 10% mayor que el Mw (y/o Mn) de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II. Por ejemplo, el Mw (y/o Mn) del polímero de olefina producido por el procedimiento puede ser de 10% a 500% mayor, de 15% a 300% mayor, de 15% a 200% mayor, de 15% a 100% mayor, de 15% a 75% mayor, o de 15% a 50% mayor, que el Mw (y/o Mn) del polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II. En otro aspecto, el Mw (y/o Mn) del polímero de olefina producido por el procedimiento es de 10% a 40% mayor que el Mw (y/o Mn) del polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II. Según otro aspecto más de esta invención, estos incrementos de Mw y/o Mn (por ejemplo, de 10% a 300%) se pueden conseguir con una relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en un intervalo de 40:1 a 1.000:1, de 50:1 a 500:1, o de 100:1 a 250:1, por ejemplo.

Similarmente, más bajos niveles de hidrógeno presentes durante el procedimiento de polimerización pueden dar como resultado un polímero que tiene un menor índice de fusión (MI) y/o un menor índice de fusión a alta carga (HLMI). En un aspecto de esta invención, el MI y/o HLMI de un polímero de olefina producido por el procedimiento (que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, etc.) es por lo menos 10% menor que un MI y/o HLMI de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II. Por ejemplo, el MI y/o HLMI del polímero de olefina producido por el procedimiento puede ser de 15% a 95% menos, de 15% a 90% menos, de 15% a 80% menos, de 15% a 70% menos, de 15% a 60% menos, o de 15% a 50% menos, que el MI y/o HLMI del polímero de olefina producido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II. En otro aspecto, el MI y/o HLMI del polímero de olefina producido por el procedimiento es de 20% a 60% menos que el MI y/o HLMI del polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de

polimerización sin componente catalítico II. Según otro aspecto más de esta invención, estas disminuciones de MI y/o HLMI (por ejemplo, de 15% a 95%) se pueden conseguir con una relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en un intervalo de 40:1 a 1.000:1, de 50:1 a 1.000:1, de 50:1 a 500:1, o de 100:1 a 250:1, por ejemplo.

5 En ciertos aspectos, estos incrementos de Mw y/o Mn, y/o estas disminuciones de MI y/o HLMI, debido a la incorporación del catalizador de eliminación de hidrógeno del componente catalítico II se pueden obtener cuando el metalloceno del componente catalítico I contiene un resto alqueno y/o cuando el polímero de olefina producido por el procedimiento es un copolímero de etileno que tiene una densidad en un intervalo de 0,89 a 0,93 g/cm³.

10 En otros aspectos, la presente invención incluye métodos para incrementar el Mw y/o Mn, o disminuir el MI y/o HLMI, de un polímero de olefina producido por un procedimiento de polimerización de olefinas. Uno de tales métodos para incrementar el Mw y/o Mn – y/o disminuir el MI y/o HLMI – de un polímero de olefina producido por un procedimiento de polimerización de olefinas que funciona en presencia de una composición catalítica, en el que la composición catalítica comprende componente catalítico I, un activador (por ejemplo, un activador-soporte, un aluminóxano, etc.) y un compuesto de organoaluminio opcional, puede comprender la etapa de introducir componente catalítico II, a una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II en un intervalo de 40:1 a 1.000:1, en la composición catalítica. Alternativamente, el componente catalítico II se puede añadir a la composición catalítica para conseguir una relación molar de componente catalítico I a componente catalítico II que cae dentro de un intervalo de 50:1 a 500:1, o de 100:1 a 250:1, por ejemplo. Este método para incrementar el Mw y/o Mn (y/o disminuir el MI y/o HLMI) del polímero de olefina puede incrementar el Mw y/o Mn del polímero de olefina en 10% a 300% (y/o disminuir el MI y/o HLMI en de 15% a 95%), comparado con el Mw y/o Mn (y/o MI y/o HLMI) del polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II.

20 Generalmente, los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos según los procedimientos de esta invención tienen un índice de fusión menor de 20 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0,01 a 15 g/10 min, o de 0,1 a 10 g/10 min, se contemplan en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de 0,1 a 5, de 0,25 a 2, o de 0,5 a 1,5 g/10 min.

25 La densidad de polímeros basados en etileno producidos usando la composición catalítica descrita aquí típicamente cae dentro del intervalo de 0,89 a 0,96 g/cm³, tal como, por ejemplo, de 0,89 a 0,94, o de 0,89 a 0,92 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad del polímero de etileno está en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cm³. También, en otro aspecto, la densidad está en un intervalo de 0,91 a 0,94 g/cm³ o, alternativamente, de 0,91 a 0,93 g/cm³.

30 Los polímeros de olefina de esta invención pueden tener niveles incrementados de insaturación. Por ejemplo, un polímero producido por un procedimiento y composición catalítica de esta invención puede tener una insaturación polimérica total media por cadena que cae dentro de un intervalo de 1,01 a 100, de 1,01 a 75, o de 1,01 a 50. La insaturación polimérica total media por cadena es la insaturación polimérica total por cadena promediada en todas las cadenas poliméricas en el polímero. En algunos aspectos, la insaturación polimérica total media por cadena puede estar en un intervalo de 1,5 a 40, de 1,5 a 38, de 1,5 a 35, de 1,5 a 30, de 2 a 30, de 2,25 a 25, o de 2,5 a 20. En otros aspectos, un polímero de esta invención puede tener una insaturación total media por cadena en un intervalo de 3 a 10, tal como, por ejemplo, de 3 a 8, o de 3 a 6. Incrementar la concentración de componente II en la composición catalítica típicamente puede incrementar las insaturaciones totales medias por cadena y el peso molecular del polímero.

35 Según un aspecto de esta invención, la insaturación polimérica total media por cadena del polímero producido por procedimientos de polimerización descritos aquí se puede controlar en un intervalo de alrededor de 1,01 a 50. Por ejemplo, en polimerizaciones de etileno en un reactor de suspensión de bucle continuo, la insaturación polimérica total media por cadena se puede controlar en un intervalo de 1,5 a 40; alternativamente, de 2 a 20; o alternativamente, de 2,5 a 10. Según algunos aspectos de esta invención, estos niveles de insaturación se pueden conseguir y controlar con una relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en un intervalo de 40:1 a 1.000:1, de 50:1 a 1.000:1, de 50:1 a 500:1, o de 100:1 a 250:1, por ejemplo.

40 Un polímero de etileno ilustrativo de esta invención puede tener un índice de fusión menor de 15 g/10 min (por ejemplo, en un intervalo de 0,01 a 15 g/10 min), una densidad en un intervalo de 0,89 a 0,96 g/cm³, y una insaturación polimérica total media por cadena en un intervalo de 1,01 a 50, o de 1,5 a 30. Otro polímero de etileno ilustrativo de esta invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de 0,1 a 10 g/10 min, una densidad en un intervalo de 0,89 a 0,94, y una insaturación polimérica total media por cadena en un intervalo de 2,5 a 20.

45 Con los polímeros, homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de etileno se pueden formar varios artículos de manufactura. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no están limitados a, una película agrícola, un repuesto de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tejido, una película o recipiente de envasado de comida, un artículo de servicio de comida, un recipiente de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un forro, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una conducción, una lámina o cinta y un juguete. Se pueden emplear varios procedimientos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión

de película, extrusión de láminas, extrusión de perfiles, y termoconformado. Adicionalmente, se añaden a menudo aditivos y modificantes a estos polímeros para proporcionar procedimientos poliméricos beneficiosos o atributos del producto de uso final.

Ejemplos

- 5 La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, que no se debe considerar de ningún modo que impongan limitaciones al alcance de esta invención.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó según la ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2,160 gramos.

El índice de fusión a alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó según la ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21,600 gramos.

- 10 La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a alrededor de 15°C por hora, y acondicionada durante alrededor de 40 horas a temperatura ambiente según la ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

- 15 Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura SEC PL 220 (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/min a una temperatura de 145°C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l como estabilizador en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 µl con una concentración nominal de polímero de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150°C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300 mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.
- 20

- 25 Se formó alúmina sulfatada por un procedimiento en el que se trató alúmina químicamente con una fuente de sulfato o bisulfato. La fuente de sulfato o bisulfato puede incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfato de amonio, o bisulfato de amonio. En un procedimiento ejemplar, una alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alumina A se sulfató por impregnación con una disolución acuosa que contiene alrededor de 15-20% de (NH₄)₂SO₄ o H₂SO₄. Esta alúmina sulfatada se calcinó a 550°C en aire (240°C/h de pendiente de la rampa), con un periodo de 3 h de espera a esta temperatura. Después, la alúmina sulfatada se recogió y almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

- 30 Los ejemplos 1-74 y 80-84 se efectuaron en un reactor semidiscontinuo de acero inoxidable de 3,78 l (1 galón). Se usó isobutano y cocatalizador de alquilaluminio en todos los experimentos de polimerización. El procedimiento de polimerización típico se efectuó como sigue: se añadieron alquilaluminio (TIBA, triisobutilaluminio), el activador-soporte (alúmina sulfatada) y el metaloceno por orden a través de un puerto de carga mientras se descarga vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron alrededor de 2 litros de isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y calentaron hasta la deseada temperatura de funcionamiento, y se introdujo a continuación etileno junto con la deseada cantidad de 1-hexeno. Se alimentó etileno a demanda para mantener la presión especificada durante una especificada duración del experimento de polimerización. El reactor se mantuvo y controló a la deseada temperatura del experimento durante toda la polimerización. Al finalizar, o en un momento deseado durante el experimento, el caudal de etileno se detuvo y se retiró una muestra de la fase vapor del reactor. A continuación, la presión del reactor se disminuyó lentamente por descarga. Alternativamente, se introdujo de nuevo un caudal de etileno en el reactor y se dejó seguir la reacción durante un tiempo adicional hasta el fin de la reacción y la anteriormente mencionada descarga. Se abrió el reactor y se recogió el producto polimérico y se secó a vacío a aproximadamente 50°C durante por lo menos dos horas.
- 40

Ejemplos 1-2

Hidrógeno generado por la materia prima de etileno y alúmina sulfatada y TIBA

- 45 Las condiciones empleadas fueron una temperatura de reacción de 95°C, 2,3 MPa (340 psig) de alimentación de etileno, 2 l de isobutano, 100 mg de alúmina sulfatada, 0,5-1,0 mg del metaloceno, y 0,5 ml de TIBA 1 M. Los cálculos basados en estas condiciones condujeron a un volumen estimado de vapor inicial de 1,27 l y un volumen de líquido de 2,5 l (para el recipiente de reacción de 3,78 l (1 galón)). Usando esta información, la muestra de vapor del reactor, y un micro-GC calibrado capaz de detectar pequeños niveles de hidrógeno en el espacio de vapor del reactor, se puede determinar el nivel de ppm de moles de hidrógeno en el reactor.

- 50 En el Ejemplo 1, no se cargó metaloceno, alúmina sulfatada, o TIBA en el reactor. Se analizó que la cantidad de hidrógeno observada en la muestra en fase de vapor era alrededor de 6 ppm a la presión de 2,3 MPa (340 psig).

En el Ejemplo 2, no se cargó metaloceno en el reactor. Se determinó que la cantidad de hidrógeno debido a la alúmina sulfatada y TIBA era alrededor de 13 ppm.

Ejemplos 3-9

Hidrógeno generado por MET-I-A y DMET-I-A dinuclear en la polimerización de olefinas

5 En las condiciones del Ejemplo 1, las polimerizaciones de los Ejemplos 3-9 utilizaron ya sea 0,5 mg de MET-I-A o 1 mg de DMET-I-A, y los tiempos de reacción y la cantidad de comonómero de 1-hexeno listada en la Tabla I. El DMET-I-A dinuclear, un compuesto homodinuclear derivado de MET-I-A, se puede preparar según el procedimiento descrito en la publicación de patente de EE.UU. No. 2009-0170690, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

10 En estos ejemplos, se generó hidrógeno incluso sin comonómero de 1-hexeno presente, pero se generaron niveles más altos de hidrógeno cuando el comonómero estaba presente, y cuando se incrementó el tiempo de reacción. En condiciones comparables, hubo una menor generación de hidrógeno con DMET-I-A que con MET-I-A.

Tabla I. Generación de hidrógeno de los Ejemplos 3-9

Ejemplo	Catalizador	Tiempo de reacción (min)	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
3	MET-I-A	60	0	213
4	MET-I-A	60	5	287
5	MET-I-A	120	0	297
6	MET-I-A	140	5	370
7	DMET-I-A	60	0	30
8	DMET-I-A	60	5	36
9	DMET-I-A	60	10	47

Ejemplos de referencia 10-23

15 Hidrógeno generado por MET-I-B, MET-II-A, y catalizador dual usando MET-I-B y MET-II-A en polimerización de olefinas

20 En las condiciones del Ejemplo 1, las polimerizaciones de los Ejemplos 10-23 utilizaron 1 mg de MET-I-B, 1 mg de MET-II-A, o 1 mg total del catalizador dual (0,5 mg de cada uno de MET-I-A y MET-II-A). La tabla II lista las ppm de hidrógeno generado para cada sistema catalizador después de un tiempo de reacción de 1 hora con cargas específicas de comonómero de 1-hexeno. Curiosamente, el hidrógeno generado por el sistema catalizador dual parecía seguir de cerca al del catalizador MET-II-A, y no al del catalizador MET-I-B.

Tabla II. Generación de hidrógeno de los Ejemplos de referencia 10-23

Ejemplo	Catalizador	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
10	MET-I-B	0	197
11	MET-I-B	5	226
12	MET-I-B	10	254
13	MET-II-A	0	30
14	MET-II-A	5	38
15	MET-II-A	10	45
16	MET-II-A	20	57
17	MET-II-A	40	75
18	MET-II-A	80	94
19	DUAL	0	61
20	DUAL	5	80
21	DUAL	10	80
22	DUAL	20	100
23	DUAL	40	143

Ejemplos de referencia 24-34

5 Hidrógeno generado por MET-I-A y catalizadores duales que usan MET-I-A y MET-II-A o MET-II-D en polimerización de olefinas.

10 En las condiciones de los Ejemplos 10-23, las polimerizaciones de los Ejemplos 24-34 utilizaron 0,5 mg de MET-I-A y 0,5 mg de MET-I-A y 0,5 mg de MET-II-A o 0,25 mg de MET-II-D. La tabla III lista las ppm de hidrógeno generado para cada sistema catalizador después de un tiempo de reacción de 1 hora a cargas específicas de comonomero de 1-hexeno. Tanto MET-II-A como MET-II-D en sistemas de catalizador dual redujeron el hidrógeno generado, comparado con el MET-I-A solo.

Tabla III. Generación de hidrógeno de los Ejemplos de referencia 24-34

Ejemplo	1 ^{er} catalizador	2 ^o catalizador	1-hexeno (g)	Hidrógeno (ppm)
24	MET-I-A	-	0	213
25	MET-I-A	-	5	287
26	MET-I-A	-	10	207
27	MET-I-A	MET-II-A	0	78
28	MET-I-A	MET-II-A	5	76
29	MET-I-A	MET-II-A	10	97
30	MET-I-A	MET-II-A	20	108
31	MET-I-A	MET-II-D	0	78
32	MET-I-A	MET-II-D	5	83
33	MET-I-A	MET-II-D	10	134
34	MET-I-A	MET-II-D	20	159

Ejemplos 35-54

- 5 Hidrógeno consumido por MET-I-A y catalizadores duales usando MET-I-A y otros 2^{os} catalizadores en polimerización de olefinas.

Los ejemplos 35-54 utilizaron sustancialmente las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que se usaron 4,2 micromoles de MET-I-A y 45 g de 1-hexeno a una temperatura de polimerización de 80°C, 3,1 MPa (450 psig) de etileno, y un tiempo de reacción de 30 minutos. No se hizo ningún esfuerzo para incrementar o maximizar la producción de polímero en los Ejemplos 35-54. Para los ejemplos 38-54, aproximadamente 17 mg de hidrógeno se añadieron al reactor antes de la polimerización (la adicción de aproximadamente 17 mg de hidrogeno dio como resultado aproximadamente 1.800 ppm de hidrógeno en la fase vapor). Se usó un reactor diferente para los Ejemplos 42-44, pero se emplearon las mismas condiciones de polimerización usadas en los Ejemplos 38-41 y 45-54. La tabla IV lista la concentración final de vapor de hidrógeno en ppm después de 30 minutos en las condiciones especificadas, la cantidad de polímero producido, y/o el MI, HLMI, o Mw del polímero producido.

El 2^o catalizador se puede usar para controlar el nivel de hidrógeno durante la polimerización y, por consiguiente, el MI (o HLMI) y/o peso molecular del polímero. Generalmente, cuanto más baja la concentración de hidrógeno, más bajo el MI (o HLMI) del polímero, suponiendo la misma concentración de hidrógeno de partida inicial.

Tabla IV. Resumen de los Ejemplos 35-54

Ejemplo	2º catalizador	Catalizador 2 (micromoles)	Hidrógeno (ppm)	MI	HLMI	Mw/1.000	Polímero (g)
Ref. 35	-	0	175	0,06	2,59	203	404
36	MET-II-F	0,4	53	-	0,26	316	323
37	MET-II-F	4	1	-	0,07	440	98
Ref. 38	-	0	-	1,10	19,7	123	237
39	MET-II-E	0,06	-	0,25	5,1	174	181
40	MET-II-E	0,4	-	-	0,20	437	104
41	MET-II-E	4	-	-	0,13	484	64
Ref. 42	-	0	483	1,23	20,6	-	468
43	MET-II-E	0,4	40	-	0,53	-	223
44	MET-II-F	0,4	78	-	0,46	-	93
Ref. 45	Zr(NMe ₂) ₄	4	2321	0,57	15,6	-	49
Ref. 46	Ti(NMe ₂) ₄	4	1296	0,95	16,9	-	157
Ref. 47	Ti(NMe ₂) ₄	4	712	0,92	17,7	-	150
Ref. 48	(nBuCp) ₂ TiCl ₂	4	3	-	-	-	38
Ref. 49	(nBuCp) ₂ TiCl ₂	1	16	-	0,05	-	89
Ref. 50	Pd/C	2,4	17	-	-	-	409
Ref. 51	Pd/C	2,2	45	-	-	-	262
Ref. 52	Cp ₂ (CO) ₂	0,17	504	0,17	4,5	-	227
Ref. 53	Cp ₂ (CO) ₂	0,43	178	0,03	2,2	-	330
Ref. 54	Cp ₂ (CO) ₂	0,17	121	-	1,1	-	143

Notas sobre la tabla IV:

- Los Ejemplos 48-49 y 51-52 utilizaron 1,7 micromoles de MET-I-A.

- 5 - El 2º catalizador en los Ejemplos 50-51 era Pd, 10% en peso sobre carbono activado; estas polymerizaciones se efectuaron durante 60 minutos.

Ejemplos 55-74

Consumo de hidrógeno por varios 2ºs catalizadores.

- 10 Los Ejemplos 55-74 utilizaron sustancialmente las mismas condiciones que las de los Ejemplos 38-41 y 45-54, excepto que no se empleó 1º catalizador. La adición de aproximadamente 17 mg de hidrógeno dio como resultado aproximadamente 1.800 ppm de hidrógeno en la fase vapor. La tabla V lista las ppm de hidrógeno restante (concentración de hidrógeno) después de 30 minutos en las condiciones especificadas. Los resultados confirman que varios catalizadores son efectivos para reducir la concentración de hidrógeno en el reactor, y son compatibles con un alquilaluminio (por ejemplo, TIBA) y un activador-soporte (por ejemplo, alúmina sulfatada).

15

Tabla V. Consumo de hidrógeno de los Ejemplos 55-74.

Ejemplo	2º catalizador	Catalizador 2 (micromoles)	Hidrógeno (ppm)
55	MET-II-F	4	<1
56	MET-II-G	4	13
57	MET-II-H	4,4	78
Ref. 58	Ti(nBuO) ₄	4	1040
Ref. 59	(Ph ₃ P) ₂ NiBr ₂	4	1394
Ref. 60	C ₄₃ H ₆₅ Cl ₂ N ₂ PRu	4	1525
Ref. 61	Zr(NMe ₂) ₄	4	486
Ref. 62	Zr(O-i-Pr) ₄ .HO-i-Pr	4	2100
Ref. 63	Fe(III)(acetoacetato) ₃	4	1870
Ref. 64	Ni(II)(acetoacetato) ₂	4	1898
Ref. 65	Troymax 6 (carboxilato de circonilo)	4	1690
Ref. 66	Ti(NMe ₂) ₄	4	1365
67	Cp* ₂ TiCl ₂	4	344
Ref. 68	(n-BuCp) ₂ TiCl ₂	4	5
Ref. 69	CpNbCl ₄	4	1280
Ref. 70	[Me ₄ CpSiMe ₂ N-t-Bu]TiCl ₂	4	1283
Ref. 71	Cp ₂ Cr	4	1769
72	Cp* ₂ TiCl ₂	1	1283
Ref. 73	(n-BuCp) ₂ TiCl ₂	1	73
Ref. 74	Cp ₂ Ti(CO) ₂	4,3	<1

Notas sobre la Tabla V:

- El 2º catalizador en el Ejemplo 60 era el catalizador de metátesis de 1ª generación de Grubbs.

- El 2º catalizador en los Ejemplos 67 y 72 era dicloruro de bis-(pentametilciclopentadienil)titanio.

5 Ejemplos 75-79

Experimentos de polimerización de olefinas con MET-I-A y MET-I-A + MET-II-F

Los experimentos de polimerización de los Ejemplos 75-79 se realizaron en un reactor de bucle como sigue. Se empleó como reactor de polimerización un reactor de bucle de suspensión de 31,2 galones (118 l). Los experimentos de polimerización se llevaron a cabo en condiciones de un procedimiento de formación de partículas continuo en el reactor de bucle (también denominado procedimiento de suspensión) poniendo en contacto una disolución de 1-hexeno del MET-I-A con triisobutilaluminio (TIBA) y un activador-soporte de alúmina sulfatada en un autoclave agitado de 300, 500 o 1.000 ml con salida continua al reactor de bucle alimentando el MET-II-F directamente el reactor, circunvalando el precontacto.

El precontacto se llevó a cabo de la siguiente manera. Una disolución de TIBA en isobutano y la disolución de MET-I-A en 1-hexeno se alimentaron como corrientes separadas a un colector aguas arriba de la salida del alimentador del activador-soporte en el que se pusieron en contacto entre si y se combinaron con corriente de isobutano. El activador-soporte se lavó con la disolución combinada en el autoclave, poniendo en contacto brevemente el TIBA/metalloceno justo antes de entrar en el autoclave. La descarga de disolución combinada usada para transportar el activador-soporte dentro del autoclave se estableció a un caudal que daría como resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 15-30 minutos en el autoclave, controlado ajustando el caudal de isobutano. El flujo total del autoclave a continuación entró en el reactor de bucle. La segunda disolución de metalloceno (MET-II-F) en isobutano, usada para el control de hidrógeno e índice de fusión, se trató con 10 equivalentes de TIBA y se alimentó

directamente al reactor.

5 El etileno usado era etileno de grado de polimerización (obtenido de AirGas Specialty Gases) que se purificó a través de una columna de alúmina A201 y se activó a 343°C en nitrógeno. El 1-hexeno usado era 1-hexeno de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company), que se purificó adicionalmente por destilación y subsecuentemente se pasó a través de una columna de AZ300, un tamiz molecular de alúmina híbrido, y se activó a 343°C en nitrógeno. El reactor de bucle era un reactor de bucle de 15,2 cm de diámetro lleno de líquido que tiene un volumen de 31,2 galones (118 l). Se usó isobutano líquido como diluyente. Se añadió hidrógeno a un caudal controlado basado en el caudal de alimentación de etileno. El isobutano era isobutano de grado de polimerización (obtenido de Enterprise Products) que se purificó adicionalmente por destilación y subsecuentemente se pasó a través de una columna de tamices moleculares 13x y se activó a 343°C en nitrógeno.

10 La presión del reactor era aproximadamente 4,0 MPa (590 psig). Las temperaturas de reacción empleadas se listan en la Tabla VI. Adicionalmente, el reactor se hizo funcionar para que tuviera un tiempo de residencia de alrededor de 1,1 a 1,2 horas. El activador-soporte se añadió por medio de un alimentador de control de bola de 0,35 ml y se alimentó a un autoclave de 300, 500 o 1.000 ml como se describe anteriormente. Las concentraciones de MET-I-A en el reactor estaban dentro de un intervalo de alrededor de 2,7-3,4 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de polimerización. Las concentraciones de MET-II-F en el reactor estaban dentro de un intervalo de alrededor de 0,01 a 0,03 ppm de los diluyentes en el reactor de polimerización. Se retiró polímero del reactor a las velocidades indicadas en la Tabla VI y se recuperó en una cámara de separación. Se usó una columna de purga para secar el polímero en nitrógeno a alrededor de 60-80°C.

15 La concentración de TIBA en el reactor estaba en el intervalo de alrededor de 40-50 ppm del diluyente en el reactor de polimerización, como se lista en la Tabla VI. Alrededor de la mitad del TIBA se añadió al autoclave y el resto se alimentó directamente al reactor. Para evitar la acumulación de carga electrostática en el reactor, se añadió según fuese necesaria una pequeña cantidad (menos de 5 ppm basado en el peso del diluyente) de un agente antiestático comercial, tal como Octastat 3000. Las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero resultante para los Ejemplos 75-79 se listan en la Tabla VI. No se hizo ningún esfuerzo para incrementar o maximizar la producción de polímero en los Ejemplos 75-79.

20 La adición de MET-II-F – incluso a muy bajas relaciones molares – dio como resultado una disminución substancial del índice de fusión (MI) del polímero, en el intervalo de 35-55%. Adicionalmente, la adición de MET-II-F dio como resultado incrementos del Mw (12-18%) y del Mn del polímero producido. Estas propiedades de los polímeros se resumen en la Tabla VI; véase los Ejemplos 77 y 79 frente a los Ejemplos 76 y 78.

25 La actividad de retirada de hidrógeno de MET-II-F en un procedimiento continuo de polimerización también se puede determinar comparando los Ejemplos 76 y 77, y comparando los Ejemplos 78 y 79. La actividad de retirada de hidrógeno del MET-II-F en el Ejemplo 77 era aproximadamente 64.000 moles de hidrógeno por mol de MET-II-F por hora (es decir, 64.000 moles de hidrógeno se retiraron por mol de MET-II-F por hora). Similarmente, la actividad de retirada de hidrógeno del MET-II-F en el Ejemplo 79 era aproximadamente 46.700 moles de hidrógeno por mol de MET-II-F por hora (es decir, se retiraron 46.700 moles de hidrógeno por mol de MET-II-F por hora).

Tabla VI. Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de los Ejemplos 75-79

Ejemplo	75	76	77	78	79
Activador-soporte	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada	Alúmina sulfatada
MET-I-A al reactor (ppm)	2,76	2,80	2,90	3,34	2,94
MET-II-F al reactor (ppm)	0	0	0,025	0	0,012
Relación en moles de MET-I-A:MET-II-F	-	-	50:1	-	105:1
Tiempo de residencia en el autoclave (min)	17,2	15,6	15,9	15,5	15,1
Tipo de cocatalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Cocatalizador en el reactor (ppm)	45,4	48,9	43,8	41,4	47,7
Temp. Rx °C(°F)	77,0(170,7)	77,1(170,8)	77,0(170,7)	77,1(170,8)	77,4(171,3)
Etileno (% en moles)	10,2	9,8	10,1	10,0	9,7
1-hexeno (% en moles)	1,66	1,64	1,62	1,56	1,59
Hidrógeno (% en moles)	0,012	0,019	0,013	0,014	0,012
Velocidad de alimentación de hidrógeno g/h (mlb/hr)	0,24(0,53)	0,82(1,81)	0,82(1,81)	0,61(1,35)	0,61(1,35)
Velocidad de alimentación de etileno kg/h (lb/hr)	21,8(48,0)	19,8(43,7)	19,8(43,7)	19,8(43,7)	19,8(43,7)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno kg/h (lb/hr)	2,9(6,5)	2,7(5,9)	2,5(5,6)	2,6(5,7)	2,63(5,8)
Caudal total de isobutano kg/h (lb/hr)	31,2(68,9)	30,9(68,1)	30,9(68,1)	30,93(68,2)	30,9(68,1)
Concentración de sólidos (% en peso)	41,1	38,7	39,0	38,1	38,4
Producción de polímero kg/h (lb/hr)	23,2(51,2)	20,8(46,0)	21,0(46,3)	20,5(45,3)	20,7(45,7)
Densidad (pelets) (g/cm ³)	0,9129	-	0,9214	-	-
Densidad (pelusa) (g/cm ³)	0,9117	0,9145	0,9122	0,9148	0,9119
HLMI (pelets)	25,1	-	22,0	-	20,7
MI (pelets)	1,0	-	1,1	-	1,1
HLMI (pelusa)	15,6	34,4	19,1	28,4	17,7
MI (pelusa)	1,0	2,5	1,1	1,7	1,1
Mn/1.000	52,2	43,7	48,4	47,8	49,5
Mw/1.000	127,7	101,8	120,7	107,9	121,5
Mw/Mn	2,44	2,34	2,50	2,26	2,45

Ejemplos 80-84

Insaturación en los polímeros producidos usando MET-I-A y MET-I-A + MET-II-F

- 5 Los Ejemplos 80-84 utilizaron sustancialmente las mismas condiciones que las de los Ejemplos 35-37. Se usaron alrededor de 2,5 micromoles de MET-I-A (1er catalizador). El 2º catalizador era MET-II-F. La tabla VII lista Mn (peso molecular promedio en número) y el análisis de 1H-RMN para los polímeros de los Ejemplos 80-84. La adición de MET-II-F drásticamente incrementó el peso molecular, comparado con el polímero producido por MET-I-A solo.

Curiosamente, la adición de MET-II-F también cambió la arquitectura del polímero, por ejemplo, incrementando los niveles de insaturación del polímero.

5 La adición de MET-II-F incrementó significativamente la insaturación olefínica interna (por ejemplo, cis y trans). La insaturación polimérica total media por cadena se incrementó desde alrededor de 1,2 hasta el intervalo de 3-5. La insaturación interna por cadena se incrementó a 2-3, y superior, dobles enlaces por cadena, comparado con alrededor de 0,7 para el polímero producido usando MET-I-A solo.

Tabla VII. Resumen de los Ejemplos 80-84.

Ejemplo	Catalizador 2 (micromoles)	Vinilo	Vinilideno	Cis	Trans	E(Me)	Z(Me)
80	0	0,047	0,025	0,007	0,042	0,005	0,045
81	1,0	0,086	0,030	0,029	0,069	0,085	0,074
82	0,1	0,073	0,020	0,021	0,057	0,055	0,083
83	0,25	0,036	0,023	0,018	0,074	0,065	0,036
84	0	0,064	0,027	0,004	0,025	0,064	0,028

Tabla VII. (continuación)

Ejemplo	Catalizador 2 (micromoles)	Interna total	Olefinas totales	Porcentaje de interna	Mn	UPC total	UPC interna
80	0	0,099	0,171	57,9	98,300	1,20	0,70
81	1,0	0,257	0,373	68,9	178,100	4,74	3,27
82	0,1	0,216	0,309	69,9	142,100	3,14	2,19
83	0,25	0,193	0,252	76,6	174,700	3,14	2,41
84	0	0,121	0,212	57,1	77,000	1,17	0,67

10 Notas sobre la Tabla VII:

- Los datos de ¹H-RMN para vinilo, vinilideno, cis, trans, E(Me), Z(Me), interna total y olefinas totales son por 1.000 átomos de carbono.

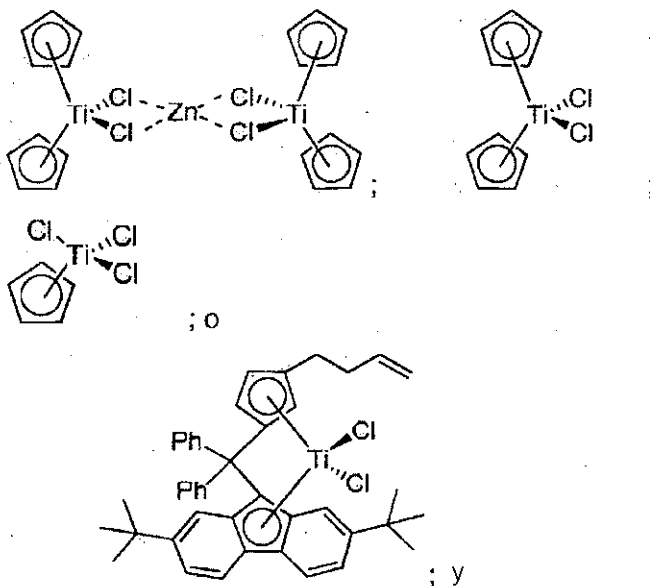
- La UPC total y la UPC interna son insaturaciones medias por cadena.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento:

5 poner en contacto una composición catalítica con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición catalítica comprende componente catalítico I, componente catalítico II, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio, en el que:

el componente catalítico I comprende un compuesto de metalloceno; caracterizado por el hecho de que el componente catalítico II comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno que comprende:



10 una relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica está en un intervalo de 40:1 a 10.000:1.

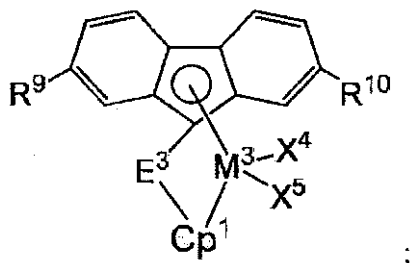
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente catalítico I comprende:

un compuesto que tiene la fórmula (C);

un compuesto que tiene la fórmula (D); o

15 cualquiera de sus combinaciones; en el que:

la fórmula (C) es:



en la que:

M³ es Zr o Hf;

20 X⁴ y X⁵ son independientemente F; Cl, Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en las que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

E³ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$, en la que E^{3A} es C o Si, y

R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

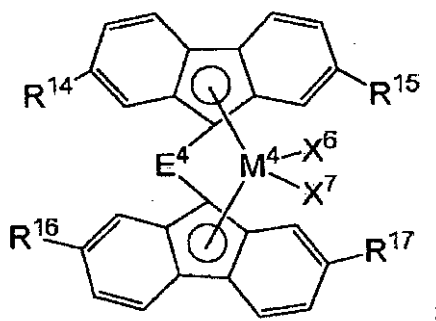
5 un grupo puente que tiene la fórmula $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$, en la que R^{7B} , R^{8B} , R^{7C} , y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$, en la que R^{7D} , R^{8D} , R^{7E} , y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

R^9 y R^{10} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

10 Cp^1 es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp^1 es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

la fórmula (D) es:



en la que:

M^4 es Zr o Hf;

15 X^6 y X^7 son independientemente F; Cl; Br; I; metilo, bencilo; fenilo; H; BH_4 ; OBR_2 o SO_3R , en las que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

E^4 es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

20 un grupo puente que tiene la fórmula $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$, en la que E^{4A} es C o Si, y

R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$, en la que R^{12B} , R^{13B} , R^{12C} , y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

25 un grupo puente que tiene la fórmula $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$, en la que R^{12D} , R^{13D} , R^{12E} , y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica está en un intervalo de 50:1 a 1.000:1.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que:

30 un peso molecular promedio en peso (Mw) de polímero de olefina producido por el procedimiento es de 10% a 500% mayor que un peso molecular promedio en peso (Mw) de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II; o

un índice de fusión (MI) del polímero de olefina producido por el procedimiento es de 15% a 95% menor que un MI de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin componente catalítico II; o

35 un índice de fusión a alta carga (HLMI) del polímero de olefina producido por el procedimiento es de 15% a 95% menor que un HLMI de un polímero de olefina obtenido en las mismas condiciones de polimerización sin

componente catalítico II; o

cualquiera de sus combinaciones.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que:

un índice de fusión del polímero de olefina producido por el procedimiento está en un intervalo de 0,1 a 5 g/10 min; o

5 una densidad del polímero de olefina producido por el procedimiento está en un intervalo de 0,89 a 0,96 g/cm³; o

una insaturación polimérica total media por cadena del polímero de olefina producido por el procedimiento está en un intervalo de 1,01 a 50; o

cualquiera de sus combinaciones.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la insaturación polimérica total media por cadena del polímero producido por el procedimiento está en un intervalo de 1,5 a 20.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento de polimerización se efectúa en presencia de hidrógeno a una concentración de hidrógeno de la fase líquida en un intervalo de 0,1 ppm a 5.000 ppm.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, en el que:

15 el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, uno de sus óxidos mixtos, o cualquiera de sus mezclas; y

20 el anión aceptor de electrones comprende sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, o cualquiera de sus combinaciones;

25 y/o en el que el activador-soporte comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, o cualquiera de sus combinaciones;

y/o en el que el compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquiera de sus combinaciones;

30 y/o en el que la composición catalítica comprende adicionalmente un compuesto de aluminóxano, o compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquiera de sus combinaciones;

y/o en el que el procedimiento se efectúa en un reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, o una de sus combinaciones;

35 y/o en el que 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 de sus mezclas.

9. Una composición catalítica que comprende componente catalítico I, componente catalítico II, y un activador, en la que:

el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno;

el componente catalítico II comprende un catalizador de eliminación de hidrógeno; y

40 en el que:

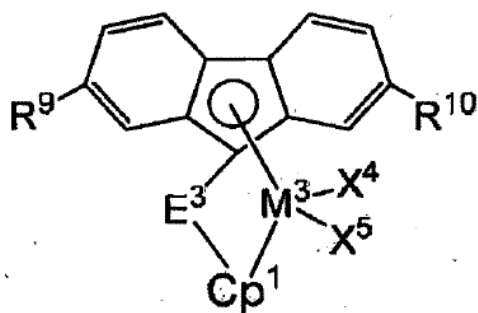
el componente catalítico I comprende:

un compuesto que tiene la fórmula (C);

un compuesto que tiene la fórmula (D); o

cualquiera de sus combinaciones; en la que:

45



la fórmula (C) es:

; en la que

M³ es Zr o Hf;

5 X⁴ y X⁵ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo; bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en las que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, teniendo cualquiera de ellos hasta 18 átomos de carbono;

E³ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula >E^{3A}R^{7A}R^{8A}, en la que E^{3A} es C o Si, y

10 R^{7A} y R^{8A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

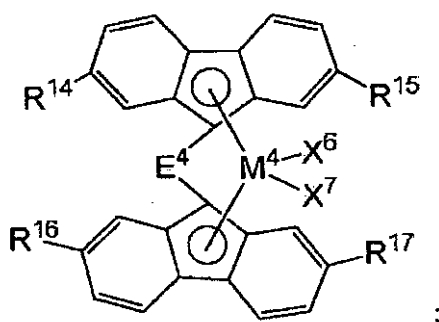
un grupo puente que tiene la fórmula -CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-, en la que R^{7B}, R^{8B}, R^{7C}, y R^{8C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

un grupo puente que tiene la fórmula -SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-, en la que R^{7D}, R^{8D}, R^{7E}, y R^{8E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono;

15 R⁹ y R¹⁰ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

Cp¹ es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, cualquier sustituyente en Cp¹ es H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y

la fórmula (D) es:



20 en la que:

M⁴ es Zr o Hf;

X⁶ y X⁷ son independientemente F; Cl; Br; I; metilo, bencilo; fenilo; H; BH₄; OBR₂ o SO₃R, en las que R es un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo hidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 18 átomos de carbono;

25 E⁴ es un grupo puente seleccionado de:

un grupo puente cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula >E^{4A}R^{12A}R^{13A}, en la que E^{4A} es C o Si, y

R^{12A} y R^{13A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono,

un grupo puente que tiene la fórmula -CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-, en la que R^{12B}, R^{13B}, R^{12C}, y R^{13C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o

5 un grupo puente que tiene la fórmula -SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-, en la que R^{12D}, R^{13D}, R^{12E}, y R^{13E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono; y

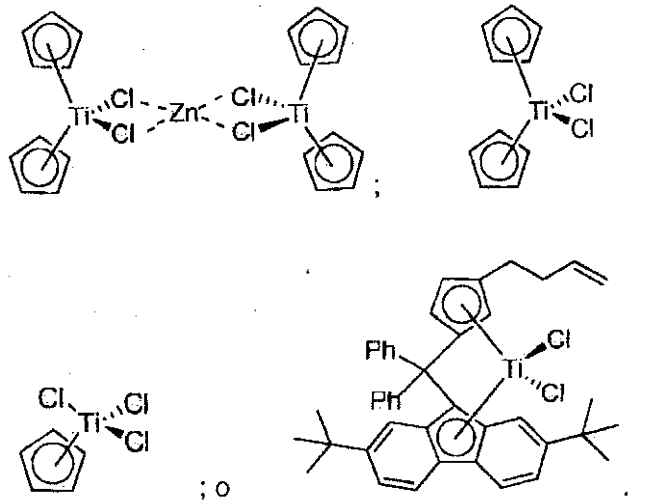
R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y en el que

el activador comprende un activador-soporte, un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, o cualquiera de sus combinaciones;

10 caracterizado por el hecho de que:

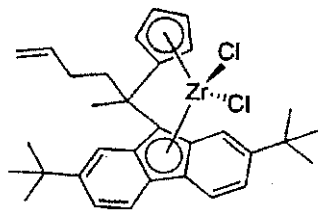
una relación en moles de componente catalítico I a componente catalítico II en la composición catalítica está en un intervalo de 40:1 a 10.000:1, y por el hecho de que

el componente catalítico II comprende:

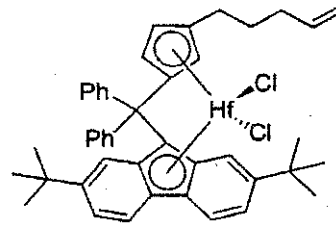


15

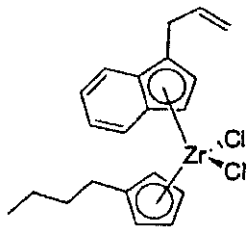
FIG. 1



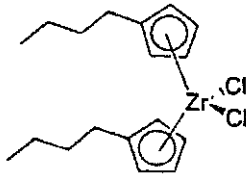
MET-I-A



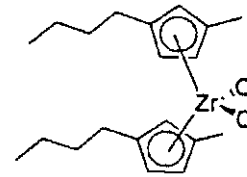
MET-I-B



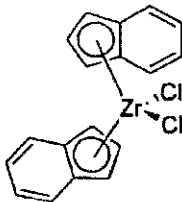
MET-II-A



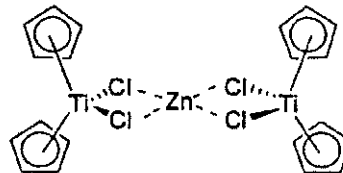
MET-II-B



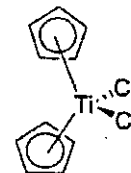
MET-II-C



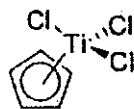
MET-II-D



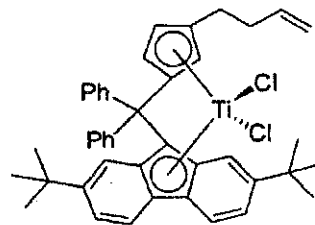
MET-II-E



MET-II-F



MET-II-G



MET-II-H