

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Organización y
Digitalización CSA Ltda

OK
16/5



Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-81313

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

CATALIZADORES DE POLIMERIZACION PARA PRODUCIR POLIMEROS CON
NIVELES BAJOS DE RAMIFICACION DE CADENA LARGA.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C08F 10/00

71. SOLICITANTE

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL LP

DOMICILIO

THE WOODLANDS, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D. C.,



No. 08-081313- -00000-0000

Fecha: 2008-08-05 15:05:08 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 232

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE REGISTRO DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente Modelo de Utilidad.

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL LP**

Dirección: 10001 Six Pines Drive, The Woodlands,
Texas 77380, Estados Unidos de América

Nacionalidad o domicilio: The Woodlands,
Texas, Estados Unidos de América

Lugar de Constitución: Texas, Estados Unidos
de América

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN**

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088

Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

41.654.882

TP

20824 CSJ

**INVENTOR(ES)
(72)**

Nombre: **VER ANEXOS**

Dirección:

VER FOLIO 224

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/061519

Fecha 02 de febrero de 2007

Publicación Internacional No. WO 2007/092753 A3

Fecha 16 de agosto de 2007

**Título (54) CATALIZADORES DE POLIMERIZACIÓN PARA PRODUCIR POLÍMEROS CON
NIVELES BAJOS DE RAMIFICACIÓN DE CADENA LARGA**

6

Clasificación Internacional (51) C08F 10/00

8 Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

(32) Fecha

2 de febrero de 2006

(31) Número de Solicitud

11/345,966

Probante de pago No. 08 - 59,028

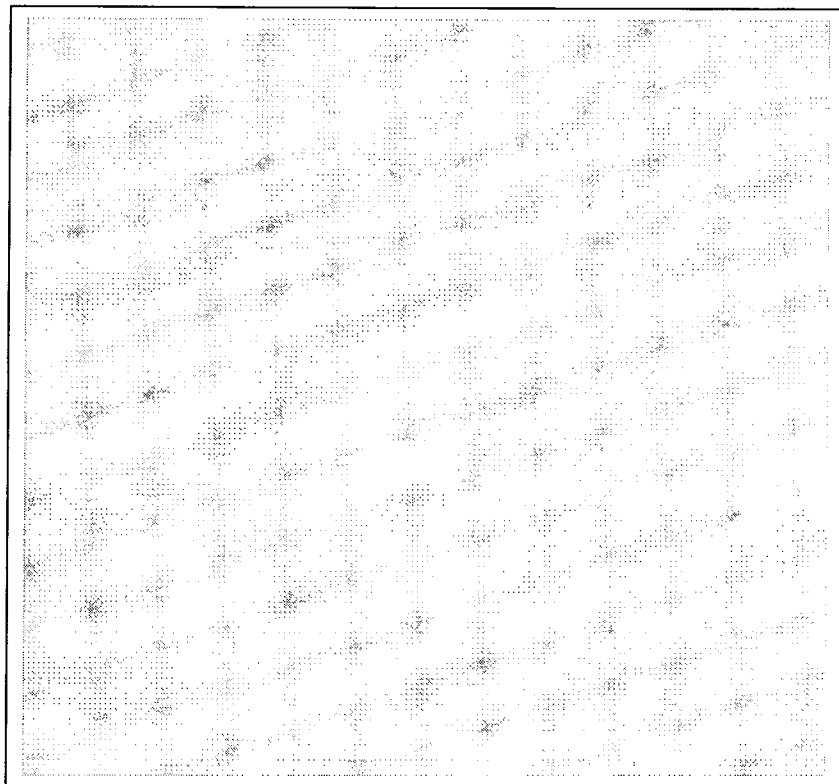
Fecha 23 de julio de 2008

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuese el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de examen preliminar (IPER)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 59,028
FECHA : JULIO 23 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-081313- -00000-0000

Fecha: 2008-08-05 15:05:08 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 232

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	693136	23/07/2008	50,740,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

R/394

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a composiciones catalizadoras, métodos y polímeros que abarcan al menos, un
5 compuesto de metaloceno del Grupo 4 que comprende, ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo puenteados, típicamente en combinación con al menos, un cocatalizador, y al menos un activador. Las composiciones y métodos descritos en la presente, proporcionan polímeros de etileno con niveles bajos
10 de ramificación de cadena.

15

20

25

CATALIZADORES DE POLIMERIZACIÓN PARA PRODUCIR POLÍMEROS CON
NIVELES BAJOS DE RAMIFICACIÓN DE CADENA LARGA

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere al campo de las
composiciones organometálicas, composiciones catalizadoras
de polimerización de olefina, métodos para la
polimerización y copolimerización de olefinas usando una
composición catalizadora y poliolefinas.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es bien sabido que las mono-1-olefinas (α -
olefinas), que incluyen etileno, pueden ser polimerizadas
con composiciones catalizadoras que emplean titanio,
15 circonio, vanadio, cromo u otros metales, a menudo
combinados con un óxido sólido y en la presencia de
cocatalizadores. Estas composiciones catalizadoras pueden
ser empleadas para tanto polimerización de etileno, así
como también copolimerización de etileno con comonómeros
20 tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, u otras α -
olefinas superiores. Por lo tanto, existe una búsqueda
constante por desarrollar nuevos catalizadores de
polimerización de olefina, procesos de activación de
catalizador y métodos para hacer y usar catalizadores que
25 proporcionarán actividades catalíticas y materiales

poliméricos ajustados a usos finales específicos.

El polietileno (PE) producido por cualquier número de métodos, en general contiene pequeñas a moderadas cantidades de moléculas ramificadas de cadena larga. En
5 algunos casos, la ramificación de cadena larga (LCB) se desea para mejorar la estabilidad de burbuja durante el soplado de película o para mejorar la capacidad de procesamiento de resinas preparadas con catalizadores de metaloceno. Sin embargo, para muchos usos, la presencia de
10 LCB es considerada indeseable debido a la elasticidad incrementada que típicamente imparte a las resinas. Por lo tanto, la capacidad para controlar el nivel de LCB en polietileno usando catalizadores a base de metaloceno, es una meta deseable.

15 Un ejemplo de esta necesidad se observa en el uso de catalizadores ansa-metalocelo o puenteado, los cuales son catalizadores deseables para los mismos propósitos, pero los cuales pueden tender a producir polímero con niveles de LCB que son perjudiciales al desempeño de la
20 película. Por lo tanto, las nuevas composiciones catalizadoras y métodos que permiten mejor control de niveles de LCB dentro de un intervalo de especificación deseado, son una meta deseable.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Esta invención abarca composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, métodos para polimerización de olefinas y polímeros y copolímeros de etileno. En el curso de la 5 examinación de catalizadores de polimerización de olefina a base de metalloceno, se descubrió que el contenido de ramificación de cadena larga (LCB) de resinas PE, hecho con tales catalizadores, se relaciona con, entre otras cosas, 10 el tipo de catalizador de metalloceno empleado, y también se relaciona con el activador particular, incluyendo el activador de óxido sólido particular o "soporte activador", el cual puede constituir un componente de la composición catalizadora.

15 En un aspecto de la presente invención, por ejemplo, se descubrió que ciertos sistemas catalizadores a base de metalloceno, pueden producir polietileno de peso molecular alto con niveles bajos de LCB, aún bajo condiciones de temperatura relativamente alta. Los 20 metallocenos útiles en la preparación de las composiciones catalizadoras de esta invención incluyen, pero no se limitan a, ansa-metallocenos, herméticamente puenteados, que comprenden un grupo alquenilo pendiente (que contiene olefina) unido al menos, a una de las porciones de tipo 25 ciclopentadienilo del ligando herméticamente puenteado, y

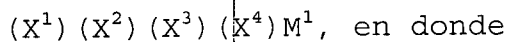
también comprende uno o dos grupos arilo, particularmente uno o dos grupos fenilo, unidos al átomo puenteado del ligando herméticamente puenteado.

De este modo, en un aspecto, la presente
5 invención abarca una composición catalizadora que comprende al menos, un compuesto *ansa*-metaloceno herméticamente puenteado que contiene una porción que contiene olefina pendiente unida al menos, a uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo y uno o dos grupos arilo unidos al átomo
10 puenteado del ligando puenteado; opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y al menos un activador. En un aspecto, al menos un activador puede ser un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente; un mineral estratificado; un
15 soporte activador de ión intercambiable; un compuesto organoaluminóxano; un compuesto organoboro; un compuesto organoborato; o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores. En otro aspecto, esta invención comprende el producto de contacto de al menos, un compuesto
20 *ansa*-metaloceno herméticamente puenteado que contiene una porción que contiene olefina pendiente unida al menos, a uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo y uno o dos grupos arilo unidos al átomo puenteado del ligando puenteado; opcionalmente, al menos un compuesto
25 organoaluminio; y al menos un activador, como se

proporciona en la presente. En este aspecto, esta invención abarca una composición de materia, una composición catalizadora para polimerización de poliolefinas, un método para preparar una composición catalizadora, un método para polimerización de olefinas, nuevos polímeros y copolímeros de etileno, y similares, en cada caso, que abarcan al menos un compuesto ansa-metaloceno herméticamente puenteado que contiene una porción que contiene olefina pendiente unida al menos, a uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo y uno o dos grupos arilo unidos al átomo puenteado del ligando puenteado; opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y al menos un activador. En otro aspecto, al menos un activador puede ser un soporte activador de óxido sólido, esto es, puede ser un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente.

En un aspecto, la composición catalizadora de esta invención puede comprender el producto de contacto de: 1) al menos un ansa-metaloceno; 2) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 3) al menos un activador; en donde:

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



M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X¹) y (X²) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

un sustituyente en (X¹) y (X²) es un grupo
 5 puenteado que tiene la fórmula ER¹R², en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X¹) como (X²), y en donde R¹ y R² son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene
 10 hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R¹ y R² es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X¹) o (X²) es un grupo alqueno insustituido o sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

15 (X³) y (X⁴) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH₄; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
 20 4) OBR^A₂ o SO₃R^A, en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, 25 fluorenilo sustituido, o el grupo alqueno sustituido es

independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno;

b) al menos un compuesto organoaluminio comprende un compuesto que tiene la fórmula:

$$\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n},$$

en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número desde 1 a 3, inclusive; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminóxano;

iii) un compuesto organoboro o uno organoborato; o

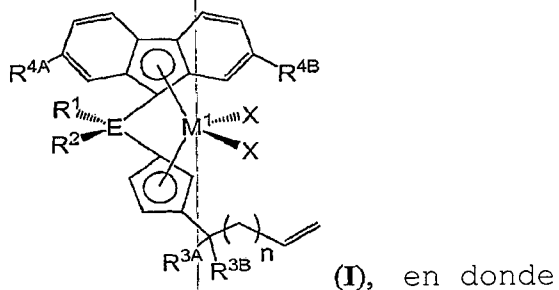
iv) cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto de esta invención, al menos un compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando: 1) al menos uno de (X³) y (X⁴) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH₄; 2) al menos un activador comprende al menos un compuesto organoaluminosano; o 3) existen ambas condiciones 1 y 2. De este modo, mientras no se pretenda ligar por teoría, se reconocerá por uno de habilidad ordinaria en la técnica, que una composición a base de metaloceno que exhibe actividad de polimerización catalítica, típicamente comprende el producto de contacto de: 1) un componente de metaloceno; 2) un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya tal ligando; y 3) un componente activador. En algunos casos, un componente puede funcionar como tanto el componente que proporciona un ligando activable, como el componente activador, por ejemplo, un organoaluminosano. En otros casos, estas dos funciones pueden ser proporcionadas por dos componentes separados, tales como un compuesto organoaluminio que puede proporcionar un ligando alquilo activable al metaloceno, y un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente que puede proporcionar la función activador. Además, en algunos casos, el compuesto metaloceno puede ya comprender un ligando activable tal

como un ligando alquilo, por lo tanto, un componente que proporciona un ligando activable no se requiere, pero puede ser un componente opcional del producto de contacto. Por lo tanto, diseñando al menos un compuesto organoaluminio como "opcional" en el producto de contacto, se pretende reflejar que el compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando no es necesario impartir la actividad catalítica a la composición que comprende el producto de contacto, como se entiende por uno de habilidad ordinaria.

En otro aspecto de la presente invención, esta invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un soporte activador, en donde:

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



M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o

un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

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

c) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en
20 donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o
25 cualquier combinación de los mismos; y

el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

En todavía otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; y 2) al menos un activador, en donde:

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

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene

hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alqueno insustituido o sustituido que tiene hasta
5 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
10 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ;
15 y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadieno sustituido, indeno sustituido, fluoreno sustituido, o el grupo alqueno sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático,
20 un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un
25 haluro; o un hidrógeno; y

b) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

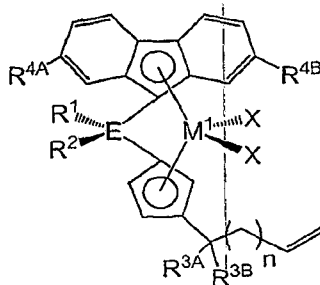
ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

Aún otro aspecto de la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; y 2) al menos un activador, en donde:

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



(IV), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

b) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o

insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto adicional de esta invención, el
5 soporte activador puede comprender un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en donde el óxido sólido comprende sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titanía, circonia, magnesia, boria,
10 óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos o mezclas de los mismos. En este aspecto, el anión de electrón atrayente puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato,
15 fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido, y similares, que incluyen cualquier combinación de los mismos. Además, el soporte
20 activador puede además, comprender un metal o ión de metal tal como zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño o cualquier combinación de los mismos. También en este aspecto, el anión de electrón atrayente puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato,
25 triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato,

trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido, y similares, que incluyen cualquier combinación de los mismos.

En aún otro aspecto de esta invención, el soporte activador puede comprender un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos. En este aspecto, el soporte activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla apilada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, esta invención además proporciona un proceso para producir una composición catalizadora de polimerización que comprende, contactar: al menos un compuesto *ansa*-metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y al menos un activador; para producir la composición, en donde al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un activador, son definidos aquí. En todavía otro

aspecto, esta invención proporciona un método para polimerización de olefinas, que comprende, contactar etileno y un comonómero de α -olefina opcional con una composición catalizadora bajo condiciones de polimerización, para formar un polímero o copolímero; en donde la composición catalizadora es proporcionada como se describe en la presente. En aún un aspecto adicional, la presente invención proporciona polímeros y copolímeros de etileno, y artículos elaborados a partir de estos, producidos contactando etileno y un comonómero de α -olefina opcional con una composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero; en donde la composición catalizadora se proporciona como se describe aquí.

En un aspecto de esta invención, la actividad de las composiciones catalizadoras de esta invención, puede ser mejorada precontactando algunos componentes de reacción de polimerización para formar una primera mezcla, por un periodo de tiempo, antes de que esta mezcla sea entonces contactada con los componentes de polimerización restantes, formando una segunda mezcla, por un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, el compuesto *ansa*-metaloceno puede ser precontactado con algunos otros componentes de reacción de polimerización, que incluyen pero no se limitan a, por ejemplo, un monómero de α -olefina y un cocatalizador de

organoaluminio, por algún periodo de tiempo antes que esta mezcla sea contactada con los componentes de reacción de polimerización restantes, que incluyen pero no se limitan a, un soporte activador de óxido sólido. La primera mezcla es típicamente llamada la mezcla "precontactada" y comprende, componentes precontactados, y la segunda mezcla es típicamente llamada la mezcla "post-contactada" y comprende componentes post-contactados. Por ejemplo, la mezcla de al menos un metaloceno, al menos un monómero de olefina, y al menos un compuesto cocatalizador de organoaluminio, antes que esta mezcla sea contactada con el soporte activador, es un tipo de mezcla "precontactada". La mezcla de metaloceno, monómero, cocatalizador de organoaluminio, y soporte activador ácido, formada de contactar la mezcla precontactada con el soporte activador ácido, es de este modo llamada la mezcla "posteriormente contactada". Esta terminología es usada con respecto a que tipo de reacción ocurre, si la hay, entre los componentes de las mezclas. Por ejemplo, de conformidad con esta descripción, es posible para el compuesto organoaluminio precontactado, una vez que es mezclado con el metaloceno o metalocenos y el monómero de olefina, tener una formulación y estructura química diferente a partir del compuesto organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada.

Esta invención también comprende métodos para elaborar composiciones catalizadoras que utilizan al menos, un catalizador ansa-metaloceno, opcionalmente al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un activador. Los
5 métodos de esta invención incluyen, precontactar cualquiera de los componentes catalizadores seleccionados, por ejemplo, el catalizador metaloceno y un cocatalizador de organoaluminio con una olefina, típicamente pero no necesariamente, un monómero a ser polimerizado o
10 copolimerizado, previo a contactar esta mezcla precontactada con cualquiera de los componentes catalizadores restantes, en este ejemplo, el soporte activador de óxido sólido.

En aún otro aspecto, la presente invención además
15 comprende nuevas composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, y métodos para polimerizar olefinas que pueden resultar en productividad mejorada. En un aspecto, estos métodos se pueden llevar a cabo sin la necesidad de usar concentraciones a gran exceso
20 del cocatalizador de organoaluminóxano costoso, tal como metilaluminóxano (MAO), o la composición catalizadora puede ser sustancialmente libre de aluminóxanos tales como MAO. Esto es, las composiciones catalizadoras de esta invención pueden tener actividad de polimerización en la
25 ausencia sustancial de aluminóxanos. Sin embargo, esta

invención también proporciona una composición catalizadora que comprende un compuesto ansa-metaloceno y un aluminoxano. Por lo tanto, en este aspecto, la composición catalizadora no se requiere que comprenda ya sea un soporte
5 activador ácido en donde el soporte activador comprende un óxido sólido químicamente tratado, y la composición catalizadora no se requiere que comprenda un compuesto organoaluminio.

Adicionalmente, esta invención abarca un proceso
10 que comprende contactar al menos, un monómero y la composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para producir el polímero. De este modo, esta invención comprende métodos para polimerización de olefinas usando las composiciones catalizadoras preparadas como se describe
15 en la presente.

La presente invención también abarca nuevas poliolefinas.

Esta invención también comprende un artículo que comprende el polímero producido con la composición
20 catalizadora de esta invención.

Estas y otras características, aspectos, modalidades, y ventajas de la presente invención, llegarán a ser aparentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 ilustra las estructuras de metallocenos específicos usados en los Ejemplos inventivos.

La Figura 2 ilustra las estructuras de metallocenos
5 específicos usados en los Ejemplos comparativos.

La Figura 3 ilustra datos obtenidos a partir de análisis SEC-MALS del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos inventivos 1-4 (trazo de R_g contra P_m).

La Figura 4 ilustra datos obtenidos a partir de
10 análisis SEC-MALS del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos inventivos 5-10 (trazo de R_g contra P_m).

La Figura 5 ilustra datos obtenidos a partir de análisis SEC-MALS del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos inventivos 10 y 11 (trazo de R_g contra P_m).

La Figura 6 proporciona un trazo de viscosidad de
15 corte cero contra peso molecular, específicamente, $\log(\eta_0)$ contra $\log(P_m)$ para polímeros preparados de conformidad con los Ejemplos inventivos 1-11.

La Figura 7 proporciona un trazo de viscosidad de
20 corte cero contra peso molecular, específicamente, $\log(\eta_0)$ contra $\log(P_m)$ para polímeros preparados de conformidad con los Ejemplos inventivos 14-16.

La Figura 8 proporciona comparación de cromatogramas de permeación en gel (GPCs) para homopolímero
25 de etileno de los Ejemplos inventivos 1-11 (E1-E11) y

Ejemplos comparativos 14-16 (E14-E16).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona nuevas
5 composiciones catalizadoras, métodos para preparar
composiciones catalizadoras, métodos para usar las
composiciones catalizadoras para polimerizar olefinas,
polímeros de olefina y artículos preparados a partir de
estas. En un aspecto, esta invención abarca una composición
10 catalizadora que comprende al menos, un compuesto ansa-
metaloceno altamente puenteado que comprende, una porción que
contiene olefina pendiente a un ligando de tipo
ciclopentadienilo y al menos un grupo arilo unido al átomo
puenteado del ligando puenteado, al menos un activador, y
15 opcionalmente al menos un compuesto de organoaluminio. En
otro aspecto, esta invención comprende métodos para hacer las
composiciones catalizadoras descritas en la presente, y aún
en un aspecto adicional, esta invención comprende métodos
para polimerización de olefinas empleando la composición
20 catalizadora descrita en la presente. Como se describe
anteriormente, la designación de al menos un compuesto
organoaluminio como un componente opcional en el producto de
contacto, es propuesta para reflejar que el compuesto
organoaluminio puede ser opcional cuando no es necesario
25 impartir actividad catalítica a la composición que comprende

el producto de contacto, como se entiende por uno de habilidad ordinaria. Sigue una descripción detallada de los componentes del producto de contacto.

5 Composiciones y Componentes Catalizadores

Los Compuestos de Metalloceno

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende al menos, un compuesto ansa-metalloceno herméticamente puenteado que
10 comprende, una porción que contiene olefina unida a un ligando de tipo ciclopentadienilo y al menos un grupo arilo unido al átomo puenteado del ligando puenteado, al menos un activador, y opcionalmente al menos un compuesto organoaluminio como se describe adicionalmente aquí.

15 Como se usa en la presente, el término puenteado o ansa-metalloceno, se refiere simplemente a un compuesto metalloceno en el cual, dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula, están ligados por una porción puenteada. Ansa-metallocenos útiles son típicamente
20 "herméticamente puenteados", significando que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo están conectados por un grupo puenteado, en donde los enlaces más cortos de la porción puenteada entre los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo, es un átomo único. De este modo, la
25 longitud del puente o la cadena entre los dos ligandos de

tipo η^5 -cicloalcadienilo es un átomo, aunque este átomo
 puenteado es sustituido. Los metallocenos de esta invención
 son por lo tanto, compuestos de tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo)
 puenteados, en donde las porciones η^5 -cicloalcadienilo
 5 incluyen ligandos ciclopentadienilo sustituidos, ligandos
 indenilo sustituidos, ligandos fluorenilo sustituidos, y
 similares, en donde un sustituyente en estos ligandos de tipo
 ciclopentadienilo son un grupo puenteado que tiene la fórmula
 ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio,
 10 un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y en donde E está
 unido a ambos ligandos de tipo ciclopentadienilo. En este
 aspecto, R^1 y R^2 pueden ser seleccionados independientemente
 de un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los
 cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en
 15 donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo.

En este aspecto, un sustituyente en los ligandos de
 tipo ciclopentadienilo de metalloceno puede ser un grupo
 puenteado que tiene la fórmula $>CR^1R^2$, $>SiR^1R^2$, $>GeR^1R^2$, o
 $>SnR^1R^2$, en donde R^1 y R^2 pueden ser seleccionados
 20 independientemente de un grupo alquilo o un grupo arilo,
 cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono,
 o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo
 arilo. Ejemplos de grupos ER^1R^2 puenteados incluyen, pero
 no se limitan a, $>CPh_2$, $>SiPh_2$, $>GePh_2$, $>SnPh_2$, $>C(tolilo)_2$,
 25 $>Si(tolilo)_2$, $>Ge(tolilo)_2$, $>Sn(tolilo)_2$, $>CMePh$, $>SiMePh$,

>GeMePh, >SnMePh, >CEtPh, >CPrPh, >CBuPh, >CMe(tolilo),
 >SiMe(tolilo), >GeMe(tolilo), >SnMe(tolilo), >CHPh,
 >CH(tolilo), y similares.

Además, al menos un sustituyente en al menos uno
 5 de los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es un grupo
 hidrocarbilo que contiene olefina sustituida o no
 sustituida, que tiene hasta 12 átomos de carbono, los
 cuales son referidos aquí como un "grupo alqueno", con
 respecto de la regioquímica de la funcionalidad alqueno. En
 10 este aspecto, este grupo hidrocarbilo que contiene olefina,
 está unido a uno de los ligandos de tipo η^5 -
 cicloalcadienilo del ligando puenteado, en donde el enlace
 olefínico es distal del ligando de tipo η^5 -
 cicloalcadienilo, y por lo tanto, puede ser descrito como
 15 un grupo alqueno pendiente. De este modo, un sustituyente
 en un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido,
 o un fluorenilo sustituido del metalloceno, comprende un
 grupo alqueno, en tal caso, los ansa-metallocenos pueden
 ser descritos por contener una cadena hidrocarbilo unida a
 20 uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo, el cual
 comprende una porción olefínica.

En otro aspecto, al menos un ansa-metalloceno de
 esta invención, comprende un compuesto que tiene la
 fórmula:

25 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

5 un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como (X^2), y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo
10 alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo insustituido o sustituido que tiene hasta
15 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo,
20 cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el
25 ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido,

fluorenilo sustituido, o el grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo 5 nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno.

En un aspecto de la presente invención, el grupo 10 hidrocarbilo que contiene olefina está unido a uno de los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo del ligando puenteado, esto es, el grupo alquenilo, puede tener hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo alquenilo puede tener hasta aproximadamente 12 átomos 15 de carbono, hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, o hasta aproximadamente 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquenilo incluyen, pero no se limitan a, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo u octenilo. En otro aspecto, el grupo alquenilo es 3-butenilo o 4-pentenilo. De este 20 modo, en un aspecto, el grupo insaturado pendiente pueden contener el doble enlace carbono-carbono desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 7 átomos de carbono removidos del ligando de tipo ciclopentadienilo mismo, y en otro aspecto, desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 25 4 átomos removidos del ligando de tipo ciclopentadienilo

30

mismo.

En todavía otro aspecto, el grupo hidrocarbilo que contiene olefina, esto es el grupo alquenilo, puede ser sustituido o insustituido. Por ejemplo, cualquier
5 sustituyente en el grupo alquenilo cuando se presenta, puede ser seleccionado independientemente de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos cíclicos y alifáticos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo
10 fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo boro, o un análogo sustituido del mismo, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno. El hidrógeno es listado como un sustituyente
15 posible en el grupo alquenilo en el contexto que el hidrógeno puede agregarse a una porción insaturada dentro del grupo alquenilo, tan pronto como no destruya el grupo alquenilo. De este modo, el hidrógeno es un sustituyente posible en cualquier porción insaturada dentro del grupo
20 alquenilo, tan pronto como no se añada a través de la porción muy olefínica necesaria para que este grupo sea considerado un grupo alquenilo. Además, esta descripción de otros sustituyentes, en el átomo del grupo alquenilo puede incluir, análogos de heteroátomo sustituido, lineal,
25 ramificado sustituido o no sustituido, de estas porciones.

Ejemplos de grupos hidrocarbilo olefínicos, específicamente grupos alquenilo que pueden ser unidos al menos a una porción de tipo ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a, 3-butenilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4-pentenilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5-hexenilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6-heptenilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7-octenilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3-metil-3-butenilo [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], 4-metil-3-pentenilo [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1,1-dimetil-3-butenilo [$\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$], 1,1-dimetil-4-pentenilo [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$], y similares, o cualquier análogo sustituido del mismo. En un aspecto, el grupo insaturado unido al grupo puenteado, puede ser 3-butenilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4-pentenilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), o un análogo sustituido del mismo.

Además de contener un grupo puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 y al menos un grupo alquenilo como se describe en la presente, los ligandos de tipo ciclopentadienilo pueden también tener otros sustituyentes. Por ejemplo, estos sustituyentes pueden ser seleccionados de los mismos grupos químicos o porciones que pueden servir como los ligandos (X^3) y (X^4) de *ansa*-metalocenos. De este modo, cualquier sustituyente adicional en los ligandos de tipo ciclopentadienilo; y cualquier sustituyente en el grupo alquenilo sustituido; y (X^3) y (X^4), pueden ser independientemente seleccionados de un grupo alifático, un

grupo aromático, un grupo cíclico o una combinación de grupos cíclicos y alifáticos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo boro, o un análogo sustituido del mismo, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; tan pronto como estos grupos no terminen la actividad de la composición catalizadora. Además, esta lista incluye sustituyentes que pueden ser caracterizados en más de una de estas categorías tales como bencilo. Esta lista también incluye hidrógeno, por lo tanto, la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido, incluye indenilos parcialmente saturados y fluorenilos que incluyen, pero no se limitan a, grupos tetrahidroindenilo, grupos tetrahidrofluorenilo, y grupos octahidrofluorenilos.

Ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado abajo, a menos que se especifique de otro modo, R es seleccionado independientemente de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido del mismo, que incluye pero no se limita a, un haluro, un alcóxido, o un análogo de amida sustituido o derivado del mismo;

cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También incluidos en estos grupos están cualquiera de los análogos insustituídos, ramificados o lineales de los mismos.

5 Ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, un grupo cíclico, y similares, e incluye todos los derivados o análogos
10 sustituidos, insustituídos, ramificados y lineales del mismo, en cada caso que tienen desde uno hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. De este modo, grupos alifáticos incluyen pero no se limitan a, hidrocarburos tales como parafinas y alqueno. Por ejemplo, grupos
15 alifáticos como se usan en la presente incluyen, metilo, etilo, propilo, n-butilo, ter-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, penteno, buteno y similares.

20 Ejemplos de grupos aromáticos en cada caso incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antraceno y similares, que incluyen derivados sustituidos del mismo, en cada caso, que tienen desde 6 hasta aproximadamente 25 carbonos. Derivados sustituidos de
25 compuestos aromáticos incluyen pero no se limitan a,

tolilo, xililo, mesitilo, y similares, que incluyen cualquier derivado sustituido de heteroátomo del mismo.

Ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, 5 cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tales como fenilo, grupos bicíclicos, y similares, que incluyen derivados sustituidos de los mismos, en cada caso, que tienen desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. De este modo, grupos cíclicos sustituidos con 10 heteroátomo tales como furanilo, están incluidos en la presente.

En tal caso, grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se 15 limitan a, grupos tales como: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$, en donde m es un número entero desde 1 hasta aproximadamente 10, y q es un número entero desde 1 hasta 11, inclusive; o $-(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$, en donde m es un número entero desde 1 hasta aproximadamente 10, y q es un número entero desde 1 hasta 20 9, inclusive. En cada caso y como se define anteriormente, R es seleccionado independientemente de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, que incluye pero no se limitan a, un haluro, un 25 alcóxido, o un derivado sustituido de amida o análogo del

mismo; cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, grupos alifáticos y cíclicos incluyen, pero no se limitan a: $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$;
 5 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$;
 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$;
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$;
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$; cualquier regioisómero del mismo, y cualquier derivado sustituido del
 10 mismo.

Ejemplos de haluros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro.

En cada caso, grupos de oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales incluyen, pero no
 15 se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi ($-\text{OR}$) y similares, que incluyen derivados sustituidos del mismo, en donde R es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.
 20 Ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi, grupos ($-\text{OR}$), incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

En cada caso, grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen pero no
 25 se limitan a, $-\text{SR}$ y similares, que incluyen derivados

sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

5 En cada caso, grupos de nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos $-NR_2$ o piridilo y similares, que incluyen derivados sustituidos del mismo, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo
10 sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

 En cada caso, grupos fosforoso son grupos que contienen fósforo, los cuales incluyen, pero no se limitan a, $-PR_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos
15 del mismo, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

 En cada caso, grupos arsénico son grupos que
20 contienen arsénico, los cuales incluyen pero no se limitan a, $-AsR_2$, y similares, que incluyen derivados sustituidos del mismo, en donde R en cada caso, es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene desde 1 hasta
25 aproximadamente 20 átomos de carbono.

En cada caso, grupos de carbono son grupos que contienen carbono, los cuales incluyen pero no se limitan a, grupos alquil haluro que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro, con 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos alquenoilo o alquenoil haluro con 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos aralquilo o aralquil haluro con 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, y similares, que incluyen derivados sustituidos del mismo.

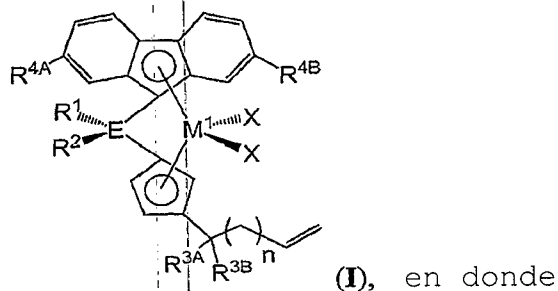
En cada caso, grupos silicio son grupos que contienen silicio, los cuales incluyen pero no se limitan a, grupos sililo tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo y similares, los cuales en cada caso, tienen desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Por ejemplo, grupos de silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.

En cada caso, grupos de boro son grupos que contienen boro, los cuales incluyen pero no se limitan a, - BR_2 , - BX_2 , - BRX , en donde X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, alquil tiolato, y similares, y en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

En otro aspecto de esta invención, (X^3) y (X^4) son seleccionados independientemente de un grupo alifático, un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, un grupo amido, un grupo fosfino, un grupo alquilóxido, un grupo arilóxido, un alcansulfonato, un arensulfonato, o un trialquilsililo, o un derivado sustituido del mismo, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro. En aún otro aspecto, (X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono. En todavía otro aspecto, (X^3) y (X^4) son seleccionados independientemente de un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, o un haluro. En otro aspecto, (X^3) y (X^4) son seleccionados independientemente de fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro. En aún otro aspecto, (X^3) y (X^4) son cloruro. En todavía otro aspecto, (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 .

Un aspecto adicional de la invención proporciona que al menos un ansa-metaloceno de esta invención comprenda

un compuesto que tiene la fórmula:



M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

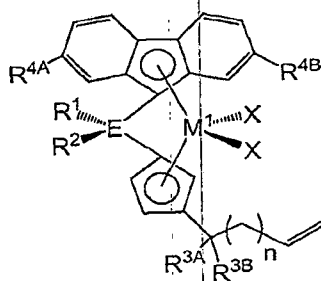
R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

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



(II), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

X es F, Cl, Br, o I;

E es C o Si;

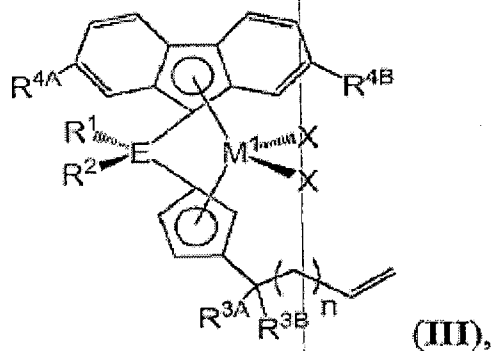
R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

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



en donde

M^1 es circonio o hafnio;

X es Cl, Br, o I;

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente metilo o fenilo,

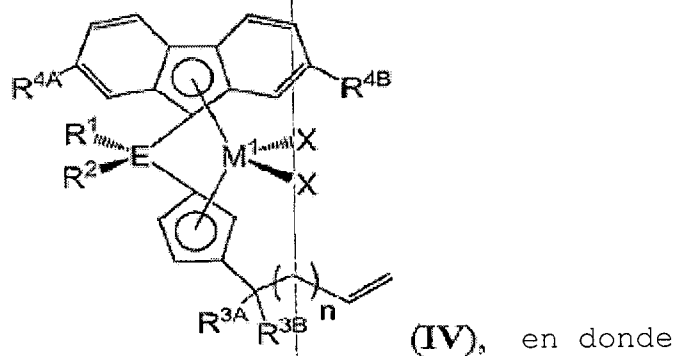
en donde al menos uno de R^1 o R^2 es fenilo;

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

n es 1 ó 2; y

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

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



M^1 es circonio o hafnio;

X es independientemente, H, BH_4 , metilo, fenilo,

bencilo, neopentilo, trimetilsililmetilo, CH_2CMe_2Ph ;

$\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$; $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; o $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$;

E es C o Si;

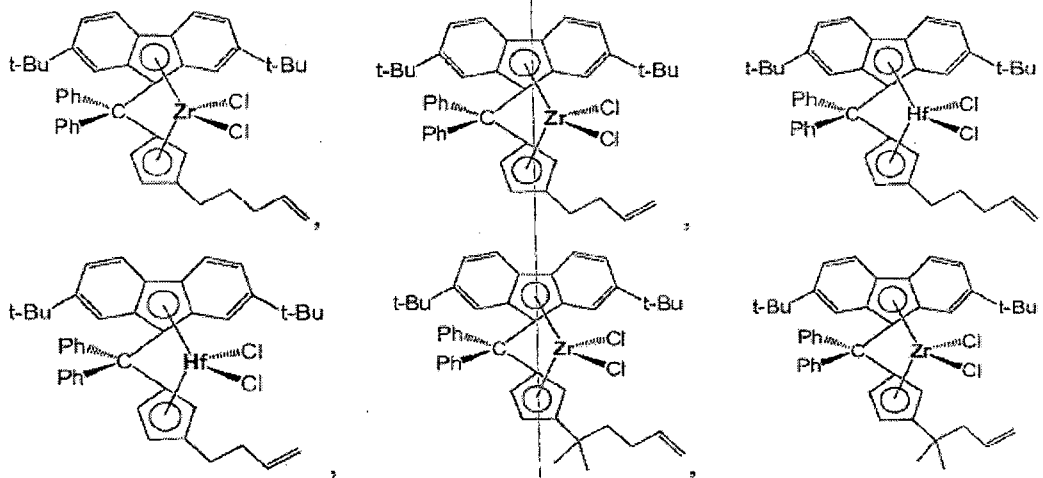
R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

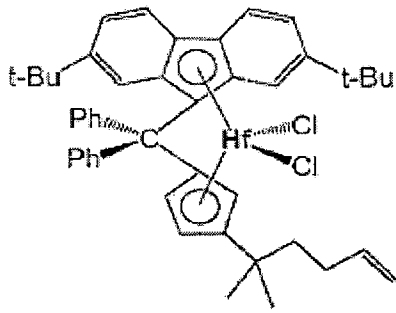
R^{3A} y R^{3B} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

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

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

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

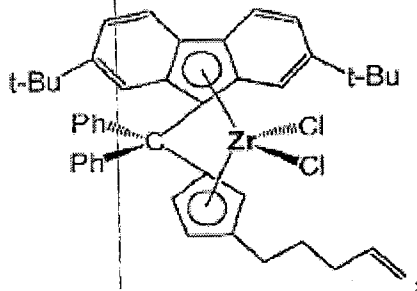




5

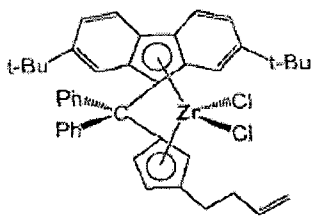
combinación del mismo.

En todavía otro aspecto, al menos un *ansa-*metaloceno de esta invención, puede comprender o ser

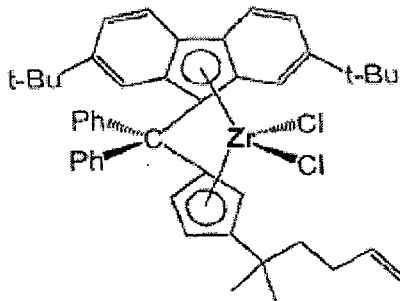
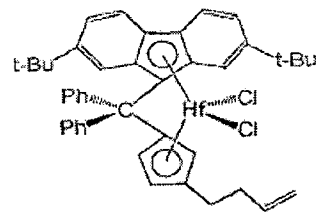
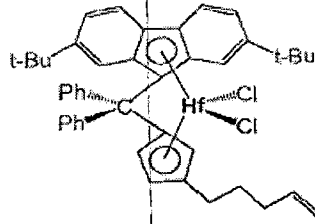


10

seleccionado de,



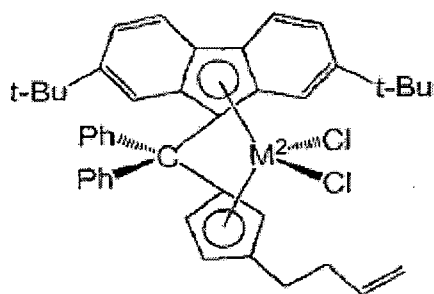
15



20

, o cualquier combinación de los mismos. Aún otro aspecto de la presente invención proporciona un compuesto de metaloceno que tiene la fórmula:

25



5

, en donde M^2 es Zr o Hf.

Se han reportado numerosos procesos para preparar compuestos de metalloceno que pueden ser empleados en esta invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses Nos. 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 10 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,578, 5,705,579, 6,187,880, y 6,509,427 describen tales métodos. Otros procesos para preparar 15 compuestos de metalloceno que pueden ser empleados en esta invención, han sido reportados en las referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mul. Catal A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, 20 M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; Jung, M., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany, 1997; Piefer, B., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany, 1995; and Zenk, 25 R., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth,

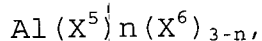
Bayreuth, Germany, 1994. Los siguientes tratados también describen tales métodos: Wailes, P. C; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; New York, 1974.; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; and Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; New York, 1986.

El Compuesto Organoaluminio

10 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende al menos, un compuesto ansa-metaloceno herméticamente puenteado que comprende una porción que contiene olefina unida a un ligando de tipo ciclopentadienilo y al menos un grupo arilo
15 unido al átomo puenteado del ligando puenteado, al menos un soporte activador oxídico sólido, y opcionalmente al menos un compuesto organoaluminio. De este modo, la designación de al menos un compuesto organoaluminio como opcional, se pretende para reflejar que el compuesto organoaluminio
20 puede ser opcional cuando no es necesario para impartir actividad catalítica a la composición que comprende el producto de contacto, como se entiende por uno de habilidad ordinaria, como se describe en la presente.

 Los compuestos organoaluminio que pueden ser
25 usados en esta invención incluyen, pero no se limitan a,

compuestos con la fórmula:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número desde 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^5) es un alquilo que tiene desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos de porciones (X^5) incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo y similares. En otro aspecto, ejemplos de porciones (X^5) incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, isohexilo, heptilo, octilo y similares. En otro aspecto, (X^6) puede ser seleccionado independientemente de fluoruro, cloruro, bromuro, metóxido, etóxido o hidruro. En aún otro aspecto, (X^6) puede ser cloruro.

En la fórmula $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no está restringido para ser un número entero, por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos sesquihaluros, otros compuestos de agrupamiento organoaluminio, y similares.

En general, ejemplos de compuestos organoaluminio que pueden ser usados en esta invención incluyen, pero no

se limitan a, compuestos de trialquilamonio, compuestos de haluro de dialquilamonio, compuestos de alcóxido de dialquilamonio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de compuestos
5 organoaluminio que son empleados en esta invención incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio,
10 etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos. Si el isómero alquilo particular no se especifica, el compuesto está propuesto para abarcar todos los isómeros que pueden originarse de un grupo alquilo especificado
15 particular. De este modo, en otro aspecto, ejemplos de compuestos organoaluminio que pueden ser usados en esta invención incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio,
20 trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, la presente invención comprende precontactar el ansa-metaloceno con al menos, un compuesto
25 de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una

mezcla precontactada, antes de contactar esta mezcla precontactada con el soporte activador sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalizadora es preparada en esta manera, típicamente aunque no
5 necesariamente, una porción del compuesto organoaluminio se agrega a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto organoaluminio se agrega a la mezcla post-contactada preparada cuando la mezcla precontactada es contactada con el activador de óxido sólido. Sin embargo,
10 todo el compuesto organoaluminio puede ser usado para preparar el catalizador en ya sea la etapa de precontacto o post-contacto. Alternativamente, todos los componentes catalizadores pueden ser contactados en una etapa única.

Además, más de un compuesto organoaluminio puede
15 ser usado, en cualquiera de la etapa de precontacto o post-contacto, o en cualquier procedimiento en el cual, los componentes catalizadores están contactados. Cuando un compuesto organoaluminio se agrega en etapas múltiples, las cantidades de compuesto organoaluminio descritas en la
20 presente incluyen, la cantidad total de compuesto organoaluminio usado en tanto las mezclas precontactadas y postcontactadas, y cualquier compuesto organoaluminio adicional agregado al reactor de polimerización. Por lo tanto, cantidades totales de compuestos organoaluminio son
25 descritas, con respecto a si un compuesto organoaluminio

único se usa, o más de un compuesto organoaluminio. En otro aspecto, los compuestos organoaluminio típicos usados en esta invención incluyen, pero no se limitan a, trietilaluminio (TEA), tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio o cualquier combinación de los mismos.

El Activador

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende, al menos un compuesto ansa-metaloceno herméticamente puenteado como se describe en la presente; opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y al menos un activador. En otro aspecto, al menos un activador puede ser un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente; un mineral estratificado; un soporte activador intercambiable de ión; un compuesto organoaluminóxano; un compuesto organoboro; un compuesto organoborato; o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores, cada uno de los cuales es proporcionado en la presente.

Soportes Activadores de Óxido Sólido Químicamente Tratados

En un aspecto, la presente invención abarca composiciones catalizadoras que comprenden, un soporte activador ácido, el cual puede comprender un óxido sólido

químicamente tratado, y el cual es típicamente usado en combinación con un compuesto organoaluminio. En otro aspecto, el soporte activador comprende al menos, un óxido sólido tratado con al menos un anión de electrón atrayente; en donde el óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, y similares, o cualquier mezcla o combinación de los mismos; y en donde el anión de electrón atrayente puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido, o cualquier combinación de los mismos.

El soporte activador incluye el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión de electrón atrayente. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. El óxido sólido puede ser opcionalmente calcinado antes de contactar la fuente de anión de electrón atrayente. El producto de contacto puede también ser calcinado ya sea durante o después que el compuesto de

óxido sólido es contactado con la fuente de anión de electrón atrayente. En este aspecto, el compuesto de óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. En otro aspecto, el soporte activador puede comprender el producto de
5 contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente de anión de electrón atrayente.

El soporte activador exhibe actividad calcinada intensificada comparada con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El soporte activador también
10 funciona como un activador catalizador comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras no se pretenda ser ligado por teoría, se cree que el soporte activador puede funcionar como compuesto que soporta óxido sólido con una función ionizante, polarizante o enlace
15 debilitado adicional, colectivamente llamada una función de "activación", debilitando el enlace de metal-ligando entre un ligando aniónico y el metal en el metalloceno. De este modo, el soporte activador es considerado por exhibir una función de "activación", con respecto a si ioniza el
20 metalloceno, resume un ligando aniónico para formar un par de ión, debilita el enlace de metal-ligando en el metalloceno, simplemente se coordina a un ligando aniónico cuando contacta el soporte activador, o cualquier otros mecanismos por los cuales podría ocurrir la ionización,
25 polarización o debilitación de enlace. En la preparación de

52

la composición catalizadora a base de metalloceno de esta invención, el soporte activador es típicamente usado junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metalloceno, que
5 incluye pero no se limita al menos, a un compuesto organoaluminio, cuando el compuesto metalloceno no comprende ya tal ligando.

En todavía otro aspecto, el soporte activador de esta invención comprende un material de óxido inorgánico
10 sólido, un material de óxido mezclado, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que son químicamente tratados con un componente de electrón atrayente, y opcionalmente tratado con al menos, otro ión metálico. De este modo, el óxido sólido de esta invención abarca
15 materiales óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxido mezclado" tales como sílice-alúmina o sílice-circonia o sílice-titania, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido de metal mezclado tales como sílice-alúmina, con más de un metal combinado con oxígeno
20 para formar un compuesto de óxido sólido, pueden ser elaborados por co-gelificación, impregnación o deposición química, y están abarcados por esta invención.

En aún otro aspecto de esta invención, el soporte activador además comprende un metal o ión de metal tal como
25 zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño,



tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de soportes activadores que además comprenden un metal o ión de metal incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada de zinc, alúmina fluorada
5 impregnada de zinc, sílice-alúmina clorada impregnada de zinc, sílice-alúmina fluorada impregnada de zinc, alúmina sulfatada impregnada de zinc y cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, el soporte activador de esta
10 invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, el cual exhibe comportamiento ácido Lewis o ácido Brønsted. El óxido sólido es químicamente tratado con un componente de electrón atrayente, típicamente un anión de electrón atrayente, para formar un
15 soporte activador. Mientras no se pretenda ligar por la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente de electrón atrayente, aumenta o intensifica la acidez del óxido. De este modo, el soporte activador exhibe acidez Lewis o Brønsted, la cual es
20 típicamente mayor que la acidez Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratados o no tratados químicamente, es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo
25 reacciones catalizadas por ácido.

52

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

Ejemplos adecuados de materiales o compuestos de óxido sólido que pueden ser usados en el óxido sólido químicamente tratado de la presente invención incluyen pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, que incluyen óxidos mezclados del mismo, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos mezclados que pueden ser usados en el soporte activador de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, óxidos mezclados de cualquier combinación de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th,

Ti, V, W, Y, Zn, Zr, y similares. Ejemplos de óxidos mezclados que pueden ser usados en el soporte activador de la presente invención también incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, muchas arcillas minerales, arcillas apiladas, 5 alúmina-titania, alúmina-circonia, aluminofosfato, y similares.

En un aspecto adicional de esta invención, el material de óxido sólido es químicamente tratado 10 contactándolo con al menos, un componente de electrón atrayente, típicamente una fuente de anión de electrón atrayente. Además, el material de óxido sólido es opcionalmente químicamente tratado con al menos, otro ión metálico que puede ser el mismo o diferente de cualquier 15 elemento metálico que constituye el material de óxido sólido, después de calcinamiento para formar un óxido sólido químicamente tratado impregnado con metal o que contiene metal. Alternativamente, un material de óxido sólido y una fuente de anión de electrón atrayente, son 20 contactados y calcinados simultáneamente. El método por el cual el óxido es contactado con un componente de electrón atrayente, típicamente una sal o un ácido de un anión de electrón atrayente, incluye pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación del compuesto 25 sobre otro, y similares. Típicamente, siguiendo cualquier

56

método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión de electrón atrayente, y opcionalmente el ión de metal, se calcina.

El componente de electrón atrayente usado para
5 tratar el óxido, puede ser cualquier componente que incrementa la acidez Lewis o Brønsted del óxido sólido después del tratamiento. En un aspecto, el componente de electrón atrayente es típicamente un anión de electrón atrayente derivado de una sal, un ácido u otro compuesto,
10 tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como una fuente o precursor para tal anión. Ejemplos de aniones de electrón atrayente incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato,
15 trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido, y similares, que incluyen cualquiera de las
20 mezclas o combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos aniónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones de electrón atrayente, pueden también ser empleados en la presente invención. En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido sólido
25 sulfatado, y en otro aspecto, el óxido químicamente tratado

comprende alúmina sulfatada.

Los términos alcansulfonato y alquilsulfonato, se refieren a aniones que tienen la fórmula general $[R^B\text{SO}_2\text{O}]^-$ y $[(R^B\text{O})\text{SO}_2\text{O}]^-$, respectivamente, en donde R^B es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono, que es opcionalmente sustituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF_3 , Ph, xililo, mesitilo u OPh. De este modo, el alcansulfonato y alquilsulfato puede ser referido por ser ya sea sustituido o insustituido. En un aspecto, el grupo alquilo del alcansulfonato o alquilsulfonato puede tener hasta 12 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo alquilo del alcansulfonato o alquilsulfonato puede tener hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. En aún otro aspecto, ejemplos de alcansulfonatos incluyen, pero no se limitan a, metansulfonato, etansulfonato, 1-propansulfonato, 2-propansulfonato, 3-metilbutansulfonato, trifluorometansulfonato, tricloro-metansulfonato, clorometansulfonato, 1-hidroxietansulfonato, 2-hidroxi-2-propansulfonato, 1-metoxi-2-propansulfonato y similares. En todavía otro aspecto, ejemplos de alquilsulfatos incluyen, pero no se limitan a, metilsulfato, etilsulfato, 1-propilsulfato, 2-propilsulfato, 3-metilbutilsulfato, trifluorometansulfato, triclorometilsulfato, clorometilsulfato, 1-hidroxietilsulfato, 2-hidroxi-2-

propilsulfato, 1-metoxi-2-propilsulfato y similares.

El término arensulfonato se refiere a aniones que tienen la fórmula general $[\text{Ar}^{\text{A}}\text{SO}_2\text{O}]^-$, en donde Ar^{A} es un grupo arilo que tiene hasta 14 átomos de carbono, que es
 5 opcionalmente sustituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBu, OCF_3 , Ph, OPh, o R^{C} , es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono. De este modo, el arensulfonato puede ser referido como un
 10 arensulfonato sustituido o no sustituido. Debido a que el grupo arilo Ar^{A} puede ser sustituido con una cadena lateral alquilo, R^{C} , el cual incluye una cadena lateral alquilo larga, el término arensulfonato está propuesto para incluir los detergentes. En un aspecto, el grupo arilo del
 15 arensulfonato puede tener hasta 10 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo arilo del arensulfonato puede tener 6 átomos de carbono. En aún otro aspecto, ejemplos de arensulfonatos incluyen, pero no se limitan a, bencensulfonato, naftalensulfonato, p-toluensulfonato, m-
 20 toluensulfonato, 3,5-xilensulfonato, trifluorometoxibencensulfonato, tricloro-
 metoxibencensulfonato, trifluorometilbencensulfonato, triclorometilbencensulfonato, fluorobencensulfonato, clorobencensulfonato, 1-hidroxietanbencensulfonato, 3-
 25 fluoro-4-metoxibencensulfonato y similares.

Cuando el componente de electrón atrayente comprende una sal del anión de electrón atrayente, el contraión o catión de la sal, puede ser cualquier catión que permita a la sal revertirse o descomponerse nuevamente al ácido durante la calcinación. Factores que detectan la adecuabilidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión de electrón atrayente incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el solvente deseado, la carencia de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento iónico entre el catión y anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión y similares, y estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión de electrón atrayente incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares.

Además, combinaciones de uno o más aniones de electrón atrayente diferentes en proporciones variantes, pueden ser usados para ajustar la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Combinaciones de componentes de electrón atrayente pueden ser contactadas con el material óxido simultáneamente o individualmente, y cualquier orden que proporciona la acidez del soporte activador deseado. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos de fuente de

anión de electrón atrayente en dos o más etapas de contacto separadas. De este modo, un ejemplo de tal proceso por el cual se prepara un soporte activador, es como sigue. Un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de 5 compuestos de óxido, se contactan con un primer compuesto de fuente de anión de electrón atrayente para formar una primera mezcla, esta primera mezcla es entonces calcinada, la mezcla primero calcinada es entonces contactada con un segundo compuesto de fuente de anión de electrón atrayente 10 para formar una segunda mezcla, seguida por calcinación de dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En tal proceso, el primero y segundo compuestos de fuente de anión de electrón atrayente, son típicamente compuestos diferentes, aunque pueden ser el 15 mismo compuesto.

En un aspecto de la invención, el soporte activador de óxido sólido, es producido por un proceso que comprende:

- 1) contactar un compuesto de óxido sólido con 20 al menos, un compuesto de fuente de anión de electrón atrayente para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

En otro aspecto de esta invención, el soporte 25 activador de óxido sólido es producido por un proceso que

comprende:

1) contactar al menos un compuesto de óxido sólido con una primera fuente de anión de electrón atrayente para formar una primera mezcla; y

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

3) contactar la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto de anión de electrón atrayente para formar una segunda mezcla; y

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

De este modo, el soporte activador de óxido sólido es algunas veces referido simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

15 Otro aspecto de esta invención que produce o forma el soporte activador de óxido sólido contactando al menos, un óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión de electrón atrayente, en donde al menos un compuesto de óxido sólido es calcinado antes, durante o
20 después de contactar la fuente de anión de electrón atrayente, y en donde existe una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

En un aspecto de esta invención, una vez que el óxido sólido ha sido tratado y secado, puede ser
25 subsecuentemente calcinado. La calcinación del óxido sólido

tratado es en general, conducida en un ambiente o atmósfera inerte, típicamente en una atmósfera de ambiente seco, a una temperatura desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 900°C, y por un tiempo de aproximadamente 1
5 minuto hasta aproximadamente 100 horas. En otro aspecto, la calcinación se conduce a una temperatura desde aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 800°C y en otro aspecto, la calcinación se conduce a una temperatura desde aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 700°C. En aún
10 otro aspecto, la calcinación se conduce desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 50 horas, y en otro aspecto, la calcinación se conduce desde aproximadamente 3 horas hasta aproximadamente 20 horas. En todavía otro aspecto, la calcinación puede llevarse a cabo
15 desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 horas a una temperatura desde aproximadamente 350°C hasta aproximadamente 550°C.

Además, cualquier tipo de ambiente adecuado puede ser usado durante la calcinación. En general, la
20 calcinación se conduce en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, puede ser usada una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera de reducción tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En otro aspecto de la invención, el componente de
25 óxido sólido usado para preparar el óxido sólido

químicamente tratado, tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.1 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 cc/g, y en aún otro aspecto, mayor de aproximadamente 1.0 cc/g. En todavía otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área de superficie desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 800 m²/g, y en todavía otro aspecto, desde aproximadamente 250 hasta aproximadamente 600 m²/g.

El material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de ión haluro o ión sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente tratado con al menos un ión metálico, después calcinado para proporcionar el soporte activador en la forma de un sólido particulado. En un aspecto, el material de óxido sólido es tratado con una fuente de sulfato, llamada un agente de sulfatación, una fuente de ión cloruro, llamada un agente de cloración, una fuente de ión fluoruro, llamado un agente de fluoración, o una combinación de los mismos, y calcinado para proporcionar el activador de óxido sólido. En otro aspecto, los soportes activadores acídicos útiles incluyen, pero no se limitan a: alúmina bromada; alúmina clorada; alúmina fluorada; alúmina sulfatada; alúmina-sílice bromada;

sílice-alúmina clorada; sílice-alúmina fluorada; sílice-alúmina sulfatada; sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada; sílice-circonia fluorada; sílice-circonia sulfatada; zinc-alúmina clorada, sílice-alúmina tratada con triflato, una arcilla apilada tal como montmorillonita apilada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los soportes activadores puede opcionalmente ser tratado con al menos otro ión metálico, típicamente de una sal o compuesto de metal, en donde el ión metálico puede ser el mismo o diferente de cualquiera de los metales que toman el material de óxido sólido.

En un aspecto de esta invención, el soporte activador de óxido sólido tratado, comprende un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particular, de este modo, una fuente de ión fluoruro es agregada al óxido por tratamiento con un agente fluorante. En todavía otro aspecto, el ion fluoruro puede ser agregado al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no se limita a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión de superficie. Ejemplos de agentes fluorantes que pueden ser usados en esta invención incluyen, pero no

se limitan 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 tetrafluorobórico (HBF_4), hexafluorotitanato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, hexafluorocirconato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, análogos del mismo y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, bifluoruro de amonio NH_4HF_2 , puede ser usado como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y facilidad de disponibilidad.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Cualquier agente fluorante capaz de contactar uniformemente el óxido sólido durante la etapa de calcinación, puede ser usado. Por ejemplo, además de aquellos agentes fluorantes descritos previamente, los agentes fluorantes orgánicos volátiles pueden ser usados. Ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles incluyen pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. Fluoruro de hidrógeno gaseoso o flúor mismo, pueden también ser usados con el óxido sólido, si se somete a fluoración durante la calcinación. Un método conveniente para contactar el óxido sólido con el agente fluorante es vaporizar un agente fluorante en una

corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De manera similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende
5 un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado, de este modo, una fuente de ión cloruro se agrega al óxido por tratamiento con un agente de cloración. El ión cloruro puede ser agregado al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado. En otro
10 aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede ser tratado con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y uniformemente contactar el óxido durante la etapa de calcinación, puede ser usado. Por
15 ejemplo, pueden ser usados agentes clorantes orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles empleados en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo,
20 tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro mismo, puede también ser usado con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para contactar el óxido con el agente clorante es vaporizar un
25 agente clorante en una corriente de gas usada para

fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

Cuando el soporte activador comprende un óxido sólido químicamente tratado que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, el anión de electrón atrayente puede ser típicamente agregado al óxido sólido en una cantidad mayor de aproximadamente 1% en peso del óxido sólido. En otro aspecto, el anión de electrón atrayente puede ser agregado al óxido sólido en una cantidad mayor de aproximadamente 2% en peso del óxido sólido, mayor de aproximadamente 3% en peso del óxido sólido, mayor de aproximadamente 5% en peso del óxido sólido, o mayor de aproximadamente 7% en peso del óxido sólido.

En un aspecto, la cantidad de anión de electrón atrayente, por ejemplo, fluoruro o ión cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido, es en general, desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50% en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en 1 peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ión de electrón atrayente por ejemplo, ión fluoruro o cloruro, presente antes de la calcinación del óxido sólido es desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 25% en peso, y en otro aspecto, desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 20% en peso. Cuando el ión haluro se usa como el anión de

electrón atrayente, se usa en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, desde aproximadamente 0.1% hasta aproximadamente 50% en peso de ión haluro, relativo al peso del óxido sólido. En otro aspecto, el haluro se usa en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, desde aproximadamente 0.5% hasta aproximadamente 40% en peso de ión haluro, relativo al peso del óxido sólido, o desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 30% en peso de ión haluro, relativo al peso del óxido sólido. Si el ión fluoruro o cloruro se agrega durante la calcinación, tal como cuando se calcina en la presencia de CCl_4 , no existe típicamente o existen solamente niveles rastro de ión fluoruro o cloruro en el óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con haluro, el óxido de haluro puede ser secado por cualquiera de los métodos conocidos en el arte que incluyen, pero no se limitan a, filtración por succión, seguida por evaporación, secado bajo vacío, secado por atomización y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poro puede ser mayor de aproximadamente 0.8 cc/g, y en otro

aspecto, el volumen del poro puede ser mayor de aproximadamente 1.0 cc/g. Además, el sílice-alúmina puede tener un área de superficie mayor de aproximadamente 100 m²/g. En un aspecto, el área de superficie es mayor de
5 aproximadamente 250 m²/g, y en otro aspecto, el área de superficie puede ser mayor de aproximadamente 350 m²/g. En general, la sílice-alúmina de esta invención, tiene un contenido de alúmina desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 95%. En un aspecto, el contenido de alúmina
10 de la sílice-alúmina, puede ser desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50%, y en otro aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser desde aproximadamente 8% hasta aproximadamente 30% de alúmina por peso.

15 El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado es además tratado con un ión metálico de manera tal que el óxido sulfatado calcinado
20 comprende un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En un aspecto de esta invención, la alúmina sulfatada se forma por un proceso en donde la alúmina es tratada con una fuente sulfatada, que incluye por ejemplo, pero no se limita a,
25 ácido sulfúrico o una sal de sulfato, tal como sulfato de

amonio, sulfato de zinc, sulfato de amonio, sulfato de níquel o sulfato de cobre. En un aspecto, este proceso puede ser realizado formando una suspensión de la alúmina en un solvente adecuado tal como alcohol o agua, en el cual, la concentración deseada del agente de sulfatación ha sido agregada. Los solventes orgánicos incluyen pero no se limitan a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión de superficie.

En este aspecto, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación es en general, desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 50% en peso, desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 30% en peso, desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 25% en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede ser secado por cualquier método conocido en el arte e incluye, pero no se limita a, succión, filtración seguida por evaporación, secado bajo vacío, secado por atomización y similares, aunque es también posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de ser tratado con un componente de electrón atrayente, tal como ión haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido de esta invención, puede opcionalmente, ser tratado con una fuente de metal, que incluye sales



metálicas o compuestos que contienen metal. En un aspecto de la invención, estos compuestos pueden ser agregados o impregnados sobre el óxido sólido en forma de solución, y subsecuentemente convertidos en el metal soportado después de la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede además, comprender un metal seleccionado de zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el zinc puede ser usado para impregnar el óxido sólido debido a que proporciona buena actividad catalizadora y bajo costo. El óxido sólido puede ser tratado con sales metálicas o compuestos que contienen metal, antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido es tratado con el anión de electrón atrayente.

Además, cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal puede ser usado. El método por el cual el óxido es contactado con una fuente de metal, típicamente un compuesto que contiene sal o metal, incluye pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada de compuesto de óxido, anión de electrón atrayente y el ión metálico, es típicamente calcinada. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión de electrón atrayente, y la sal metálica o el

compuesto que contiene metal, son contactados y calcinados simultáneamente.

En otro aspecto, el compuesto ansa-metaloceno puede ser contactado con un monómero de olefina y un cocatalizador de organoaluminio por un primer periodo de tiempo antes de contactar esta mezcla con el soporte activador ácido. Una vez que la mezcla precontactada de metaloceno, monómero y componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, que incluye pero no se limita a un cocatalizador de organoaluminio, es contactada con el soporte activador ácido, la composición que además comprende el soporte activador ácido es llamada la mezcla "post-contactada". La mezcla post-contactada puede ser dejada permanecer en contacto adicional por un segundo periodo de tiempo, antes de ser cargada en el reactor en el cual, el proceso de polimerización se llevará a cabo.

Varios procesos para preparar soportes catalizadores de óxido sólido que pueden ser empleados en esta invención han sido reportados. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses Nos. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 391,816, 6,395,666, 6,524,987, y 6,548,441, describen tales métodos, cada una de las cuales se incorpora por referencia en la presente, en su totalidad.

*Soportes Activadores Intercambiables de Ión y Soportes
Activadores Minerales Estratificados*

En un aspecto de esta invención, el soporte activador usado en la preparación de las composiciones catalizadoras de esta invención puede comprender, un soporte activador intercambiable de ión que incluye pero no se limita a, compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras estratificadas o no estratificadas, y cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto de esta invención, aluminosilicatos estratificados, intercambiables de ión tales como arcillas apiladas, pueden ser usados como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador intercambiable de ión, puede opcionalmente, ser tratado con al menos, un anión de electrón atrayente tal como aquellos descritos en la presente, aunque típicamente, el soporte activador intercambiable de ión no es tratado con un anión de electrón atrayente.

En un aspecto, el soporte activador de esta invención, puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de minerales de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos estratificados, intercambiables de ión, tales como arcillas apiladas. Aunque el término "soporte" se usa, no significa

que sea construido como un componente inerte de la composición catalizadora, sino preferentemente, es considerado una parte activa de la composición catalizadora, debido a su asociación íntima con el ansa-metaloceno y el componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, tal como un organoaluminio. Mientras no se pretenda ser ligado por teoría, se cree que el soporte activador intercambiable de ión, sirve como un reactivo insoluble que reacciona con el ansa-metaloceno y componentes organoaluminio para formar una composición catalizadora usada para producir el polímero.

En un aspecto, los materiales de arcilla de esta invención, abarcan materiales ya sea en su estado natural o tienen que haber sido tratados con varios iones por humectación, intercambio iónico o apilamiento. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta invención, comprende arcillas que han sido intercambiadas de ión con cationes grandes, que incluyen, cationes de complejo metal altamente cargados, polinucleares. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta invención, también abarcan arcillas que han sido intercambiadas de ión con sales simples, que incluyen pero no se limitan a, sales de Al(III) , Fe(II) , Fe(III) y Zn(II) , con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

En un aspecto, el soporte activador de arcilla de esta invención comprende, arcillas apiladas. El término arcillas apiladas, es usado para referirse a materiales de arcilla que han sido intercambiados de ión con cationes de complejo metal altamente cargados, típicamente polinucleares. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin, los cuales tienen cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. De este modo, el término apilamiento se refiere a una reacción de intercambio simple en la cual, los cationes intercambiables de un metal de arcilla, son recolocadas con iones altamente cargados, grandes, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos son entonces inmovilizados dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan, son convertidos a "pilares" de óxido de metal, que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. De este modo, una vez que la arcilla se seca y calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura reticulada expandida es mantenida y la porosidad de intensifica. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de apilamiento y el material de arcilla precursora usado. Ejemplos de apilamiento y arcillas apiladas se encuentran en: TJ. 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 Estadounidense No. 4,452,910; Patente Estadounidense No. 5,376,611; y Patente Estadounidense No. 4,060,480; cada una de las cuales se incorpora en la presente en su totalidad.

El proceso de apilamiento utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Cualquier arcilla apilada que puede intensificar la polimerización de olefinas en la composición catalizadora de la presente invención, puede ser usada. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para apilamiento incluyen, pero no se limitan a: alófanos; esmectitas, tanto dioctahédricas (AI) como tri-octahédricas (Mg) y derivados de los mismos, tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa combinada; arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas, una arcilla serpentina; ilita; laponita; sarponita; o cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla apilada comprende, bentonita o montmorillonita, notándose que el componente principal de bentonita es montmorillonita.

La arcilla apilada puede ser pre-tratada en la

presente invención. Por ejemplo, en una modalidad, una bentonita apilada es pretratada secando a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, por aproximadamente 3 horas, antes de ser agregada al reactor de polimerización. Este ejemplo de un pretratamiento no es limitante, debido a que las etapas de precalentamiento tales como estas, pueden llevarse a cabo en muchas otras temperaturas y tiempos, que incluyen, una combinación de temperatura y etapas de tiempo, todas las cuales están abarcadas por esta invención.

Los soportes activadores intercambiables de ión, tales como arcillas apiladas usadas para preparar las composiciones catalizadoras de esta invención, pueden ser combinados con otros materiales de soporte inorgánicos que incluyen pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que pueden ser usados en este sentido incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, alúmina fluorada, alúmina silada, toria, aluminofosfato, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, alúmina fluorada/silada y cualquier combinación o mezcla de los mismos.

La cantidad de compuesto ansa-metaloceno en relación al soporte activador intercambiable de ión usada

para preparar la composición catalizadora de esta invención, es típicamente desde aproximadamente 0.1% en peso hasta aproximadamente 15% en peso de complejo ansa-metaloceno, basado en el peso del componente de soporte activador (no basado en la mezcla de metaloceno-arcilla final). Se encontró que desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 10% en peso de ansa-metaloceno, funciona bien para proporcionar un catalizador que opera a actividades deseadas.

10 La mezcla de ansa-metaloceno y soporte activador de arcilla, puede ser contactada y mezclada por cualquier longitud de tiempo para permitir contacto uniforme entre el ansa-metaloceno y soporte activador. La deposición suficiente del componente de metaloceno en la arcilla, se
15 puede derivar sin calentar una mezcla de arcilla y complejo de metaloceno. Por ejemplo, el compuesto ansa-metaloceno y el material de arcilla, son simplemente mezclados desde aproximadamente temperatura ambiente hasta aproximadamente 200°F (93.3°C), para lograr la deposición del ansa-metaloceno en el soporte activador de arcilla. En otro
20 aspecto, el compuesto ansa-metaloceno y el material de arcilla, son mezclados a partir de aproximadamente 100°F (37.7°C) hasta aproximadamente 180°F (82.2°C), para lograr la deposición del ansa-metaloceno en el soporte activador
25 de arcilla.

En otro aspecto, la presente invención abarca composiciones catalizadoras que comprende un soporte activador ácido, el cual puede comprender un mineral estratificado. El término "mineral estratificado", es usado en la presente, para describir materiales tales como minerales de arcilla, arcilla apilada, arcillas de intercambio iónico, arcillas exfoliadas, arcillas exfoliadas gelificadas en otra matriz de óxido, minerales estratificados mezclados o diluidos con otros materiales y similares, o cualquier combinación de los mismos. Cuando el soporte activador ácido comprende un mineral estratificado, puede opcionalmente, ser tratado con al menos, un anión de electrón atrayente tal como aquellos descritos en la presente, aunque típicamente, el mineral estratificado no es tratado con un anión de electrón atrayente. Por ejemplo, al menos una arcilla mineral puede ser usada como el soporte activador.

Los minerales de arcilla en general, incluyen el grupo grande de minerales estratificados similares a lámina, finamente cristalinos, que se encuentran en naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y similares, y los cuales constituyen una clase de minerales aluminosilicato e hidrosilicato con estructuras similares a láminas y áreas de superficie muy altas. Este término también se usa para describir silicatos

de magnesio hídricos con una estructura de filosilicato. Ejemplos de arcillas minerales que pueden ser usadas en esta invención incluyen, pero no se limitan a, alófanos; esmectitas, tanto dioctahédricas (Al) como tri-octahédricas (Mg) y derivados de los mismos, tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mezclada; las arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla serpentina; ilita; laponita; saponita; o cualquier combinación de las mismas. Muchos minerales de arcillas comunes pertenecen a los grupos de arcillas caolinita, montmorillonita o ilita. Las arcillas apiladas también pueden ser usadas como el soporte activador de esta invención, como se describe en la presente. Las arcillas apiladas comprender minerales de arcilla, típicamente del grupo esmectitas y otros filosilicatos además de sepiolitas y paligorskitas, que han sido intercambiados de ión con cationes de complejos metálicos altamente cargados, típicamente polinucleares, grandes.

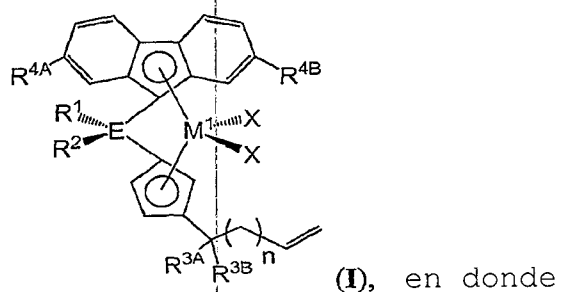
En un aspecto de esta invención, cuando los minerales estratificados son usados como soportes activadores o activadores de metaloceno, los minerales estratificados son típicamente calcinados antes de su uso

como activadores. Las temperaturas de calcinación típicas pueden variar desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 700°C, desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 500°C, o desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 400°C.

Ejemplos No Limitantes de Composición Catalizadora

Ejemplos de la composición catalizadora de esta invención incluyen, pero no se limitan a lo siguiente. En un aspecto o ejemplo no limitante, la composición catalizadora puede comprender, o la composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un soporte activador, en donde:

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



M¹ es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

R¹ y R² son independientemente un grupo alquilo o

un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

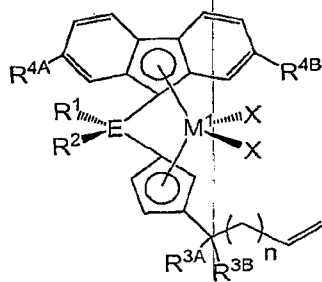
b) al menos un compuesto organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio,
15 etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación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

c) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en
20 donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o
25 cualquier combinación de los mismos; y

el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

También en este aspecto, al menos un ansa-metaloceno puede también comprender, o puede ser seleccionado de un compuesto que tiene la fórmula:



(II), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

X es F, Cl, Br, o I;

E es C o Si;

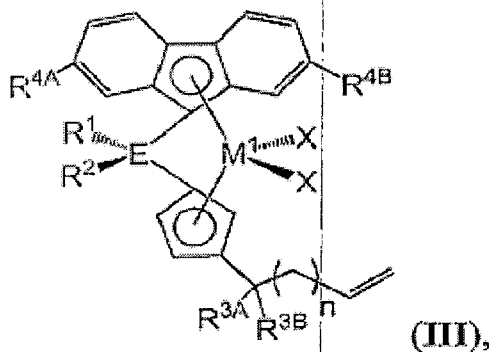
R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

5 También en este aspecto, al menos un *ansa*-metaloceno puede también comprender, o puede ser seleccionado de un compuesto que tiene la fórmula:



en donde

M^1 es circonio o hafnio;

15 X es Cl, Br, o I;

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente metilo o fenilo,
en donde al menos uno de R^1 o R^2 es fenilo;

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

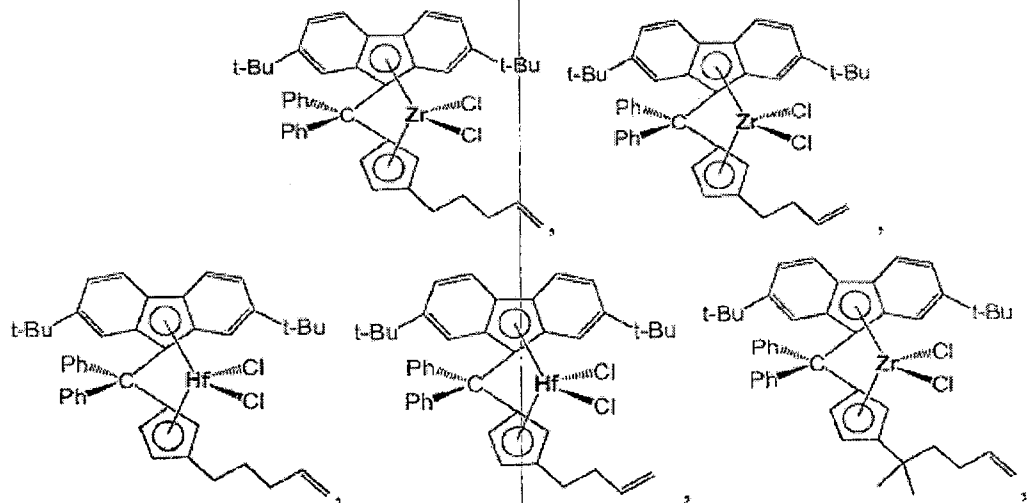
20 n es 1 ó 2; y

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

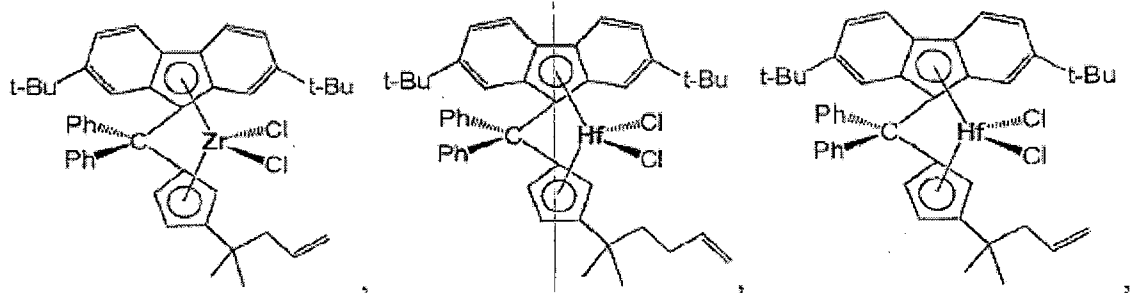
También en este aspecto, al menos un *ansa*-metaloceno puede también comprender o puede ser seleccionado de:

25

5



10



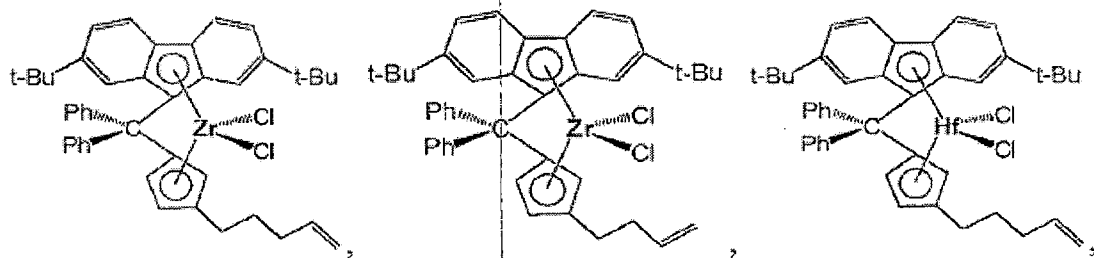
o cualquier

combinación del mismo.

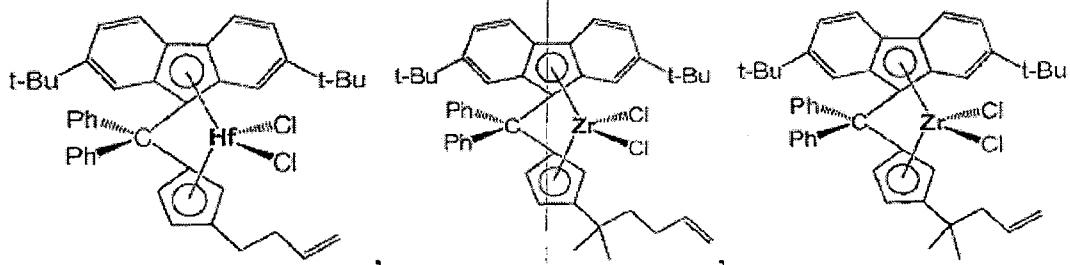
15

En otro aspecto o ejemplo no limitante, la composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metalloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un soporte activador, en donde:

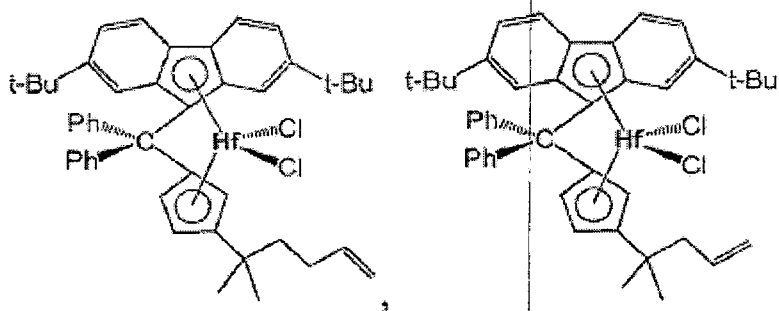
20

a) al menos un *ansa*-metalloceno comprende

25



5



10 combinación del mismo;

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

y

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

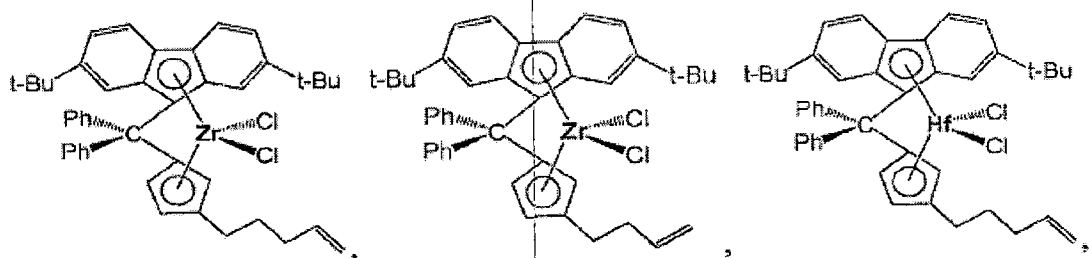
En todavía otro aspecto o ejemplo no limitante, la composición catalizadora puede comprender el producto de, al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto

20 organoaluminio, y al menos un soporte activador, en donde:

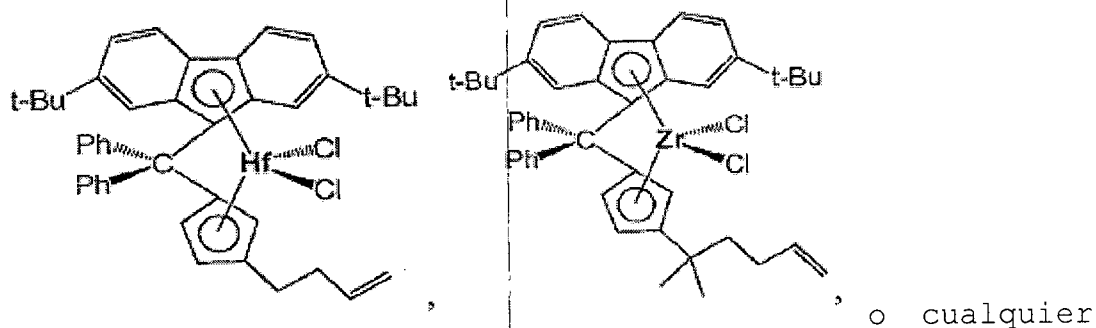
en donde:

25

a) al menos un *ansa*-metalloceno comprende



5



10

combinación del mismo;

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

15 y

c) al menos un soporte activador comprende alúmina sulfatada.

En todavía otro aspecto o ejemplo no limitante, la composición catalizadora puede comprender, o la composición catalizadora comprende, el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metalloceno precontactado, al menos un soporte activador post-contactado, en donde cada uno del *ansa*-metalloceno, el compuesto organoaluminio, la olefina, y el soporte activador, son como se describen en la presente.

25 Un aspecto adicional de esta invención

proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos, un compuesto ansa-metaloceno herméticamente puenteado que contiene, una porción que contiene olefina pendiente unida al menos, a uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo y uno o dos grupos arilo unidos al átomo puenteado del ligando puenteado, y al menos un reactivo que puede funcionar para convertir el metaloceno en un catalizador activo que es diferente de la combinación del soporte activador de óxido sólido y compuesto organoaluminio descrito en la presente. De este modo, en un aspecto, la composición catalizadora activa puede ser formada típicamente después de la activación del metaloceno, el cual puede incluir, convertir el compuesto metaloceno a su forma catiónica, y proporcionarlo con un ligando hidrocarbilo antes, después o durante su conversión a un catión que puede iniciar la polimerización de olefina. Al menos un reactivo que puede convertir el metaloceno en un catalizador activo, típicamente incluye un componente que proporciona un ligando activable, tal como un alquilo al metaloceno, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya tal ligando y un componente activador, como se proporciona en la presente. En algunos casos, ambas funciones se pueden lograr con un componente, por ejemplo, un organoaluminóxano. En otros casos, estas dos funciones

pueden ser proporcionadas por dos componentes separados, tales como un compuesto organoaluminio que puede proporcionar un ligando alquilo activable al metaloceno, y otro componente que puede proporcionar la función efectora.

5 En un aspecto, por ejemplo, el activador y agente de alquilación para el compuesto *ansa*-metalloceno puede ser al menos, un organoaluminóxano, tal como metilaluminóxano o isobutilaluminóxano. En otro aspecto, por ejemplo, el activador puede ser un compuesto organoboro ácido Lewis
10 capaz de sustraer un ligando aniónico del metaloceno, tal como tris(pentafluorofenil)boro o tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, que se usa típicamente, en combinación con un agente de alquilación tal como un compuesto de organoaluminio. En
15 todavía otro aspecto, un compuesto *ansa*-metalloceno herméticamente puenteado dialquilado como se describe en la presente, puede hacerse reaccionar con un activador borato ácido Brønsted tal como, tetraquis(*p*-tolil)borato de tri(*n*-butil)amonio o tetraquis-(pentafluorofenil)borato de
20 N,N-dimetilanilino, para remover un ligando alquilo para formar un catión de metaloceno alquilado. Aún otro aspecto, proporciona un compuesto *ansa*-metalloceno herméticamente puenteado dialquilado, que puede hacerse reaccionar con un activador de borato ácido Lewis tal como,
25 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, para

remover un ligando alquilo para formar un catión de metalloceno alquilado. De este modo, mientras no se pretenda ser ligado por teoría, se cree que el catalizador activo comprende un catión metalloceno alquilado, y cualquier
5 número de etapas de reacción puede ser usado para generar tal catalizador.

Aún un aspecto adicional de esta invención, proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos, un ansa-metalloceno
10 herméticamente puenteado que comprende, al menos un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefina y al menos, un soporte activador de óxido sólido, sin la necesidad de un compuesto organoaluminio para formar el producto de contacto. En este aspecto, el compuesto ansa-
15 metalloceno comprende, una porción que contiene olefina pendiente unida al menos, a uno de los ligandos de tipo ciclopentadienilo, uno o dos grupos arilo unidos al átomo puenteado del ligando puenteado, y al menos un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de
20 olefina. Un compuesto organoaluminio no podría ser requerido para alquilar este tipo de ansa-metalloceno "pre-alquilado", debido a que ya comprende un ligando hidrocarbilo que puede iniciar la polimerización de olefina.

Activadores de Organoaluminóxano

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende, el producto de contacto de al menos, un ansa-metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y al menos un activador, en donde el activador puede ser seleccionado independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

ii) al menos un compuesto organoaluminóxano;

iii) al menos un compuesto organoboro u organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos, un ansa-metaloceno; al menos un compuesto organoaluminio; al menos un soporte activador que comprende, un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente; y opcionalmente, un cocatalizador de aluminóxano. En todavía otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende, un compuesto ansa-metaloceno que contiene, una porción insaturada pendiente, un cocatalizador de

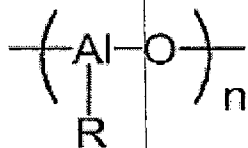
aluminoxano, un soporte activador opcional, y un compuesto organoaluminio opcional. Sin embargo en un aspecto, la composición catalizadora de esta invención es sustancialmente libre de aluminoxanos, y en otro aspecto, la composición catalizadora de esta invención tiene actividad de polimerización en la ausencia sustancial de aluminoxanos.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende al menos, un compuesto ansa-metaloceno y un aluminoxano. En este aspecto, la composición catalizadora no se requiere para comprender ya sea un soporte activador ácido en donde el soporte activador comprende un óxido sólido químicamente tratado, y la composición catalizadora también no se requiere para comprender un compuesto organoaluminio. De este modo, cualquiera de los compuestos ansa-metalocenos descritos en la presente, pueden ser combinados con cualquiera de los aluminoxanos (poli)hidrocarbilo aluminio óxidos)), descritos en la presente, o combinaciones de aluminoxanos descritos en la presente, para formar una composición catalizadora de esta invención. Además, cualquiera de los compuestos ansa-metaloceno descritos en la presente, pueden ser combinados con cualquier aluminoxano o combinación de aluminoxanos, y opcionalmente un soporte activador; opcionalmente, un mineral

estratificado; opcionalmente, un soporte activador intercambiable de ión; opcionalmente, al menos un compuesto organoboro; y opcionalmente, al menos un compuesto organoborato para formar una composición catalizadora de esta invención.

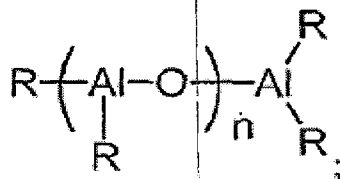
Aluminoxanos son también preferidos como un poli(hidrocarbilo aluminio óxidos) u organoaluminoxanos. Los otros componentes catalizadores son típicamente contactados con el aluminoxano en un solvente de compuesto hidrocarburo saturado, aunque cualquier otro solvente el cual es sustancialmente inerte a los reactivos, intermediarios, y productos de la etapa de activación, puede ser usado. La composición catalizadora formada de esta manera, puede ser colectada por métodos conocidos por aquellos de habilidad en la técnica, que incluyen pero no se limitan a, filtración, o la composición catalizadora puede ser introducida en el reactor de polimerización sin ser aislado.

En un aspecto, el compuesto aluminoxano de esta invención, es un compuesto de aluminio oligomérico, en donde el compuesto aluminoxano puede comprender estructuras lineales, cíclicas o estructuras de caja, o típicamente mezclas de las tres. Los compuestos aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:



; en donde

R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y n es un número entero desde 3 hasta aproximadamente 10, están abarcados por esta invención. La porción (AIRO)_n mostrada en la presente, también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. De este modo, aluminoxanos que tienen la fórmula:



en la cual

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

Además, aluminoxanos también pueden tener estructuras de caja de la fórmula $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$, en donde m es 3 ó 4 y α es $= n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de carbono coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^t representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo

punteado; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono.

De este modo, los aluminóxanos pueden ser representados en general, por las fórmulas tales como (R-
 5 $\text{Al-O})_n$, $\text{R(R-Al-O)}_n\text{AlR}_2$, y similares, en donde el grupo R es típicamente un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, en donde n típicamente representa un número entero desde 1 hasta aproximadamente 50. En una modalidad, los compuestos
 10 aluminóxano de esta invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, iso-propil-aluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, iso-butilaluminóxano, 1-pentilaluminóxanos, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, iso-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano o combinaciones de los mismos.

Mientras los organoaluminóxanos con diferentes tipos de grupos R están abarcados por la presente
 20 invención, metilaluminóxano (MA), etilaluminóxano o isobutilaluminóxano, son cocatalizadores opcionales típicos usados en las composiciones catalizadoras de esta invención. Estos aluminóxanos son preparados de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio,
 25 respectivamente, y son algunas veces referidos como

poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio), y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del campo de la invención, usar un aluminoxano en combinación con un trialkilaluminio, tal como se describe en la Patente Estadounidense No. 4,794,096, la cual está incorporada en la presente por referencia en su totalidad.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminoxano $(R-Al-O)_n$ y $R(R-Al-O)_nAlR_2$, y típicamente n es al menos, aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de como se prepare el organoaluminoxano, almacene y use, el valor de n puede ser variado dentro de una muestra única de aluminoxano, y como tal, una combinación de organoaluminoxanos está comprendida en los métodos y composiciones de la presente invención.

En la preparación de la composición catalizadora de esta invención que comprende un aluminoxano opcional, la relación molar del aluminio en el aluminoxano al metaloceno en la composición, es usualmente desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 100,000:1. En otro aspecto, la relación molar del aluminio en el aluminoxano al metaloceno en la composición, es usualmente desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 15,000:1. La cantidad de aluminoxano opcional agregado a una zona de polimerización es una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0.01

mg/l hasta aproximadamente 1000 mg/l, desde aproximadamente 0.1 mg/o hasta aproximadamente 100 mg/l, o desde aproximadamente 1 mg/l hasta aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminosanos pueden ser preparados por
5 varios procedimientos los cuales son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de preparaciones de organoaluminosano se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 3,242,099 y 4,808,561, cada una de las cuales se incorpora por referencia en la presente en su totalidad. Un ejemplo de
10 como puede ser preparado un aluminosano es como sigue. Agua, la cual es disuelta en un solvente orgánico inerte, puede hacerse reaccionar con un compuesto alquil aluminio tal como AlR_3 , para formar el compuesto organoaluminosano deseado. Mientras no se pretenda ser ligado por esta
15 declaración, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminosano tanto lineales como cíclicas $(R-Al-O)_n$, ambas de las cuales están abarcadas por esta invención. Alternativamente, organoaluminosanos pueden ser preparados haciendo
20 reaccionar un compuesto alquil aluminio tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un solvente orgánico inerte.

Activadores de Organoboro y Organoborato

25 Como se proporciona en la presente, en un

aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende, o una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de, al menos un ansa-metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y al menos un activador. El activador puede ser seleccionado independientemente de: al menos un soporte activador como se proporciona en la presente; al menos un compuesto organoaluminoxano; al menos un compuesto organoboro u organoborato; o cualquier combinación de los mismos. Por consiguiente, en un aspecto de la presente invención, al menos un activador puede ser seleccionado de al menos un compuesto organoboro, al menos un compuesto organoborato, o una combinación de los mismos.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un ansa-metaloceno; al menos un compuesto organoaluminio; al menos un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente; y opcionalmente, un cocatalizador de organoboro u organoborato. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: al menos un compuesto ansa-metaloceno que contiene una porción insaturada pendiente; un cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto organoaluminio; y opcionalmente

un soporte activador. En este aspecto, la composición catalizadora no se requiere para comprender un soporte activador. Cualquier ansa-metaloceno descrito en la presente, puede ser combinado con cualquiera de los cocatalizadores de organoboro u organoborato descrito en la presente, o cualquier combinación de cocatalizadores organoboro u organoborato descritos en la presente, junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como, un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto metaloceno ya no comprende tal ligando, tal como un compuesto organoaluminio; para formar una composición catalizadora. Además, cualquiera de los compuestos ansa-metaloceno descritos en la presente, puede ser combinado con un cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto organoaluminio; opcionalmente, al menos un aluminoxano; y opcionalmente, un soporte activador; para formar una composición catalizadora de esta invención. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de esta invención está sustancialmente libre de compuestos organoboro u organoborato y en otro aspecto, la composición catalizadora de esta invención tiene actividad de polimerización en la ausencia sustancial de compuestos organoboro u organoborato.

En un aspecto, como se proporciona en la presente, el término compuesto "organoboro", puede ser

usado para referirse a compuestos de boro neutrales, sales de borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de esta invención, pueden comprender un compuesto fluororganoboro, un compuesto
 5 fluorooorganoborato, o una combinación del mismo. Cualquier compuesto fluorooorgano boro o fluorooorganoborato conocido en la técnica, puede ser utilizada. El término compuestos de fluorooorganoboro tiene su significado usual para referirse a compuestos neutrales de la forma BY_3 . El
 10 término compuesto fluorooorganoborato también tiene su significado usual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto fluorooorganoboro de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, en donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Por conveniencia, compuestos de fluorooorgano boro
 15 y fluorooorgano borato, son típicamente referidos colectivamente por compuestos organoboro, o por cualquier nombre como el contexto lo requiera.

Ejemplos de compuestos fluorooorgano borato que pueden ser usados como cocatalizadores en la presente
 20 invención incluyen, pero no se limitan a, arilboratos fluorados tales como, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilino, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de
 25 N,N-dimetilanilino, tetraquis[3,5-

bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, que incluyen mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos fluoroorgano boro que pueden ser usados como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no
5 se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, y similares, que incluyen mezclas de los mismos.

Aunque no se pretenda ser ligado por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato
10 y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, están propuestos para formar aniones "débilmente coordinantes" cuando se combinan con compuestos organometálicos, como se describe en la Patente Estadounidense 5,919,983.

En general, cualquier cantidad de compuesto
15 organoboro puede ser utilizada en esta invención. En un aspecto, la relación molar del compuesto organoboro al compuesto metalloceno en la composición, es desde aproximadamente 0.1:1 hasta aproximadamente 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto fluoroorganoboro o
20 fluoroorganoborato usada como un cocatalizador para el metalloceno, está en un intervalo desde aproximadamente 0.5 mole hasta aproximadamente 10 moles de compuesto de boro por mole de compuesto metalloceno. En un aspecto, la cantidad de compuesto fluoroorganoboro o fluoroorganoborato
25 usada como un cocatalizador para el metalloceno, está en el

intervalo desde aproximadamente 0.8 mole hasta aproximadamente 5 moles de compuesto de boro por mole de compuesto de metaloceno.

5 *El Cocatalizador de Compuesto Iónico Ionizante Opcional*

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende, o una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un compuesto ansa-metaloceno herméticamente puenteado que comprende, una porción que contiene olefina unida a un ligando tipo ciclopentadienilo ya 1 menos un grupo arilo unido al átomo puenteador del ligando puenteado; 2) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 3) al menos un activador como se describe en la presente. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora como se describe en la presente, que comprende un cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional además de estos otros componentes. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de esta invención está sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes, y en otro aspecto, la composición catalizadora de esta invención tiene actividad de polimerización en la ausencia sustancial de compuestos iónicos ionizantes. En todavía otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que

comprende al menos, un compuesto ansa-metaloceno como se describe en la presente, al menos un cocatalizador de compuesto iónico ionizante, opcionalmente al menos un soporte activador, y opcionalmente al menos un compuesto
5 organoaluminio. Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes son descritos en las Patentes Estadounidenses Números 5,576,259 y 5,907,938.

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico el cual puede funcionar para mejorar la actividad de
10 la composición catalizadora. Mientras no se ligue por teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el compuesto metaloceno y convertir el metaloceno en un compuesto metaloceno catiónico. Nuevamente, mientras no se pretenda ser ligado por teoría,
15 se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como un compuesto ionizante completamente o parcialmente extrayendo un ligando aniónico, posiblemente un ligando no η^5 -alcadienilo tal como (X^3) o (X^4) , a partir del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es
20 un activador con respecto de si ioniza el metaloceno, sustrae un ligando (X^3) o (X^4) en un modo como para formar un par iónico, debilitando el enlace metal- (X^3) o metal- (X^4) en el metaloceno, simplemente coordinando a un ligando (X^3) o (X^4) , o cualquiera de otros mecanismos por los
25 cuales puede ocurrir la activación. Además, no es necesario

que el compuesto iónico ionizante active el metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad mejorada de la composición catalizadora como un todo, comparada con una
 5 composición catalizadora que contiene una composición catalizadora que no comprende algún compuesto iónico ionizante.

Ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a los siguientes compuestos:

10 tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio,
 tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)-amonio,
 tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio,
 tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-
 15 butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-
 butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-
 dimetilanilino, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-
 dimetilanilino, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-
 dimetilanilino, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-
 20 dimetilanilino, tetraquis[3,5-bis(trifluoro-
 metil)fenil]borato de N,N-dimetilanilino,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilino,
 tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-
 tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-
 25 dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-

dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,
 tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-
 5 tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato
 de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio,
 tetraquis [3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de
 tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio,
 10 tetraquis(fenil)borato de litio, tetraquis(p- tolil)borato
 de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio,
 15 tetraquis(fenil) borato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato
 de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio,
 20 tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato
 de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio,
 tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio,
 tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato
 25 de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)aluminato de

trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de
 trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de
 trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de
 trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio,
 5 tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio,
 10 tetraquis(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-
 tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de
 litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio,
 tetrafluoroaluminato de litio,
 15 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio,
 tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-
 tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de
 sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio,
 20 tetrafluoroaluminato de sodio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio,
 tetraquis(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-
 tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de
 potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio,
 25 tetraquis (3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio,

tetrafluoroaluminato de potasio, tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de plata o tetraquis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, 5 o cualquier combinación de los mismos. Sin embargo, estos compuestos iónicos ionizantes son ejemplares, y el compuesto iónico ionizante no está limitado a este en la presente invención.

10 *El Monómero de Olefina*

En un aspecto de esta invención, reactivos insaturados que son empleados en los procesos de polimerización con composiciones catalizadoras y procesos de esta invención, incluyen compuestos de olefina que 15 tienen desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y tienen al menos, un enlace doble olefínico. Esta invención abarca procesos de homopolimerización usando una olefina única tal como etileno o propileno, así como también reacciones de 20 copolimerización con al menos, un compuesto olefínico diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, copolímeros de etileno comprenden una cantidad principal de etileno (>50 por ciento mole) y una cantidad menor de comonómero (<50 por 25 ciento mole), aunque esto no es un requerimiento. Los

comonómeros que pueden ser copolimerizados con etileno, deben tener desde tres hasta aproximadamente 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas,
5 terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, insustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas, pueden ser empleadas en esta invención. Por ejemplo, compuestos insaturados típicos que pueden ser polimerizados con los catalizadores de esta invención
10 incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuales nonenos
15 normales, los cinco decenos normales, y mezclas de cualquiera de dos o más de los mismos. Olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero no se limitan a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbonadieno, y similares, pueden también ser polimerizados como se
20 describe anteriormente.

En un aspecto, cuando un copolímero se desea, el monómero de etileno puede ser copolimerizado con un comonómero. En otro aspecto, ejemplos del comonómero incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-
25 buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-

penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil- 1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, o los cinco decenos normales. En otro aspecto, el
5 comonómero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno.

En un aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor para producir el copolímero es en general, desde aproximadamente 0.001 hasta
10 aproximadamente 99 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. En un aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero, es en general, desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 50 por ciento en
15 peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor es desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de comonómero, y en todavía otro aspecto, desde
20 aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero. Alternativamente, una cantidad suficiente para dar las concentraciones descritas anteriormente en peso, en el copolímero producido, pueden ser usadas.

25 Mientras no se pretenda ser ligado por esta

teoría, en el caso que se usen olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, se cree que la obstaculización estérica puede impedir y/o reducir el proceso de polimerización. De este modo, porciones
5 ramificadas y/o cíclicas de olefina remueven algo del enlace doble carbono-carbono que podría esperarse no obstaculice la reacción en la forma que los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al enlace doble carbono-carbono lo podrían hacer. En un aspecto, al
10 menos un reactivo para las composiciones catalizadoras de esta invención es etileno, ya que las polimerizaciones son ya sea homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o insustituida diferente. Además,
15 las composiciones catalizadoras de esta invención pueden ser usadas en la polimerización de compuestos de diolefina, que incluyen pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

20 Preparación de la Composición Catalizadora

En un aspecto, esta invención abarca una composición catalizadora y un método que comprende contactar al menos, un compuesto *ansa*-metalloceno herméticamente puenteado, al menos un activador, y
25 opcionalmente al menos un compuesto organoaluminio, como se

111

describe en la presente. El método descrito en la presente abarca cualquier serie de etapas contactantes que permiten contactar cada uno de los componentes proporcionados, cualquier orden de componentes contactantes o mezclas de componentes. Mientras no se presenta ser limitante, ejemplos de etapas contactantes son típicamente ejemplificadas aquí, usando un soporte activador de óxido sólido tratado y un cocatalizador de organoaluminio. Estas etapas ejemplares pueden abarcar cualquier número de etapas precontactantes y post-contactantes, y pueden además, abarcar usando un monómero de olefina como un componente contactante en cualquiera de estas etapas. Siguen ejemplos de métodos preparativos para preparar la composición catalizadora de esta invención.

En un aspecto de esta invención, el *ansa*-metaloceno puede ser precontactado con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de olefina a ser polimerizado, y un cocatalizador de organoaluminio por un primer periodo de tiempo antes de contactar esta mezcla precontactada con el soporte activador de óxido sólido. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para contacto, el tiempo de precontacto, entre el *ansa*-metaloceno, el monómero olefínico, y el cocatalizador de organoaluminio, pueden típicamente variar de tiempo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 24 horas, y desde

aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 1 hora, es típico. Los tiempos de precontacto desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 30 minutos, también son típicos.

5 Una vez que la mezcla precontactada de ansa-metaloceno, monómero de olefina y cocatalizador de organoaluminio se contacte con el activador de óxido sólido, esta composición (que además comprende el activador de óxido sólido), es llamada la mezcla post-contactada.

10 Típicamente, la mezcla postcontactada puede dejarse permanecer en contacto por un segundo periodo de tiempo, el tiempo de post-contacto, antes de estar iniciando el proceso de polimerización. En un aspecto, los tiempos de postcontacto entre el soporte activador de óxido sólido y

15 la mezcla precontactada, típicamente varían de tiempo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 24 horas, y desde 0.1 hasta aproximadamente 1 hora, es típico. Los tiempos de post-contacto desde aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 30 minutos, también son típicos.

20 En otro aspecto de esta invención, los varios componentes catalizadores (por ejemplo, ansa-metaloceno, soporte activador, cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo saturado), pueden ser contactados en el reactor de polimerización

25 simultáneamente, mientras la reacción de polimerización

está procediendo. Alternativamente, cualquiera dos o más de estos dos componentes catalizadores pueden ser "precontactado" en un recipiente o tubo antes de entrar a la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser un
5 proceso continuo en el cual, el producto precontactado es alimentado continuamente al reactor, o puede ser un proceso en forma de etapas o en forma de lotes en el cual, un lote de producto precontactado puede ser agregado para hacer una composición catalizadora. Esta etapa de precontacto puede
10 llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede variar desde algunos segundos hasta tanto como varios días, o prolongado. En este aspecto, la etapa de precontacto continua puede durar típicamente desde aproximadamente 1 segundo hasta aproximadamente 1 hora. También en este
15 aspecto, la etapa de precontacto continua puede durar típicamente desde aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 45 minutos, o desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 30 minutos.

Alternativamente, el proceso de precontacto puede
20 ser realizado en etapas múltiples, en lugar de en una sola etapa, en la cual, las mezclas múltiples son preparadas, cada una que comprende una serie diferente de componentes catalizadores. Por ejemplo, al menos dos componentes catalizadores pueden ser contactados formando una primera
25 mezcla, seguido por contactar la primera mezcla con al

menos otro componente catalizador que forma una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Las etapas múltiples de precontacto se pueden llevar a cabo en un recipiente único o en recipientes
5 múltiples. Además, etapas de precontacto múltiple pueden llevarse a cabo en series (secuencialmente), en paralelo, o una combinación de las mismas. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes catalizadores puede ser formada en un primer recipiente, una segunda mezcla que comprende
10 la primera mezcla más un componente catalizador adicional puede ser formada en el primer recipiente o en segundo recipiente, el cual es típicamente colocado corriente abajo del primer recipiente.

En otro aspecto, uno o más componentes
15 catalizadores pueden ser divididos y usados en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente catalizador puede ser alimentada en un primer recipiente de precontacto para precontactar con al menos, otro componente catalizador, mientras el resto del mismo
20 componente catalizador, puede ser alimentado en un segundo recipiente de precontacto para precontactar con al menos, otro componente catalizador, o puede ser alimentado directamente en el reactor, o una combinación de los
25 mismo. El precontacto se puede llevar a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques mezclados

agitados, varios dispositivos de mezclado estático, un tubo, un matraz, un recipiente de cualquier tipo, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, por ejemplo, una composición catalizadora de esta invención se prepara contactando 1-hexeno, triisobutilaluminio o tri-n-butilaluminio, y un ansa-metaloceno por al menos, aproximadamente 30 minutos, seguido por contactar esta mezcla precontactada con un soporte activador de alúmina sulfatado por al menos, aproximadamente 10 minutos hasta una hora, para formar el catalizador activo.

La etapa de precontacto típicamente incrementa la productividad del polímero comprada con la misma composición catalizadora que es preparada sin esta etapa de precontacto. La composición catalizadora de actividad intensificada de esta invención, puede ser usada para homopolimerización de un monómero de α -olefina tal como etileno o copolimerización de una α -olefina y un comonómero. Sin embargo, ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto se requieren para esta invención.

La mezcla postcontactada puede ser calentada a una temperatura y por una duración suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el soporte activador de óxido sólido, de manera que una porción de los componentes de la mezcla

precontactada es inmovilizada, adsorbida o depositada en esta. Por ejemplo, la mezcla post-contactada puede ser calentada desde entre aproximadamente 0°F (-17°C) hasta aproximadamente 150°F (65.5°C). Las temperaturas entre
5 aproximadamente 40°F (4.4°C) hasta aproximadamente 95°F (34.9°C), son típicas si la mezcla es calentada a todas.

En un aspecto, la relación molar del compuesto ansa-metaloceno al compuesto organoaluminio, puede ser desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:10,000.
10 En otro aspecto, la relación molar del compuesto ansa-metaloceno al compuesto organoaluminio puede ser desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:1,000, y en otro aspecto, desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la
15 relación de compuesto ansa-metaloceno a la cantidad total de compuesto organoaluminio en tanto la mezcla precontactada como la mezcla post-contactada combinada.

Cuando se usa una etapa de precontacto, en general, la relación molar de monómero de olefina a
20 compuesto ansa-metaloceno en la mezcla precontactada, puede ser desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 100,000:1, o desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1,000:1.

En otro aspecto de esta invención, la relación en
25 peso del activador de óxido sólido al compuesto

organoaluminio puede variar desde, aproximadamente 1:5 hasta aproximadamente 1,000:1. En otro aspecto, la relación en peso del activador de óxido sólido al compuesto organoaluminio, puede ser desde aproximadamente 1:3 hasta 5 aproximadamente 100:1, y en aún otro aspecto, desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 50:1.

En un aspecto adicional de esta invención, la relación en peso del ansa-metaloceno a soporte activador de óxido sólido, puede ser desde aproximadamente 1:1 hasta 10 aproximadamente 1:1,000,000. Aún otro aspecto de esta invención es la relación en peso del ansa-metaloceno a soporte activador de óxido sólido el cual puede ser desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 1:100,000, y en otro aspecto, desde aproximadamente 1:20 hasta 15 aproximadamente 1:1000.

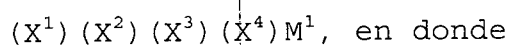
Un aspecto de esta invención es que aluminóxano no se requiere para formar la composición catalizadora descrita en la presente, una característica que permite costos de producción de polímero inferior. Por 20 consiguiente, en un aspecto, la presente invención puede usar compuestos organoaluminio tipo AlR_3 y un soporte activador en la ausencia de aluminóxanos. Mientras no se pretenda ser ligado por teoría, se cree que los compuestos organoaluminio probablemente no activan los catalizadores 25 metaloceno en la misma manera como un organoaluminóxano.

Adicionalmente, no se requieren compuestos borato costosos o MgCl_2 , para formar la composición catalizadora de esta invención, aunque compuestos borato, aluminóxano, MgCl_2 , o cualquier combinación de los mismos, puede ser usada opcionalmente en la composición catalizadora de esta invención. Además, en un aspecto, los cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos, pueden ser usados como co-catalizadores con el ansa-metaloceno ya sea en la presencia o ausencia del soporte activador. Además, cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos, pueden ser usados como con el ansa-metaloceno, ya sea en la presencia o ausencia de un compuesto organoaluminio, como se especifica en la presente. De este modo, al menos un compuesto organoaluminio es opcional cuando al menos, un ligando en el metaloceno es un grupo hidrocarbilo, H, o BH_4 ; cuando al menos un activador comprende un compuesto organoaluminóxano; o ambas de estas condiciones están presentes. Sin embargo, las composiciones catalizadoras de la presente invención son activas en la ausencia sustancial de cocatalizadores tales como, aluminóxanos, compuestos organoboro, compuestos iónicos ionizantes o cualquier combinación de los mismos.

De este modo, en un aspecto, esta invención proporciona un proceso para producir una composición catalizadora, que comprende:

5 contactar al menos un ansa-metaloceno, al menos una olefina, y al menos un compuesto organoaluminio por un primer periodo de tiempo para formar una mezcla precontactada que comprende, al menos un ansa-metaloceno precontactado, al menos un compuesto organoaluminio precontactado, y al menos una olefina precontactada; y

10 contactar la mezcla precontactada con al menos un soporte activador y opcionalmente, compuesto organoaluminio opcionalmente adicional por un segundo periodo de tiempo para formar una mezcla postcontactada que comprende, al menos un ansa-metaloceno postcontactado, al menos un compuesto organoaluminio postcontactado, al menos una olefina postcontactada, y al menos un soporte activador post-contactado. En un aspecto, al menos un ansa-metaloceno puede comprender un compuesto que tiene la fórmula:



20 M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

 un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo
25 puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un

átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como (X^2), y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo insustituido o sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o el grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de

los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno.

En un aspecto, la actividad catalítica del catalizador de esta invención es típicamente mayor que o igual a, aproximadamente 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido químicamente tratado por hora (abreviado gP/(gCTSO.hr)). En otro aspecto, el catalizador de esta invención puede ser caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 250 gP/(gCTSO.hr), y en otro aspecto, una actividad mayor que o igual a aproximadamente 500 gP/(gCTSO.hr). En todavía otro aspecto, el catalizador de esta invención puede ser caracterizado por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 1000 gP/(gCTSO.hr), y en otro aspecto, una actividad mayor que o igual a aproximadamente 2000 gP/(gCTSO.hr). En aspecto, esta actividad es típicamente medida bajo condiciones de polimerización de suspensión usando isobutano como el diluyente, con una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C, y una presión de etileno de aproximadamente 550 psig. En otro aspecto, esta actividad es medida bajo condiciones de polimerización de suspensión usando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 105°C, y una presión de etileno desde aproximadamente 450 psig hasta aproximadamente 550 psig. El

reactor no debe tener sustancialmente indicación de cualquier escala de pared, revestimiento u otras formas de incrustación después de elaborar estas mediciones.

5 Utilidad de la Composición Catalizadora en Procesos de Polimerización

Los catalizadores de la presente invención están propuestos para cualquier método de polimerización de olefina conocido en la técnica, usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa aquí, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros son referidos como resinas o polímeros. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden ser referidos como reactores de lotes, suspensión, fase gaseosa, solución, alta presión, tubular o autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles horizontales o verticales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores tubulares o autoclave. Los tipos de reactor pueden incluir procesos continuos o por lotes. Los procesos continuos podrían usar descarga de producto continua o intermitente. Los procesos pueden

incluir también reciclaje directo completo o parcial de un monómero sin reaccionar, un 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 al menos, dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia, haciendo posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores, pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero a partir de un reactor a reactores subsecuentes para polimerización continuada. Sistemas de reactor múltiple puede incluir cualquier combinación que incluye pero no se limita a, reactores de bucle múltiple, reactores de gas múltiple, una combinación de reactores de gas y bucle, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de gas y/o bucle. Los reactores múltiples pueden ser operados en serie o en paralelo.

De conformidad con un aspecto de la invención, el

sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos, un reactor de suspensión de bucle. Tales reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles horizontales o verticales. Los catalizadores, diluyente, monómero y opcionalmente cualquier comonómero, pueden ser continuamente alimentados a un reactor de bucle en donde ocurre la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la remoción continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas poliméricas y el diluyente. El efluente de reactor puede ser destellado para remover el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden ser usadas varias tecnologías para esta etapa de separación que incluyen pero no se limitan a, destellos que pueden incluir cualquier combinación de reducción de presión y adición de calor; separación por acción ciclónica en ya sea una ciclona o hidrociclona; o separación por centrifugación.

Un proceso de polimerización de suspensión típico (también conocido como el proceso que forma partícula), el cual es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses Nos. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, cada una de las cuales está incorporada por

referencia en su totalidad aquí.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización de suspensión, son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, los monómeros
5 siendo polimerizados e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de
10 polimerización de bucle pueden ocurrir bajo condiciones de volumen en donde no se usa el diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de polipropileno como se describe en la Patente Estadounidense No. 5,455,314, la cual se incorpora por referencia en la presente en su
15 totalidad.

De conformidad con aún otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos, un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas son conocidos en la técnica y pueden emplear una corriente de
20 reciclaje continua que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través de un lecho fluidizado en la presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje puede ser extraída del lecho fluidizado y reciclada nuevamente en el
25 reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede ser

extraído del reactor y puede ser agregado monómero nuevo o fresco para recolocar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para polimerización de fase gaseosa de etapas múltiples de olefinas, en el cual, las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos, dos zonas de polimerización de 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 Estadounidenses Nos. 5,352,749, 4588,790 y 5,436,304, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad aquí.

De conformidad con todavía otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos de los cuales se conocen en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde el monómero fresco, iniciadores o catalizadores, son agregados. El monómero puede ser atrapado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Iniciadores, catalizadores y/o componentes catalizadores, pueden estar entrando en la corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden ser intermezcladas para polimerización. La

S

presión y calor pueden ser empleados apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De conformidad con aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de solución, en donde el monómero es contactado con la composición catalizadora por agitación adecuada u otros medios. Un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso, puede ser empleado. Si se desea, el monómero puede ser llevado en la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en la presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede ser empleada agitación para obtener mejor control de temperatura y mantener las mezclas de polimerización uniforme a través de la zona de polimerización. Los medios adecuados son utilizados para disipar el calor exotérmico de polimerización. Estos reactores son conocidos en la técnica.

Los reactores de polimerización adecuados por la presente invención, pueden además, comprender cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes catalizadores, y/o al menos un

sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden además, comprender sistemas para purificación de material de alimentación, almacenaje de catalizador y preparación, 5 extrusión, enfriamiento de reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenaje, carga, análisis de laboratorio y control de procesos.

Las condiciones que son controladas para eficiencia de polimerización y proporcionan propiedades de resina incluyen, temperatura, presión y las concentraciones 10 de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, peso molecular del polímero y distribución de peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier 15 temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización, de conformidad con la ecuación de energía Libre Gibbs. Típicamente, esta incluye desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 280°C, por ejemplo, y desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 20 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán de conformidad con el tipo de reactor y polimerización. La presión para polimerización de fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menos de 1000 psig. La presión para 25 polimerización de fase gaseosa es usualmente

129

aproximadamente 200-500 psig. La polimerización de alta presión en los reactores tubulares o autoclave es corrida en general, a aproximadamente 20,000 hasta 75,000 psig. Los reactores de polimerización pueden también ser operados en una región supercrítica que ocurre a temperaturas y presiones en general superiores. La operación arriba del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica), puede ofrecer ventajas.

La concentración de varios reactivos puede ser controlada para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método de formación de tal producto, determina las propiedades de resina deseadas. Las propiedades mecánicas incluyen, pruebas de dureza y relajación de tensión, resistencia, de flexión, impacto y fluencia. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, esteroregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donadores de electrón, son importantes en la producción de estas propiedades de resina. Se usa comonómero para controlar la

densidad del producto. El hidrógeno es usado para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores pueden ser usados para alquilar, depurar venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores también pueden ser usados para controlar las propiedades del producto y donadores del electrón que afectan la esteroregularidad. Además, la concentración de venenos debe minimizarse puesto que impactan las propiedades del producto y reacciones.

El polímero de resina puede ser formado en varios artículos, que incluyen pero no se limitan a, botellas, cilindros, juguetes, contenedores domésticos, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustible, tubería, geomembranas y forros. Varios procesos pueden ser usados para formar estos artículos, que incluyen pero no se limitan a, moldeado por soplado, moldeado por extrusión, moldeado rotacional, termoformación, moldeado por fundido y similares. Después de la polimerización, los aditivos y modificadores pueden ser agregados al polímero para proporcionar mejor procesamiento durante la manufacturación y para propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueadores, espesantes; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos, auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos

especiales tales como retardantes de fuego, antiestáticos, depuradores, absorbedores, intensificadores de olor y agentes de degradación.

5 **Polímeros de Etileno Preparados de Conformidad con esta Invención**

En un aspecto, el polímero de etileno producido usando la composición catalizadora de esta invención, es típicamente caracterizado por niveles inferiores de ramificación de cadena larga (LCB), que son típicamente observados cuando se usa un compuesto *ansa*-metaloceno herméticamente puenteado sin una porción que contiene olefina unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo, aún cuando el metaloceno comparativo comprende al menos un grupo arilo unido al átomo puenteado del ligando puenteado. En un aspecto adicional, el polímero de etileno producido usando la composición catalizadora de esta invención, es típicamente caracterizado por pesos moleculares superiores que son típicamente observados cuando se usa un compuesto *ansa*-metaloceno altamente puenteado sin al menos, un grupo arilo unido al átomo puenteado del ligando puenteado, aún cuando el metaloceno comparativo comprende una porción que contiene olefina unida a un ligando de tipo ciclopentadienilo. Las Figuras 3 hasta 8, ilustran varios aspectos de homopolímero de olefina producido de conformidad

con esta invención.

La combinación de cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) y detección de dispersión de luz de ángulos múltiples (MALS), se usa para detectar y caracterizar ramificación de polímero. Como se ilustra en las Figura 3-5, los diagramas obtenidos del análisis SEC-MALS trazando el radio de giro (R_g), una medición del tamaño molecular, contra P_m , del homopolímero de etileno producido en los Ejemplos 1-7 y Ejemplos 10-11, demuestra un aspecto de la utilidad de la invención en la reducción de LCB. La desviación del radio de giro (R_g) de un control lineal conocido (en este caso, HiD96040), indica ramificación. De este modo, los datos de las Figuras 3-5 demuestran que los polímeros preparados usando las composiciones catalizadoras de conformidad con esta invención, son solamente muy ligeramente desviados del estándar lineal, HiD9640, a peso molecular final alto en el trazo de R_g contra P_m .

Las Figuras 6 y 7 ilustran trazos de $\log(\eta_0)$ contra $\log(P_m)$ para polímeros preparados de conformidad con los Ejemplos inventivos 1-11 y Ejemplos comparativos 14-16, respectivamente, y además ilustra como se manifiestan los niveles LCB reducidos (véase Tabla 1). Los polímeros de polietileno lineal son observados para seguir una relación de ley de energía entre su viscosidad de corte cero, η_0 , y su peso molecular promedio en peso P_m , con una

energía muy cercana a 3.4. Esta relación se muestra por una línea recta con una inclinación de 3.4, cuando el logaritmo de η_0 es trazado contra el logaritmo de P_m . Las desviaciones de esta línea de polímero lineal son en general, aceptadas por ser causadas por la presencia de ramificación de cadena larga (LCB). Janzen and Colby, presentan un modelo que predice la desviación esperada del trazo lineal de $\log(\eta_0)$ contra $\log(P_m)$ para frecuencias dadas de LCB, como una función del peso molecular promedio en peso del polímero. Véase: ["Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," J. Mol Struct. 485-486, 569-584 (1999)], la cual se incorpora en este documento por referencia, en su totalidad.

De este modo, las Figuras 6 y 7 trazan el logaritmo de η_0 contra el logaritmo de P_m para polímeros preparados de conformidad con esta invención, ilustrando la dependencia de viscosidad de fusión de corte cero, sobre el peso molecular promedio en peso (P_m), y demostrando que estos polímeros son solamente muy ligeramente desviados de la ley de energía 3.4 bien conocida "línea Arnett", la cual se usa como una indicación de un polímero lineal (J. Phys. Chem. 1980, 84, 649). Consistente con esta observación, ambos datos de SEC-MALS y reología, indican que los metallocenos inventivos producen LCB muy bajos en polimerización de etileno, como se ilustra en la Figura 6

por los Ejemplos 1-11. Por el contrario, polímeros hechos de conformidad con los Ejemplos comparativos 14-16 tienen Pm muy inferiores, con relación a polímeros preparados de conformidad con esta invención, Ejemplos 1-11. Típicamente, estos polímeros también tienen niveles ligeramente superiores o similares de LCB, como se ilustra en la Figura 7.

La Figura 8 demuestra una comparación de corridas de cromatografía de permeación en gel (GPC), para los polímeros producidos de conformidad con los Ejemplos 1-11 y Ejemplos 14-16, de esta invención. Estos resultados GPC (Tabla 1 y Figura 8), indican que los polietilenos (PE) producidos de conformidad con esta invención, en general, tienen pesos moleculares altos. Mientras estos polímeros elaborados de conformidad con los Ejemplos 14-16 son caracterizados por niveles bajos de LCB (Figura 8), estos polímeros comparativos tiene Pm relativamente inferior, comparado con los polímeros preparados de conformidad con esta invención. Los Ejemplos comparativos 12 y 13, también demuestran que el catalizador preparado usando metalloceno comparativo C-1, exhiben escasa actividad (Tabla 1). Además, una cantidad considerable de polímeros insolubles (aproximadamente 50% en peso) fueron observados en las muestras poliméricas preparadas de acuerdo con los Ejemplos Comparativos 12 y 13 durante el proceso de la preparación

de GPC y muestras de SEC-MALS de estos materiales. Por consiguiente, usando muestras poliméricas preparadas de acuerdo con los Ejemplos Comparativos 12 y 13, 25 mg a 28 mg de polímero se mezclaron en 25 ml de 1,2,4-triclorobenceno, y se agitó por 5 horas, mientras se mantuvo esta mezcla a 150°C. El examen visual del vial de muestra que contiene la muestra preparada como se describió reveló que se formó un precipitado en los lados del vial de muestra. Esta observación indica que los polímeros preparados de acuerdo con los Ejemplos 12 y 13, usando metaloceno C1, fueron polímeros no lineales. Polímeros no insolubles fueron observados en polímeros preparados de acuerdo con cualquier otro Ejemplo.

15 Definiciones

Para definir más claramente los términos usados en la presente, se proporcionan las siguientes definiciones. Al grado que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente por conflictos de referencia con la definición o uso proporcionado en la presente, la definición o uso proporciona en la presente controles.

El término "polímero" se usa en la presente para significar homopolímeros que comprenden etileno y/o copolímeros de etileno y otro comonómero olefínico.

"Polímero" también se usa en la presente para significar homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en la presente.

El término "co-catalizador" es generalmente usado en la presente para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición de catalizador, pero también se refiere a los componentes opcionales de la composición de catalizador que incluye, pero no se limita a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organoborato, o compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente. En un aspecto, los co-catalizadores pueden ser compuestos de organoaluminio de la fórmula $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$, en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^6) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. El término co-catalizador se puede usar sin considerar la función actual del compuesto o cualquier mecanismo mecánico por el cual el compuesto puede operar.

El término mezcla "pre-contactada" se usa en la presente para describir una primera mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto por un primer período de tiempo previo a que la primera mezcla sea usada para formar una segunda mezcla o "post-contactada" de

componentes de catalizador que se ponen en contacto por un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla pre-contactada describe una mezcla de metaloceno, monómero de olefina, y compuesto de organoaluminio, antes de que esta
5 mezcla sea puesta en contacto con el soporte activador ácido y opcionalmente un compuesto de organoaluminio. Por consiguiente "pre-contactada" describe componentes que se usan para hacer contacto entre si, pero previo a la puesta en contacto de los componentes en la segunda mezcla post-
10 contactada. Por consiguiente, esta invención ocasionalmente puede distinguir entre un componente usado para preparar la mezcla pre-contactada y que el componentes después de que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio
15 pre-puesto en contacto, una vez que es puesto en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un diferente compuesto químico, formulación, o estructura del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla pre-
20 contactada. En este caso, el componente o compuesto de organoaluminio pre-puesto en contacto se describe que comprende un compuesto de organoaluminio que fue usado para preparar la mezcla pre-contactada.

De manera similar, el término mezcla "post-
25 contactada" se usa en la presente para describir una

segunda mezcla de componentes de catalizador que se ponen en contacto por un segundo período de tiempo, y un constituyente del cual es la primera mezcla o "pre-contactada" de componentes de catalizador que se ponen en contacto por un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla "post-contactada" se usa en la presente para describir la mezcla de metalloceno, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio, y soporte activador ácido, formado a partir de la puesta en contacto de la mezcla pre-contactada de una porción de estos componentes con cualquiera de los componentes adicionales agregados para elaborar la mezcla post-contactada. Generalmente, el componente adicional agregado para elaborar la mezcla post-contactada es el activador de óxido sólido, y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio del mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla pre-contactada, como se describe en la presente. Por consiguiente, esta invención también puede ocasionalmente distinguir entre un componente usado para preparar la mezcla post-contactada y aquel componente después que la mezcla se ha preparado.

El término ansa-metalloceno herméticamente puenteado describe un compuesto metalloceno en el cual los dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula se enlazan por una porción de puenteo, en donde el enlace más

corto entre los dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo comprende un átomo. Por consiguiente, la longitud del puente o la cadena entre los dos ligandos tipo ciclopentadienilo es un átomo único, aunque este átomo de puenteo es sustituido. Por consiguiente, los metallocenos de esta invención son compuestos tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo) puenteados, en donde las porciones η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares, incluyendo análogos sustituidos y análogos de los mismos parcialmente saturados. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados de los mismos sustituidos" en esta invención incluye ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo saturado parcialmente sustituido, fluorenilo saturado parcialmente sustituido, y similares. En algunos contextos, el metalloceno es referido simplemente como el "catalizador", de tal manera el término "co-catalizador" se usa en la presente para referirse al compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", y similares no dependen del producto actual de la reacción de los componentes de las

mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador de aluminio, ansa-metaloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla pre-contactada, o el activador de óxido sólido
5 después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos composición de catalizador, mezcla de catalizador, y similares incluyen tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

El término "hidrocarbilo" se usa para especificar
10 un grupo de radical hidrocarburo que incluye, pero no se limita a arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo, y similares, e incluye todos los derivados de los mismos sustituidos de heteroátomo
15 sustituido, no sustituido, ramificado o lineal. A menos que se especifique de otra forma, los grupos hidrocarbilo de esta invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta
20 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

El término grupo "hidrocarbiloóxido" se usa genéricamente para referirse colectivamente tanto a grupos alcóxido como arilóxido. A menos que se especifique de otra forma, los grupos óxido de hidrocarbilo de esta invención
25 típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de

carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

El término grupo "hidrocarbilo" se usa genéricamente para referirse colectivamente a grupos alquilamino (NHR), arilamino (NHar), dialquilamino (NR_2), y diarilamino (NAr_2). A menos que se especifique de otra forma, los grupos hidrocarbilo amino de esta invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilo amino pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

El término "alqueno" se usa ampliamente para especificar un grupo hidrocarbilo que comprende una porción alqueno, sin considerar la regioquímica particular de la porción alqueno y que abarca todos los isómeros estereoquímicos. Por consiguiente, por ejemplo, el término alqueno se propone para incluir cualquier grupo alquilo sustituido con $\text{CH}=\text{CH}_2$ o sustituido con $\text{CH}=\text{CMe}_2$, sin considerar donde ocurre la sustitución dentro del grupo alquilo. Los términos tales como grupo hidrocarbilo que contiene olefina o grupo colgante que contiene olefina son típicamente usados de manera intercambiable con grupo alqueno, de nuevo ilustrando que estos términos no se proponen para ser unidos por la ubicación particular del

enlace doble C=C dentro del grupo. A menos que se especifique de otra forma, los grupos alquénilo de esta invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos alquénilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

Los términos soporte activador de óxido sólido, soporte activador ácido, soporte activador, óxido sólido tratado, compuesto óxido sólido tratado, y similares se usan en la presente para indicar un óxido inorgánico, sólido, tratado de porosidad relativamente alta, el cual exhibe comportamiento ácido de Brønsted o ácido de Lewis, y el cual se ha tratado con un componente de extracción de electrones, típicamente un anión, y el cual es calcinado. El componente de extracción de electrones es típicamente un compuesto de fuente de anión de extracción de electrones. Por consiguiente, el compuesto de óxido de sólido tratado comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión de extracción de electrones. Típicamente, el soporte activador o "compuesto de óxido de sólido tratado" comprende al menos un compuesto de óxido de sólido ácido, ionizante. Los términos soporte o soporte activador no se usan para significar que estos compuestos son inertes, y este componente no se deberá construir como un

componente inerte de la composición de catalizador.

El término "activador", como se usa en la presente, se refiere generalmente a una sustancia que es capaz de convertir el producto de contacto de: 1) un
5 componente de metalloceno; y 2) un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando de alquilo o hidruro al metalloceno, cuando el compuesto de metalloceno no comprende ya tal ligando; en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa sin
10 considerar si un activador ioniza el metalloceno, separa un ligando aniónico para formar un par de iones, debilita un enlace de metal-ligando en el metalloceno, simplemente coordina un ligando aniónico o cualquier otro mecanismo. Como se describe en la presente, el producto de contacto
15 comprende al menos un activador, el cual se puede seleccionar independientemente de: i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de extracción de electrones, un mineral en capas, un soporte activador de ion intercambiable, o cualquier combinación de
20 los mismos; ii) un compuesto de organoaluminóxano; iii) un compuesto de organoboro u organoborato; o iv) cualquier combinación de estos componentes.

El término "arcilla" se usa en la presente para referirse a aquel componente de la composición de
25 catalizador, una porción sustancial de la cual constituye

un mineral de arcilla o una mezcla de minerales de arcilla que se han pre-tratado ya sea por intercambio de cationes, apilamiento o simplemente humectación, que se puede usar como un soporte activador en la composición de catalizador descrita en la presente. El compuesto de metal de transición y co-catalizador de organometal se hacen reaccionar con el soporte activador de arcilla para formar el catalizador activo. Mientras que no se propone que se una por la siguiente declaración, el componente arcilla de la composición de catalizador de esta invención probablemente funciona como un soporte activador para el compuesto de metal de transición, así como un co-catalizador desde el punto de vista que está en contacto físico-químico íntimo con el componente de metal de transición.

Como se usa en la presente, el término colectivo "mineral de arcilla" se usa en la presente para describir un grupo grande de minerales de arcilla tipo lámina, finamente cristalinos que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y similares. Los minerales de arcilla son una clase de minerales de aluminosilicato y hidrosilicato con estructuras tipo lámina y áreas de superficie muy altas. Este término también se usa para describir silicatos de magnesio hidro con una estructura de filosilicato. Muchos minerales de arcilla

comunes pertenecen a los grupos de arcilla de caolinita, montmorillonita, o illita. Por consiguiente, el término "mineral de arcilla" no se usa en la presente para referirse a la tierra de grano fino que consiste de partículas minerales, no necesariamente minerales de arcilla, que son menos de aproximadamente 0.002 mm de tamaño.

El término "arcilla apilada" se usa en la presente para referirse a un componente de la composición de catalizador que comprende minerales de arcilla, típicamente del grupo esmectita y otros filosilicatos además de sepiolitas y paligorskitas, que se han intercambiado de iones con cationes de complejo de metal altamente cargado, típicamente polinucleares, grande. Los ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin los cuales pueden tener cargas tal como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Por consiguiente, el término apilamiento se refiere a una reacción de intercambio simple en la cual los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados con iones altamente cargados, grandes, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos luego son inmovilizados dentro de las capas internas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten a "pilares" de óxido de metal, que soportan efectivamente las capas de arcilla como

estructuras tipo columna. Los ejemplos de apilamiento y arcillas apiladas 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 U.S. No. 4,452,910; Patente U.S. No. 5,376,611; y Patente U.S. No. 4,060,480; cada una de las cuales se incorpora en la presente en su totalidad.

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

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente se incorporan en la presente para referencia para el propósito de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, las cuales se pueden usar en conexión con la invención actualmente descrita. Las publicaciones discutidas anteriormente y en todo el texto se proporcionan solamente para su descripción previo a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente será construido como una admisión que los inventores no están titulados para adelantar tal descripción en virtud de la invención previa.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros, regioisómeros, estereoisómeros conformacionales y similares, que pueden
5 surgir de un conjunto de sustituyentes particulares. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos si están en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como el contexto lo requiera.

10 La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, los cuales no serán contruidos en cualquier forma como limitaciones impuestas en el alcance de la misma. De lo contrario, se entenderá claramente que se puede recurrir a varios otros aspectos,
15 modalidades, modificaciones, y equivalentes de los mismos los cuales, después de leer la descripción en la presente, pueden sugerir por si mismo a uno de experiencia ordinaria en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones anexas.

20 En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique de otra forma, las síntesis y preparaciones descritas en la presente se realizaron bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los solventes fueron comprados de fuentes comerciales y fueron típicamente
25 secados sobre alúmina activada previo al uso. A menos que

se especifique de otra forma, los reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales.

Los procedimientos de prueba general, caracterización, y procedimientos sintéticos son proporcionados en la presente. Los métodos sintéticos para preparar los metallocenos, óxidos sólidos tratados, y otros reactivos de esta invención también se proporcionan en la presente.

10 *Procedimientos de Prueba General*

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

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

La densidad polimérica se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora, y acondicionada por aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de conformidad con ASTM D1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

El peso molecular y distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, UK) equipado con un detector de índice de

refracción diferencial y tres columnas Mixed A-LS 20 μ m de 7.5 mm x 300 mm (Polymer Labs) que funcionan a 145°C. La velocidad de flujo de la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0.5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), se ajustó a 1 ml/min y la concentración de las 5 soluciones poliméricas se mantuvo generalmente en el intervalo de 1.0-1.5 mg/ml, dependiendo de los pesos moleculares. La preparación de muestra se condujo a 150°C por 4 h con agitación ocasional y suave antes de que las 10 soluciones sean transferidas a los viales de muestra para inyección. Para minimizar el pico de solvente no equilibrado, el solvente con la misma composición como la fase móvil se utilizó para la preparación de solución. El método de calibración integral se empleó para deducir los 15 pesos moleculares y distribuciones de peso molecular usando un polietileno lineal amplio de la Chevron Phillips Chemicals Company, Marlex BHB503, como el estándar amplio. La tabla integral del estándar amplio se pre-determinó en un experimento separado con SEC-MAL.

20

Mediciones de viscosidad de fusión para determina las características de viscosidad de corte

Las mediciones de corte oscilatorio de pequeña deformación se realizaron en un reómetro oscilatorio ARES 25 usando geometría de plato paralelo (TA Instruments, antes

Rheometrics Inc.). Los datos fueron típicamente obtenidos sobre un intervalo de frecuencia angular de 0.03 a 100 rad/s a una temperatura de 190°C.

Las muestras equivocadas se estabilizaron con
5 0.1% en peso de HBT dispersado en acetona y luego se
secaron en vacío antes del moldeo. Las muestras fueron
moldeadas por compresión a 184°C por un total de tres
minutos. Las muestras se dejaron fundir a una presión
relativamente baja por un minuto y luego se sometieron a
10 una alta presión de moldeo por unos dos minutos
adicionales. Las muestras moldeadas luego se enfriaron en
una prensa fría (temperatura ambiente). Los discos que
tienen el diámetro de tamaño 2 mm x 2.54 mm se erradicaron
de las losas moldeadas para caracterización reológica.

15 La cámara de prueba del reómetro fue arropada en
nitrógeno para minimizar la degradación de polímero. El
reómetro se precalentó a la temperatura inicial del
estudio. En la carga de muestra y después del equilibrio
térmico del horno, los especímenes se apretaron entre las
20 placas a un espesor de 1.6 mm y el exceso se recortó.

Las deformaciones generalmente se mantuvieron a
un valor único en todo un barrido de frecuencia pero los
valores de deformación más grandes se utilizaron para las
muestras de baja viscosidad para mantener un par torsor
25 medible. Los valores de deformación menores se utilizaron

151

para muestras de alta viscosidad para evitar la sobrecarga del transductor de par torsor y para mantenerse dentro los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento automáticamente reduce la deformación a altas
 5 frecuencias si es necesario mantener la sobrecarga del transductor de par torsor.

Los datos de viscosidad fueron ajustados con un modelo Carreau-Yasuda modificado [R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, and Ole Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids,
 10 Volume 1. Fluid Mechanics, (John Wiley & Sons, New York, 1987), p. 171-172], que se incorpora para referencia en la presente para obtener estimados de la viscosidad de corte cero, tiempo de relajación viscosa, y un parámetro extendido, como se indica posteriormente.

$$15 \quad |\eta^*| = \eta_0 / [1 + (\omega \tau_\eta)^a]^{(1-n)/a},$$

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

ω = frecuencia angular en rad/s

η_0 = viscosidad de corte cero en Pa.s

20 τ_η = tiempo de relajación viscosa en s

a = parámetro extendido

n = parámetro de ley de energía, fijado a 0.1818.

*Peso Molecular Absoluto como se Determina por
Dispersión de Luz*

Los datos de peso molecular se determinaron usando SEC-MALS, el cual combina los métodos de
5 cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) con detección por dispersión de luz de ángulos múltiples (MALS). Un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) se unió a un sistema SEC PL-210 (Polymer Labs, UK) o un sistema Plus Waters 150
10 CV (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, térmicamente controlada a la misma temperatura como las columnas SEC y su detector de índice de refracción diferencial (DRI) (145°C). A una velocidad de flujo ajustada de 0.7 ml/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno
15 (TCB), se eluyó a través de tres columnas Mixed AL-S de 20 μm , 7.5 mm x 3000 mm, (Polymer Labs). Las soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1.2 mg/ml, dependiendo de las muestras, se prepararon a 150°C por 4 h antes de ser transferidas a los viales de inyección SEC
20 ajustados en un carrusel calentado a 145°C. Para polímeros de peso molecular mayor, fueron necesarios tiempos de calentamiento más largos para obtener soluciones homogéneas verdaderas. Además de adquirir un cromatograma de concentración, diecisiete cromatogramas de dispersión de
25 luz a diferente ángulos también fueron adquiridos para cada

inyección usando software Wyatt's Astra®. En cada división cromatográfica, tanto el peso molecular absoluto (M) como radio cuadrático medio, también conocido como radio de giro (R_g) se obtuvieron de una intercepción e inclinación de la gráfica de Debye, respectivamente. Los métodos para este proceso se detallan en Wyatt, P.J. Anal. Chim., Acta, 272, 1 (1993), el cual se incorpora por esto en la presente como referencia en su totalidad. El control de PE lineal empleado fue una muestra de polietileno de distribución de peso molecular (MWD) amplio de alta densidad (Chevron Phillips Chemical Co.). El peso molecular promedio ponderado (P_m), peso molecular promedio numérico (M_n), peso molecular z-promedio (P_z) y distribución de peso molecular (P_m/P_n) se computaron a partir de estos datos, y se presentaron en varias Tablas.

El procedimiento de Zimm-Stockmayer se utilizó para determinar la cantidad de LCB en polímeros de etileno. Puesto que SEC-MALS miden M y R_g en cada división de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación, g_M , como una función de M se podrían determinar en cada división directamente determinando la relación del cuadrado promedio R_g de moléculas ramificadas de aquellas de algunas lineales, en la misma M, como se muestra en la ecuación 1:

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

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

A un g_M dado, el número promediado en peso de LCB por molécula (B_{3w}) se computó usando la ecuación de Zimm-
5 Stockmayer, mostrada en la ecuación 2, donde las ramificaciones se asumieron para ser trifuncionales, o en forma de Y.

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

10

Frecuencia LCB (LCB_M), el número de LCB por 1 000 C, de la división i^{th} se computaron entonces directamente usando la ecuación 3:

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

15

donde M_i es el PM de la división i^{th} . La distribución de LCB (LCBD) a través de la distribución de peso molecular (DPM) se estableció así para un polímero completo.

Un instrumento de Distribución de Tamaño de Poro
20 de Nitrógeno Quantachrome Autosorb-6 se utilizó para determinar el área de superficie específica ("área de superficie") y volumen de poro específico ("volumen de poro"). Este instrumento se adquirió de la Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

25

Preparación de un Soporte Activador de Sílice-Alúmina Fluorada

La sílice-alúmina usada para preparar el soporte activador ácido de sílice alúmina fluorada en este ejemplo fue típicamente sílice-alúmina de Davison obtenida de W.R. Grace como Grado MS13-110, que contiene 13% alúmina, que tiene un volumen de poro de aproximadamente 1.3 cc/g y un área de superficie de aproximadamente 400 m²/g. Este material fue fluorado por impregnación a humedad incipiente con una solución que contiene bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar 10% en peso del peso de la sílice-alúmina. Este material impregnado luego se secó en un horno de vacío por 8 horas a 100°C. Las muestras de sílice-alúmina así fluoradas luego se calcinaron como sigue. Aproximadamente 10 gramos de la alúmina se colocaron en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras que el sílice se soportó en el disco, aire seco se sopló a través del disco a la velocidad lineal de aproximadamente 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo se utilizó para incrementar la temperatura del tubo a la velocidad de aproximadamente 400°C por hora a una temperatura final de aproximadamente 500°C. A esta temperatura, la sílice-alúmina se dejó fluidizar por aproximadamente tres horas en el aire

seco. Después, la sílice-alúmina se colectó y almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Preparación de un Soporte Activador de Alúmina

5 *Sulfatada*

La alúmina sulfatada se formó por un proceso en donde la alúmina fue químicamente tratada con una fuente de sulfato o bisulfato, típicamente seleccionada de, pero no limitada a, ácido sulfúrico, sulfato de amonio, o bisulfato
10 de amonio. Un ejemplo sigue.

Una alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alumina A fue sulfatada por impregnación con una solución acuosa que contiene aproximadamente 15-20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o H_2SO_4 . Esta alúmina sulfatada se calcinó a 550°C en aire
15 (240°C/h velocidad de rampa), con un período de mantenimiento de 3 h a esta temperatura. Después, la alúmina se colectó y almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

20 *Preparaciones de Metaloceno*

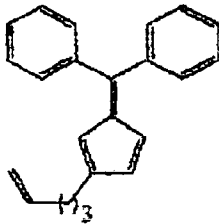
A menos que se especifique de otra forma, los reactivos se obtuvieron de Aldrich Chemical Company y se utilizaron como se recibieron. El 2,7-di-terc-butilfluoreno se compró de Degussa. El reactivo de Grignard CpMgCl (1M en
25 THF) se compró de Boulder Scientific Company. El cloruro de

hafnio(IV) se compró de Strem. El solvente THF se destiló de potasio, mientras que el éter dietílico anhidro, cloruro de metileno, pentano, y tolueno se compraron de Fisher Scientific Company y se almacenaron sobre alúmina activada.

5 Todos los solventes se desgasificaron y almacenaron bajo nitrógeno. Los productos de reacción se analizaron por espectroscopia de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 referenciada ya sea contra el pico de protones residual a 7.24 ppm para CHCl_3 o TMS a 0 ppm) o ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3 , referenciada
10 contra línea central de CDCl_3 a 77.00 ppm). Las preparaciones reportadas no se optimizaron.

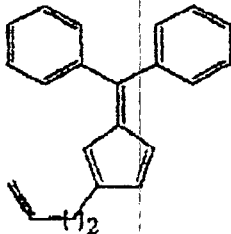
Los siguientes fulvenos, F-1 hasta F-5, se prepararon como se describe en la presente y se usaron para preparar los ligandos L-1 hasta L-5 proporcionados en la presente.

15



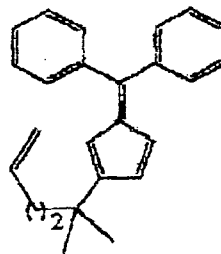
2-(pent-4-enil)-6,6-difenilpentafulvenc

F-1



2-(but-3-enil)-6,6-difenilpentafulveno

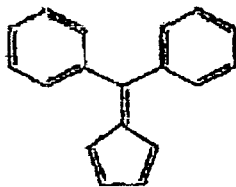
F-2



2-(1,1-dimetilpent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno

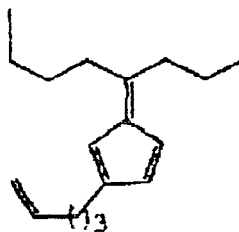
F-3

20



6,6-difenilpentafulveno

F-4

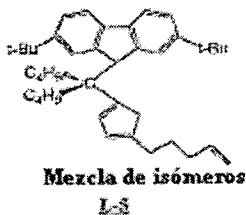
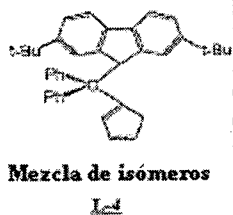
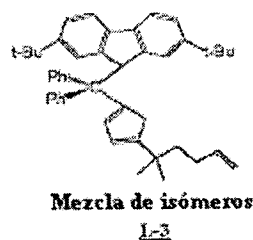
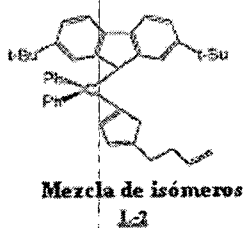
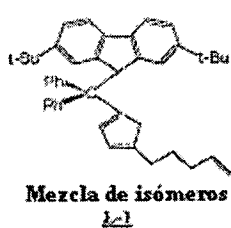


2-(pent-4-enil)-6,6-dibutylpentafulveno

F-5

25

Se prepararon los siguientes ligandos L-1 hasta L-5 como se describe en este documento.



Síntesis de 2-(pent-4-enil)-6,6-difenilpeentafulveno (F-1)

A 5-bromo-1-penteno (100 g de 0.637 mol al 95%) se agregó cloruro de ciclopentadienil magnesio (700 ml de solución 1M en THF, 0.7 mol) a 0°C durante una hora. Después de agitación por 30 minutos adicionales a 0°C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitación durante la noche, la reacción se apagó con una mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del solvente bajo vacío a temperatura ambiente proporciona un líquido amarillo marrón (98 g, pent-4-enilciclopentadieno crudo). Al pent-4-enilciclopentadieno crudo (89 g) disuelto en THF (500 ml) se agregó n-BuLi (60 ml de 10M en hexano, 0.6 mol) a -78°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó

durante la noche. La solución aniónica se agregó a benzofenona (110 g, 0.604 mol) disuelto en THF (500 ml) a 0°C en 25 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se apagó con una mezcla de hielo y 10% de solución acuosa de HCl. La mezcla se apagó con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del solvente bajo vacío a 40°C proporciona un aceite viscoso rojo. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se colectó lavando el gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl₂ en heptano. La eliminación del solvente proporciona el producto deseado (145 g, 84% de rendimiento en base a 5-bromo-1-penteno) como un aceite viscoso rojo oscuro. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.41-7.48 (m, 10H), 6.59-6.62 (dd, J = 5.1 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.40-6.42 (dd, J = 5.1 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.12-6.15 (m, 1H), 5.86-6.02 (m, 1H), 5.08-5.20 (m, 2H), 2.55-2.60 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.22-2.30 (m, 2H), 1.76-1.88 (quin, J = 7.2 Hz, 2H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 148.28, 148.13, 143.28, 140.85, 140.76, 138.01, 133.51, 131.34, 131.29, 127.76, 127.74, 127.13, 127.08, 124.74, 118.24, 114.24, 33.95, 30.13, 28.46.

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

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (125.1 g, 0.45 mol) disuelto en Et₂O (700 ml) a 0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución aniónica se agregó a 2-(pent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno (F-1) (145 g, 0.487 mol) disuelto en Et₂O (300 ml) a -78°C durante 10 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se apagó con una mezcla de hielo y 10% de solución acuosa de HCl. La mezcla se extrajo con Et₂O. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del solvente bajo vacío proporciona un sólido marrón pálido. Lo sólido se lavó con heptano y se secó bajo vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (191.7 g, 74% de rendimiento) como un sólido blanco.

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

A 4-bromo-1-buteno (100 g de 97% a 0.719 mol) se agregó cloruro de ciclopentadienil magnesio (800 ml de solución 1M en THF, 0.8 mol) a 0°C durante 50 minutos. Después de la agitación por 15 minutos adicionales a 0°C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de la agitación durante la noche, la reacción se apagó con una

mezcla de hielo y agua. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del solvente bajo vacío a temperatura ambiente proporciona un líquido marrón (94.2 g de but-3-enilciclopentadieno). Al but-3-enilciclopentadieno crudo (94.2 g) disuelto en THF (500 ml) se agregó n-BuLi (70 ml de 10M en hexanos, 0.7 mol a -78°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución aniónica se agregó a benzofenona (113.8 g, 0.735 mol) disuelto en THF (400 ml) a 0°C durante 35 minutos. La reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se apagó con una mezcla de hielo y 10% de solución acuosa de HCl. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del solvente bajo vacío a 40°C proporciona un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se colectó lavando el gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl₂ en heptano. La eliminación del solvente proporciona el producto deseado (152 g, 74.4% de rendimiento en base a 4-bromo-1-butenos) como un aceite viscoso rojo oscuro. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.29-7.41 (m, 10H), 6.50-6.53 (dd, J = 5.2 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.29-6.31 (dd, J 5.2 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.02-6.05 (m, 1H), 5.82-5.98 (m, 1H), 4.94-5.16 (m, 2H), 2.53-2.60 (m,

2H), 2.33-2.43 (m, 2H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 148.59, 147.67, 143.18, 140.86, 140.78, 137.85, 133.48, 131.38, 131.36, 127.85, 127.82, 127.18, 127.13, 124.75, 118.35, 114.29, 33.36, 30.20.

5

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

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (9.17 g, 0.33 mol) disuelto en Et_2O (500 ml) se agregó n-BuLi (35 ml de 10M en hexanos, 0.35 mol) a 0°C . La mezcla se calentó temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución aniónica se agregó a 2-(but-3-enil)-6,6-difenilpentafulveno (compuesto F-2) (104 g, 0.366 mol) disuelto en Et_2O (200 ml) a 0°C durante 35 minutos. Después de la agitación por 15 30 minutos adicionales a 0°C , la mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se apagó con una mezcla de hielo y 10% de solución acuosa de HCl. La mezcla se extrajo con CH_2Cl_2 . La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio 20 anhidro. La eliminación del solvente bajo vacío proporciona un sólido marrón pálido. Lo sólido se lavó con heptano y se secó bajo vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (142 g, 76.5% de rendimiento) como un sólido blanco.

25

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

A una solución de 6-butenil-6-metilpentafulveno (17.8 g, 122 mmol) (preparada por el método de K. J. Stone y R. D. Little, J. Org. Chem. 1984, 49(11), 1849-1853) en THF seco (50 ml) se agregó una solución de metillitio (75 ml de 1.6 M en éter, 120 mmol) mientras se enfriaba en hielo seco. Después de la agitación por 20 horas y calentamiento a temperatura ambiente, la solución amarilla gradualmente se agregó a una solución de benzofenona (21.87 g, 120 mmol) en THF (50 ml) mientras se enfriaba en hielo. Un color rojo formado inmediatamente y después de 4 horas del análisis de una alícuota mostró que la reacción casi se completó. Después de una hora adicional, la mezcla se enfrió mientras se agregó una solución de ácido clorhídrico concentrado (20 ml) en agua. Después de la adición de pentano (150 ml), la capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio. El solvente se removió bajo vacío y se colectó el líquido rojo a -15°C durante la noche. El producto cristalino rojo se lavó con metanol frío y se secó bajo vacío a un sólido rojo (32.8 g, 84% de rendimiento). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.22-7.40 (m, 10H), 6.56-6.58 (dd, J= 5.1 Hz, 1.8 Hz, 1H), 6.24-6.26 (dd, J= 5.1 Hz, 1.8 Hz, 1H), 5.91-5.93 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 5.70-5.85 (m, 1H), 4.84-5.00 (m, 2H), 1.88-2.00 (m, 2H), 1.52-1.60 (m, 2H), 1.17 (s,

6H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 156.16, 148.39, 143.20, 140.96, 140.92, 138.98, 131.61, 131.43, 131.39, 127.81, 127.77, 127.24, 127.14, 124.88, 116.30, 113.45, 41.96, 35.86, 29.90, 27.90.

5

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

Una solución de 2,7-di-terc-butilfluoreno (27.8 g, 100 mmol) en Et_2O (200 ml) se enfrió en hielo seco y se
10 agregó por goteo N-BuLi (68 ml de 1.6 M en hexanos, 0.109 mmol). La suspensión se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. La solución oscura se enfrió en hielo seco y después se agregó rápidamente una solución de 2-(1,1-dimetilpent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno
15 (compuesto F-3) (32.8 g, 54.3 mmol) en Et_2O (100 ml). La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó por 20 horas. Después del enfriamiento en hielo, se agregó una solución de ácido clorhídrico concentrado (20 ml) en agua (200 ml). Después de la adición de pentano (100 ml), la
20 capa orgánica se separó y se lavó con agua. Después del secado sobre sulfato de sodio y filtración, el solvente se removió bajo vacío conduciendo a un sólido cristalino. Lo sólido se calentó con metanol (100 ml) y la solución de metanol caliente se vertió. Este proceso se repitió cuatro
25 veces. Lo sólido después se disolvió en pentano caliente,

15

el cual después se removi6 bajo vacio mientras se calienta. Lo s6lido se rompi6, se sec6 bajo vacio, y despu6s se calent6 con etanol (70 ml). Despu6s del enfriamiento, lo s6lido se filtr6 y se sec6. Se obtuvo una mezcla de
5 is6meros para el producto deseado (18.1 g, 30% de rendimiento) como un s6lido blanco.

S6ntesis de 6,6-difenilpentafulveno (F-4)

Se disolvi6 benzofenona (63.8 g, 350 mmol) en
10 1,2-dimetoxietano anhidro (DME) (150 ml) bajo nitr6geno. En un frasco de un litro, se someti6 a suspensi6n hidr6xido de potasio molido (30 g, 535 mmol) en DME (200 ml). La suspensi6n se enfri6 en un ba6o frio y se agreg6 ciclopentadieno recientemente roto (35 ml, 430 mmol).
15 Despu6s de 30 minutos, la soluci6n de benzofenona se agreg6 durante 15 minutos. El frasco se agit6 en un refrigerador por 90 horas y despu6s, mientras se enfria en hielo, se agregan 3M de HCl (450 ml). La mezcla se diluy6 con pentano (500 ml) y se separ6. La capa org6nica se lav6 con agua (2
20 x 200 ml) y se sec6 sobre sulfato de sodio. La soluci6n se filtr6 y se mantuvo a sequedad bajo vacio. Lo s6lido se disolvi6 en pentano en ebullici6n (600 ml) y despu6s se concentr6 a 400 ml. El enfriamiento a -15°C por 40 horas proporciona un s6lido rojo (69.5 g, 86.3% de rendimiento).
25 ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.24-7.38 (m, 10H), 6.53-6.59 (m,

2H), 6.24-6.30 (m, 2H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 151.24, 143.20, 140.65, 131.73, 131.55, 128.16, 127.20, 123.89.

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

A una solución de 2,7-di-terc-butilfluoreno (29.8 g, 107 mmol) en THF seco (100 ml), enfriada en hielo seco, se agregó N-BuLi (43.0 ml de 2.5 M en hexanos, 107.5 mmol). El baño se removió y la solución oscura se agitó por 2 horas. Esta solución después se agregó por goteo a una solución de 6,6-difenilpentáfulveno (compuesto F-4) (26.0 g, 113 mmol) en THF (100 ml), mientras se enfría en hielo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 86 horas y después se agregó una solución 1M de HCl (100 ml) enfriada en hielo. La mezcla se diluyó con cloroformo (100 ml) y se separó. La capa de cloroformo se lavó con agua (3 x 100 ml) y se secó sobre sulfato de sodio. La solución se filtró y se evaporó a un sólido anaranjado ligero. Lo sólido se disolvió en cloroformo en ebullición (150 ml) y se agregó lentamente metanol (150 ml). Después del enfriamiento por dos días a -15°C , lo sólido se filtró, se molió y se secó bajo vacío. Se obtuvo una mezcla de isómeros para el producto deseado (25.4 g, 46.7% de rendimiento) como un sólido blancuzco.

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

Un frasco se cargó con 2,7-di-terc-butilfluoreno
(10 g, 36 mmol), se agregó vía jeringa Et₂O (150 ml),
5 enfriado a -78°C bajo N₂ y se agitó con n-BuLi (4.3 ml de
10M en hexanos, 43 mmol). La mezcla de reacción se calentó
a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, se
enfrió a -78°C, y se agregó rápidamente 2-(pent-4-enil)-
6,6-dibutilpentafulveno (compuesto F-5) (13 g, 50
10 mmol) (preparado por el método de K.J. Stone y R.D. Little,
J. Org. Chem., (1984), 49(11), 1849-1853). La mezcla de
reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó
durante la noche. La reacción se apagó con solución de
NH₄Cl saturada. La capa orgánica se extrajo con Et₂O, se
15 lavó con agua y se secó sobre Na₂SO₄ anhidro. La
eliminación del solvente bajo vacío proporciona un aceite
amarillo. La elución del aceite hasta una columna del gel
de sílice usando heptano proporcionó una mezcla de isómeros
para el producto deseado (12.8 g, 66% de rendimiento) como
20 un aceite.

**Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden{ η^5 -[3-(pent-4-
enil)ciclopentadien-1-iliden]}[η^5 -(2,7-di-terc-
butilfluoren-9-iliden)]hafnio (I-1)**

25 A 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-

terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto L-1)
(45.3 g, 78.6 mmol) se disolvió en Et₂O (400 ml) se agregó
lentamente n-BuLi (68.5 ml de 2.5 M en hexanos, 171.3 mmol)
a 0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se
5 agitó durante la noche, y después se agregó vía cánula a
HfCl₄ (26.8 g, 83.6 mmol) suspendido en una mezcla de
pentano (450 ml) y Et₂O (30 ml) a 0°C en 30 minutos. La
mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó por dos
días. La suspensión se concentró y se centrifugó. El
10 líquido se decantó. Lo sólido restante se lavó una segunda
vez con pentano (100 ml), después se extrajo con cloruro de
metileno y se centrifugó. La solución se mantuvo a sequedad
bajo vacío para proporcionar un sólido amarillo (46.4 g,
71.7%). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.88-7.98 (m, 3H), 7.78-
15 7.88 (m, 3H), 7.40-7.50 (m, 2H), 7.29-7.38 (amplio t, J =
7.2 Hz, 2H), 7.11-7.28 (m, 4H), 6.28 (amplio s, 1H), 6.24
(amplio s, 1H), 5.87-5.93 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 5.61-5.78 (m,
1H), 5.44-5.50 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 5.19-5.25 (t, J= 2.7 Hz,
1H), 4.82-4.96 (m, 2H), 2.28-2.48 (m, 2H), 1.94-2.05 (m,
20 2H), 1.46-1.60 (m, 2H), 0.98 (s, 18H); ¹³C RMN (75 MHz,
CDCl₃) δ 149.41, 149.21, 144.47, 144.24, 137.71, 132.69,
129.08, 128.83, 128.45, 128.39, 128.22, 126.50, 126.46,
126.13, 125.97, 123.70, 123.46, 123.40, 123.34, 119.89,
119.66, 119.01, 118.86, 118.82, 118.53, 114.75, 114.39,
25 111.11, 100.92, 100.69, 76.88, 57.88, 35.29, 35.27, 33.75,

31.04, 31.02, 29.48, 29.31.

Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden{ η^5 -[3-(but-3-enil)ciclopentadien-1-iliden]}[η^5 -(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]hafnio (I-2)

A 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto L-2) (3.2 g, 5.7 mmol) disuelto en Et₂O (30 ml) se agregó lentamente n-BuLi (5.2 ml de 2.5M en hexanos, 13 mmol) a 0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se agregó vía cánula a HfCl₄ (2.1 g, 6.5 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (30 ml) y Et₂O (5 ml) a 0°C durante 10 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó por dos días. La suspensión se concentró y centrifugó. El líquido se decantó. Lo sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (80 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se mantuvo a sequedad bajo vacío para proporcionar un sólido amarillo (3.1 g, 67.4% de rendimiento). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.87-7.98 (m, 3H), 7.79-7.86 (m, 3H), 7.43-7.49 (m, 2H), 7.30-7.38 (dt, J= 7.5 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.14-7.29 (m, 4H), 6.24-6.27 (d, J= 0.6 Hz, 1H), 6.20-6.24 (d, J= 0.6 Hz, 1H), 5.87-5.92 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 5.62-5.77 (m, 1H), 5.42-5.47 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 5.18-5.23 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 4.85-4.98 (m, 2H), 2.35-2.55

(m, 2H), 2.13-2.22 (m, 2H), 0.96 (s, 18H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 149.52, 149.33, 144.51, 144.30, 137.33, 132.16, 129.13, 128.89, 128.51, 128.45, 128.30, 128.26, 126.58, 126.53, 126.24, 126.06, 123.77, 123.54, 123.42, 123.36, 119.97, 119.75, 119.08, 118.90, 118.58, 114.94, 114.83, 111.14, 101.01, 100.68, 76.93, 57.94, 35.36, 35.35, 34.11, 31.08, 31.05, 29.42.

Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden $\{\eta^5$ -[3-(but-3-enil)ciclopentadien-1-iliden]}\} $[\eta^5$ -(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]circonio (I-3)

A 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilinetano (compuesto L-2) (40.5 g, 72.1 mmol) suspendido en Et_2O (400 ml) se agregó lentamente n-BuLi (15.2 ml de 10 M en hexanos, 152 mmol) a 0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se agregó vía cánula a ZrCl_4 (18.5 g, 79.4 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (400 ml) y Et_2O (30 ml) a 0°C en 15 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó por un día, y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (300 ml) y se centrifugó. Lo sobrenadante se desechó. Lo sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (100 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se mantuvo a sequedad bajo vacío para

proporcionar un sólido rojo ((3 8.1 g, 73.3% de
rendimiento). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.88-8.02 (m, 3H),
7.77-7.88 (m, 3H), 7.46-7.54 (m, 2H), 7.31-7.40 (amplio t,
 $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.14-7.32 (m, 4H), 6.24 (s, 1H), 6.20 (s,
5 1H), 5.96-6.02 (sin resolver t, 1H), 5.63-5.79 (m, 1H),
5.50-5.55 (sin resolver t, 1H), 5.25-5.31 (sin resolver t,
1H), 4.87-5.01 (m, 2H), 2.33-2.53 (m, 2H), 2.15-2.27 (m,
2H), 0.97 (s, 18H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 149.85,
149.65, 144.23, 144.01, 137.27, 133.51, 129.08, 128.84,
10 128.50, 128.45, 128.33, 128.30, 126.58, 126.54, 126.18,
126.01, 124.04, 123.81, 123.55, 123.48, 121.08, 120.89,
120.31, 120.03, 119.43, 119.24, 115.71, 114.86, 108.44,
103.37, 103.18, 76.66, 58.10, 35.38, 35.36, 33.98, 31.05,
31.02, 29.46.

15

Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden $\{\eta^5$ -[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-iliden]}\} $[\eta^5$ -(2,7-di-terc-butylfluoren-9-iliden)]circonio (I-4)

A 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-
20 terc-butylfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto L-1)
(34.7 g, 60.2 mmol) disuelto en Et_2O (300 mmol) se agregó
lentamente n-Buli (52 ml de 2.5M en hexanos, 130 mmol) a
0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó
durante la noche, y después se agregó vía cánula a ZrCl_4
25 (14.7 g, 63.1 mmol) suspendido en una mezcla de pentano

(250 ml) y Et₂O (20 ml) a 0°C durante 30 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó por un día, y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (200 ml) y se centrifugó. Lo sobrenadante se desechó. Lo sólido
5 restante se lavó una segunda vez con pentano (50 ml), después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se mantuvo a sequedad bajo vacío para proporcionar un sólido rojo (33.5 g, 75.6%). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.94-7.99 (m, 2H), 7.89-7.94 (m, 1H), 7.77-
10 7.87 (m, 3H), 7.47-7.53 (m, 2H), 7.32-7.39 (dt, J= 7.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.15-7.29 (m, 4H), 6.23 (amplio s, 1H), 6.19 (amplio s, 1H), 5.94-5.98 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 5.62-5.76 (m, 1H), 5.50-5.54 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 5.24-5.29 (t, J= 2.7 Hz, 1H), 4.82-4.96 (m, 2H), 2.23-2.43 (m, 2H), 1.97-2.05 (m,
15 2H), 1.48-1.61 (m, 2H), 0.97 (s, 18H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 149.85, 149.65, 144.27, 144.03, 137.79, 134.18, 129.11, 128.85, 128.51, 128.46, 128.34, 126.59, 126.55, 126.18, 126.03, 124.04, 123.79, 123.54, 123.47, 121.09, 120.89, 120.32, 120.06, 119.46, 119.26, 115.61, 114.44,
20 108.51, 103.36, 103.29, 76.69, 58.13, 35.39, 35.37, 33.78, 31.06, 31.03, 29.61, 29.33.

Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden{ η^5 -[3-(1,1-dimetilpent-4-enil)ciclo-pentadien-1-iliden]}[η^5 -(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]circonio (I-5)

Una suspensión de 1-(3-(1,1-dimetilpent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto L-3) (10.8 g, 17.9 mmol) en Et₂O (50 ml) se enfrió en hielo seco y se agregó por goteo n-BuLi (22.2 ml de 1.6 M en hexanos, 35.5 mmol). Después de 1 hora, el baño se removió y la mezcla se agitó por 48 horas a temperatura ambiente. La mezcla se agregó a ZrCl₄ (4.37 g, 18.8 mmol) suspendido en pentano (50 ml) mientras se enfriaba en hielo. La suspensión se agitó por 65 horas a temperatura ambiente. La suspensión se concentró hasta espesarse y se agregó pentano (70 ml). La suspensión se agitó durante la noche y el líquido se decantó. Lo sólido se lavó una segunda vez con pentano y después se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se mantuvo a sequedad bajo vacío para proporcionar un sólido rojo (11.65 g, 85.2% de rendimiento). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.93-8.02 (m, 3H), 7.80-7.91 (m, 3H), 7.52-7.60 (dt, J= 8.7 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.38-7.47 (m, 2H), 7.20-7.35 (m, 4H), 6.27 (amplio s, 2H), 6.14-6.18 (t, J= 3.0 Hz, 1H), 5.67-5.83 (m, 1H), 5.61-5.64 (t, J= 3.0 Hz, 1H), 5.48-5.52 (t, J= 3.0 Hz, 1H), 4.88-5.04 (m, 2H), 1.76-2.10 (m, 2H), 1.44-1.53 (m, 2H), 1.26 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.02 (s,

18H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 149.67, 149.60, 144.31, 144.13, 143.46, 138.49, 129.15, 128.89, 128.51, 128.48, 128.39, 128.33, 126.58, 126.52, 126.11, 125.97, 124.18, 124.10, 123.73, 123.36, 121.09, 120.78, 120.20, 119.75, 5 118.88, 114.16, 113.84, 108.10, 104.30, 100.60, 77.19, 57.65, 46.43, 36.32, 35.38, 35.36, 3 1.06, 3 1.03, 29.47, 26.99, 24.19.

Síntesis de dicloruro de Difenilmetiliden[η^5 -
10 (ciclopentadien-1-iliden)][η^5 -(2,7-di-terc-butilfluoren-9-iliden)]circonio (C-1)

1-ciclopentadienil-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano bajo nitrógeno (compuesto L-4) (15.26 g, 30.0 mmol) se suspendió en Et_2O seco (250
15 ml). Mientras se enfría en hielo seco, se agregó por goteo n-Buli (24.0 ml de 2.5 M en hexanos, 60 mmol). El baño después se removió entonces y la mezcla se agitó por 24 horas. La solución se agregó gradualmente a tetracloruro de circonio (7.38 g, 31.7 mmol) suspendida en pentano (50 ml)
20 y se enfrió en hielo. La suspensión anaranjada se agitó por 90 horas y se dejó calentar a temperatura ambiente. La suspensión resultante se centrifugó y el sólido se mezcló con cloruro de metileno seco (120 ml). La mezcla se centrifugó y la solución se removió y se tomó a sequedad
25 bajo vacío. El producto deseado (9.63 g, 43% de

rendimiento), se obtuvo como un sólido anaranjado. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.98-8.04 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.91-7.96 (m, 2H), 7.83-7.89 (m, 2H), 7.55-7.60 (dd, $J = 9$ Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.38-7.45 (dt, $J = 7.5$ Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.21-7.36 (m, 4H), 6.30-6.34 (m, 4H), 5.64-5.67 (t, $J = 2.7$ Hz, 2H), 1.03 (s, 18H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 149.98, 144.00, 128.93, 128.50, 128.41, 126.64, 126.08, 124.16, 123.56, 121.12, 120.30, 119.41, 117.92, 109.92, 102.40, 77.72, 58.36, 35.40, 31.01.

10

Síntesis de dicloruro de dibutilmetiliden $\{\eta^5$ -[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-iliden] $\}[\eta^5$ -(2,7-di-terc-butylfluoren-9-iliden)]circonio (C-2)

Se cargó un matraz con 5-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-5-(2,7-di-terc-butylfluorenil)nonano (compuesto L-5), (12.8 g, 23.8 mmol), Et_2O (200 ml), barra agitadora y se enfrió a -78°C como n -BuLi (5.3 ml de 10 M en hexanos, 53 mmol), se agregó lentamente. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se agregó vía cánula a ZrCl_4 (5.5 g, 23.6 mmol) agitando en pentano a 0°C . La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó por 7 días, y evacuó a sequedad. El residuo se extrajo con pentano, se filtró y lo filtrado se desechó. El sólido restante se extrajo con CH_2Cl_2 , filtró y lo filtrado se

evacuó a sequedad proporcionando un sólido rojo (7.8 g, 47% de rendimiento). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.88-7.94 (m, 2H), 7.63 (amplio s, 1H), 7.55 (amplio s, 1H), 7.47-7.53 (m, 2H), 5.87-5.90 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 5.58-5.73 (m, 1H), 5.46-5.49 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 5.23-5.27 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 4.80-4.92 (m, 2H), 2.55-2.75 (m, 4H), 2.20-2.40 (m, 2H), 1.90-2.00 (m, 2H), 1.40-1.80 (m, 10H), 1.15 (s, 18H), 1.00 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.97 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 150.92, 150.64, 137.78, 134.97, 123.74, 123.51, 123.48, 123.44, 123.12, 122.48, 120.96, 120.56, 118.73, 118.36, 116.13, 114.32, 112.59, 102.07, 101.93, 76.73, 48.76, 35.79, 35.76, 34.81, 34.68, 33.75, 31.49, 31.48, 29.59, 29.24, 26.35, 26.18, 24.07, 24.04, 14.81, 14.78.

Síntesis de dicloruro de dibutilmetiliden $\{\eta^5$ -[3-(pent-4-enil)ciclopentadien-1-iliden]}\} $[\eta^5$ -(2,7-di-terc-butylfluoren-9-iliden)]hafnio (C-3)

A 5-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-5-(2,7-di-terc-butylfluorenil)nonano (compuesto L-5) (14.6 g, 27.2 mmol) disuelto en Et_2O (150 ml), se agregó lentamente $n\text{-BuLi}$ (26 ml de 2.5 M en hexanos, 65 mmol) a 0°C . La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante la noche, y después se agregó vía cánula a HfCl_4 (9.2 g, 28.7 mmol), suspendido en una mezcla de pentano (150 ml) y Et_2O (20 ml) a -78°C en 15 minutos. La mezcla se calentó a

temperatura ambiente, se agitó por dos días y evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (150 ml) y se centrifugó. El sobrenadante se descargó. El sólido restante se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La
 5 solución se tomó a sequedad bajo vacío para dar un sólido amarillo (6.6 g, 31% de rendimiento). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.88-7.91 (m, 2H), 7.64 (amplio s, 1H), 7.56 (amplio s, 1H), 7.42-7.48 (m, 2H), 5.80-5.84 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 5.58-5.73 (m, 1H), 5.39-5.43 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H),
 10 5.18-5.23 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 4.78-4.91 (m, 2H), 2.55-2.75 (m, 4H), 2.22-2.42 (m, 2H), 1.88-1.97 (m, 2H), 1.40-1.80 (m, 10H), 1.27 (s, 18H), 0.99 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.97 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 150.63, 150.32, 137.78, 133.55, 123.42, 123.40, 123.36, 123.15, 121.99,
 15 121.30, 119.48, 119.02, 118.30, 117.97, 115.26, 115.07, 114.30, 99.44, 99.39, 76.79, 48.73, 35.74, 35.72, 35.01, 34.89, 33.78, 31.52, 31.49, 29.53, 29.30, 26.46, 26.30, 24.09, 24.05, 14.83, 14.79.

20 EJEMPLOS 1-16

Corridas Catalíticas Variando el Metaloceno, Soporte Activador y Condiciones

Los Ejemplos 1-16 en la Tabla 1, ilustran las corridas de polimerización de etileno realizadas en un
 25 reactor de autoclave de acero inoxidable de un galón (3.785

litros) a varias temperaturas, usando dos litros de diluyente isobutano y un cocatalizador de alquilaluminio y depurador. No se agrega hidrógeno o comonómero. Las soluciones de metalloceno (2 mg/ml), se prepararon típicamente disolviendo 30 mg del metalloceno en 15 ml de tolueno. Un procedimiento de polimerización típico es como sigue. El compuesto alquil aluminio, óxido sólido tratado, y la solución de metalloceno, se agregaron a través de un puerto de carga, típicamente en tal orden, mientras se ventila el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se agregaron dos litros de isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y se calentó a la temperatura de corrida deseada (Tabla 1). Se alimentó etileno en demanda para mantener la presión especificada por la longitud especificada de la corrida de polimerización. El reactor se mantiene a la temperatura de corrida deseada a través de la corrida por un sistema de enfriamiento y calentamiento automatizado.

Después del tiempo de polimerización adjudicado, el flujo de etileno se detiene, y el reactor se despresuriza lentamente y abre para recuperar un polímero granular. En todos los casos, el reactor se limpia sin indicación de alguna escoria de pared, revestimiento u otras formas de incrustación. El polímero es entonces removido y pesado (Tabla 1).

Tabla 1. Datos de polimerización para polimerizaciones realizadas en reactor de

Ejemplo	Tipo de Ejemplo	Metalo- ceno	Tiempo (min)	Temp (°C)	Presión de reactor (psi)	Soporte activador	peso de soporte activador (mg)	R3Al (mmol)	peso de meta- loceno (mg)	Sólido PE (g)	Mn/1000	Pm/100	Mz/1000	HI
1	Inventivo	I-1	60	90	450	Alúmina sulfatada	100	0.5 TIBA	3.0	294	296	911	2187	3.07
2	Inventivo	I-1	35	105	450	Alúmina sulfatada	100	0.2 TIBA	3.0	203	239	730	1877	3.06
3	Inventivo	I-2	60	90	450	Alúmina sulfatada	100	0.5 TIBA	3.0	252	315	972	2238	3.09
4	Inventivo	I-2	33	105	450	Alúmina sulfatada	100	0.2 TIBA	3.0	186	318	843	1942	2.63
5	Inventivo	I-3	30	80	450	Alúmina sulfatada	100	0.25 TIBA	1.0	315	305	754	1492	2.47
6	Inventivo	I-3	30	90	450	Alúmina sulfatada	105	0.5 TIBA	1.0	295	263	639	1223	2.43
7	Inventivo	I-3	30	90	450	Alúmina sulfatada	104	0.5 TIBA	1.0	320	278	708	1383	2.55
8	Inventivo	I-4	30	90	450	Alúmina sulfatada	101	0.5 TIBA	1.0	272	223	591	1221	2.65
9	Inventivo	I-4	30	90	450	Alúmina sulfatada	108	0.5 TIBA	1.0	211	314	750	1429	2.39
10	Inventivo	I-5	60	90	450	Alúmina sulfatada	50	0.5 TIBA	2.0	158	311	772	1575	2.48
11	Inventivo	I-5	30	90	450	Alúmina sulfatada	100	0.25 TIBA	2.0	255	205	637	1270	3.11
12	Comparativo	C-1	60	90	450	Alúmina sulfatada	100	0.25 TIBA	2.0	42	insolubles	insolubles	insolubles	N/A

13	Comparativo	C-1	60	105	450	Alumina Sulfatada	100	0.25 TTBA	2.0	63	insolubles	insolubles	N/A
14	Comparativo	C-2	16	90	450	Alumina Sulfatada	50	0.5 TTBA	1.0	232	70	183	343
15	Comparativo	C-3	60	90	450	Alumina Sulfatada	100	0.5 TTBA	3.0	294	108	375	1068
16	Comparativo	C-3	60	100	450	Alumina Sulfatada	100	0.5 TTBA	3.0	369	97	267	640

5

10

15

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiéndose descrito la presente se considera como novedad, y por lo tanto, se reclama como propiedad lo
5 contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora caracterizada
10 porque comprende el producto de contacto de: 1) al menos un
ansa-metaloceno; 2) opcionalmente, al menos un compuesto
organoaluminio; y 3) al menos un activador, en donde:

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

15 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un
ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un
fluorenilo sustituido;

20 un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo
puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un
átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio
o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como
 (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo
25 alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene

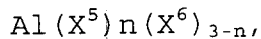
hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alqueno insustituido o sustituido que tiene hasta
5 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
10 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el
15 ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o el grupo alqueno sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo
20 nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno;

b) al menos un compuesto organoaluminio
25 comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número desde 1 a 3, inclusive; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminosano;

iii) un compuesto organoboro o uno organoborato; o

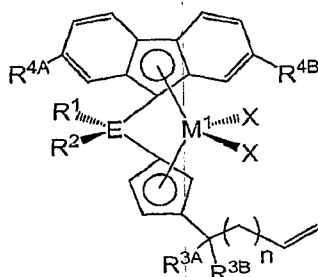
iv) cualquier combinación de los mismos.

en donde, al menos un compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando: 1) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 2) al menos un activador comprende al menos un compuesto organoaluminosano; o 3) ambas condiciones 1 y 2 están presentes.

2. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque:

a) al menos un ansa-metaloceno comprende un

compuesto que tiene la fórmula:



(I), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

10 R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

b) al menos un compuesto organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, 25 etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio,

cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en
5 donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titanía, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o
10 cualquier combinación de los mismos; y

el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato,
15 fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

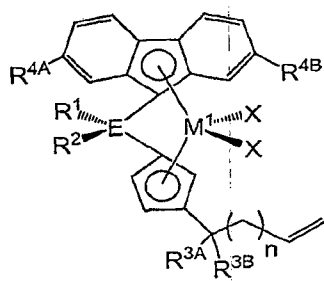
3. La composición catalizadora de conformidad con
20 la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un activador es un soporte activador, que comprende además, un metal o ión de metal tal como zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño o cualquier combinación de los mismos.

25 4. La composición catalizadora de conformidad con

la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un activador es un soporte activador seleccionado de una arcilla mineral, una arcilla apilada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado, o cualquier combinación de los mismos.

5. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 4, caracterizada porque al menos el mineral de arcilla comprende una alófona, una esmectita, una montmorillonita, un nontronita, una hectorita, una laponita, una haloisita, una vermiculita, una mica, una fluoromica, una clorita, una arcilla de capa mezclada, una arcilla fibrosa, una sepiolita, una atapulgita, una paligorskita, una arcilla serpentina, una illita, una saponita, o cualquier combinación de las mismas.

6. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un *ansa-metaloceno* comprende un compuesto que tiene la fórmula:



(II), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

X es F, Cl, Br, o I;

E es C o Si;

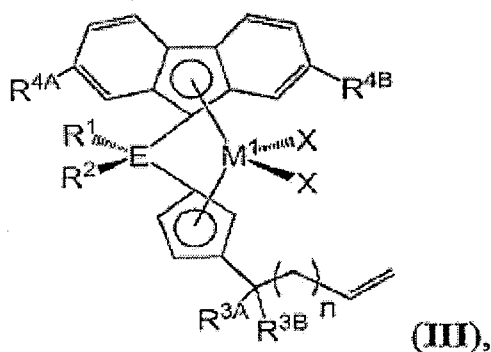
R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o
 5 un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10
 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1
 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

7. La composición catalizadora de conformidad con
 15 la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un *ansa-*
 metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde

M^1 es circonio o hafnio;

X es Cl, Br, o I;

25 E es C o Si;

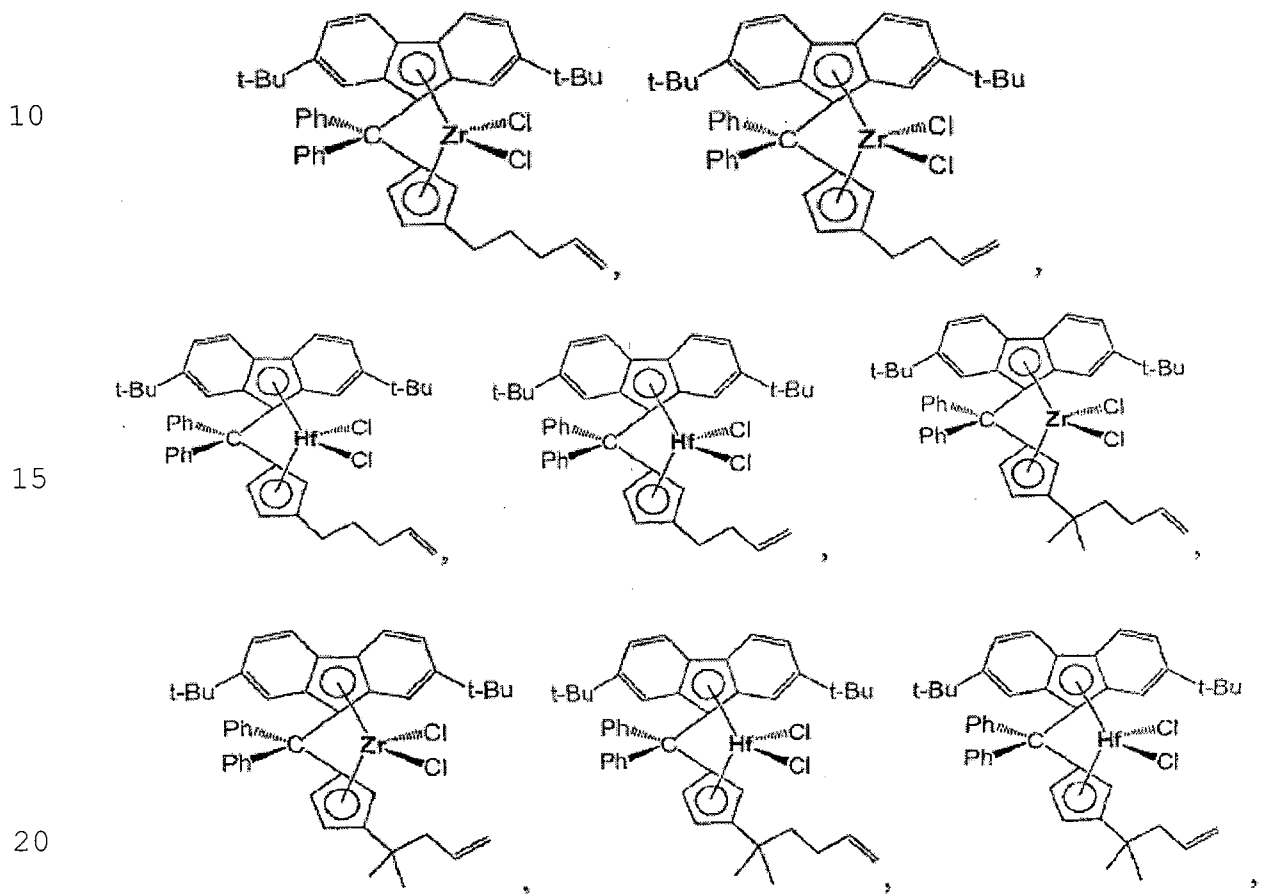
R^1 y R^2 son independientemente metilo o fenilo,
en donde al menos uno de R^1 o R^2 es fenilo;

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

n es 1 ó 2; y

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

8. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un *ansa*-metaloceno se selecciona de:



o cualquier combinación de los mismos.

9. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque (X^6) es fluoruro,
25 cloruro, bromuro, metóxido, etóxido, o hidruro.

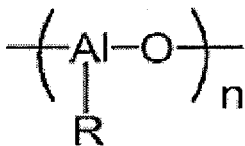
10. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_3-n$, es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-i-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-sec-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

10 11. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un activador es un soporte activador seleccionado de alúmina clorada, alúmina fluorada, aluminofosfato fluorado, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, una arcilla apilada, o
15 cualquier combinación de las mismas.

12. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto organoaluminóxano comprende

un aluminóxano cíclico que tiene la fórmula:

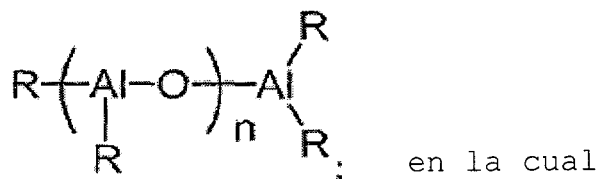
20



; en donde

R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y n es un número entero
25 desde 3 hasta aproximadamente 10;

un aluminoxano lineal que tiene la fórmula:



5

R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y n es un número entero desde 1 hasta aproximadamente 50;

un aluminoxano de caja que tiene la fórmula

10 $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$, en donde m es 3 ó 4 y α es $= n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; en donde $n_{\text{Al}(3)}$ es el número de tres átomos de carbono coordinados, $n_{\text{O}(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{\text{O}(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^t representa un grupo alquilo terminal, y R^b
15 representa un grupo alquilo puenteado; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono; o

cualquier combinación de los mismos.

13. La composición catalizadora de conformidad
20 con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto organoboro o el compuesto organoborato, se selecciona de tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilino,
25 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilino, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, o cualquier combinación de los mismos.

- 5 14. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque además comprende un compuesto iónico ionizante seleccionado de tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)-amonio,
- 10 tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-
- 15 dimetilanilino, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilino, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilino, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilino, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilino,
- 20 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilino, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-
- 25 bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio,

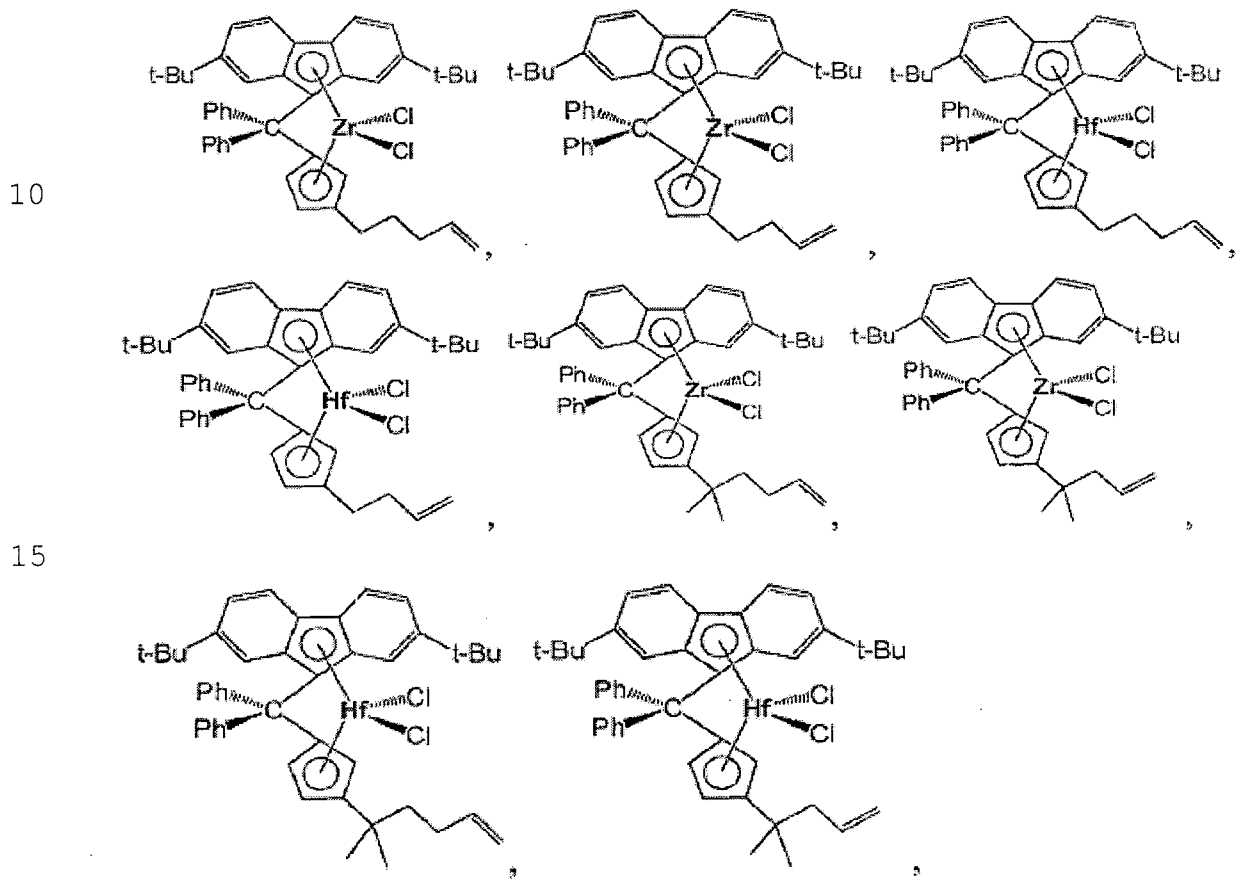
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,
 tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-
 tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato
 de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio,
 5 tetraquis [3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de
 tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio,
 tetraquis(fenil)borato de litio, tetraquis(p- tolil)borato
 de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-
 10 dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio,
 tetraquis(fenil) borato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato
 de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-
 15 dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-
 dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio,
 tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato
 de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio,
 20 tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio,
 tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato
 de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)aluminato de
 trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de
 25 trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de

trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de
 trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio,
 tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-
 5 dimetilfenil)aluminato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio,
 tetraquis(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-
 tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de
 10 litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio,
 tetrafluoroaluminato de litio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio,
 tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-
 15 tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de
 sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio,
 tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio,
 tetrafluoroaluminato de sodio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio,
 20 tetraquis(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-
 tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de
 potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio,
 tetraquis (3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio,
 tetrafluoroaluminato de potasio, tris(2,2',2"-
 25 nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio,

tetraquis(1,1,1,3,3,3- hexafluoroisopropanolato)aluminato
de plata o tetraquis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata,
o cualquier combinación de los mismos.

15. La composición catalizadora de conformidad
5 con la reivindicación 1, caracterizada porque:

a) al menos un *ansa*-metalloceno comprende



20 o cualquier
combinación del mismo;

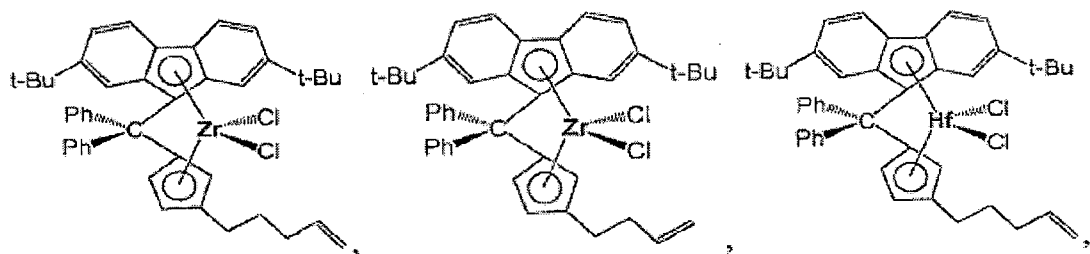
b) al menos un compuesto organoaluminio
comprende trietilaluminio, tri-n-butilaluminio,
triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos;

25 y

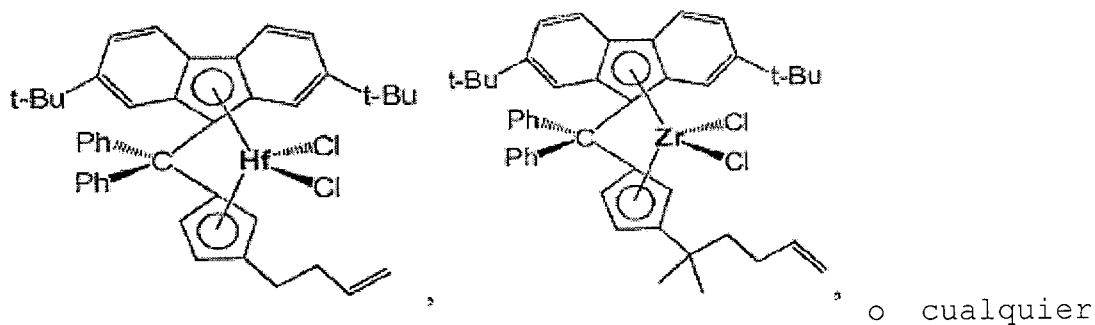
c) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido sulfatado.

16. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque:

5 a) al menos un *ansa*-metaloceno comprende



10



15 combinación del mismo;

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

20 c) al menos un soporte activador comprende alúmina sulfatada.

17. Una composición catalizadora, caracterizada porque comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; y 2) al menos un activador; en donde:

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

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un
ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un
5 fluorenilo sustituido;

un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo
puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un
átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio
o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como
10 (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo
alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene
hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos
uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un
15 grupo alquenilo insustituido o sustituido que tiene hasta
12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br
o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de
carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo
20 hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo,
cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo
arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de
carbono; en donde al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo
25 hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ;

y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o el grupo alquenilo sustituido es
5 independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de
10 los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno; y

b) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un
15 óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

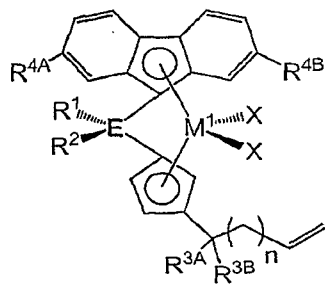
ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto
20 organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

18. La composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 17, caracterizada porque:

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



(IV), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

b) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-

alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

5 el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o
10 insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

19. Un proceso para producir una composición catalizadora de polimerización, que comprende contactar: 1)
15 al menos un *ansa*-metaloceno, 2) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 3) al menos un activador, en donde:

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

20 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

25 un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo

puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

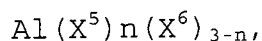
al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo insustituido o sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o el grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo

carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno;

b) al menos un compuesto organoaluminio
5 comprende un compuesto que tiene la fórmula:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20
10 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número desde 1 a 3, inclusive; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un
15 óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminóxano;

iii) un compuesto organoboro o uno
20 organoborato; o

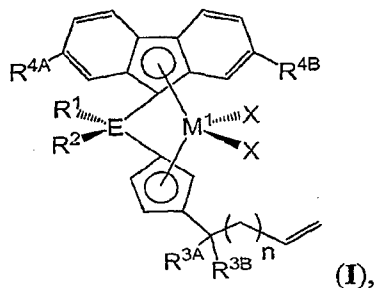
iv) cualquier combinación de los mismos.

en donde, al menos un compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando: 1) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de
25 carbono, H o BH_4 ; 2) al menos un activador comprende al

menos un compuesto organoaluminoxano; o 3) ambas condiciones 1 y 2 están presentes.

20. El proceso para producir una composición catalizadora de polimerización de conformidad con la reivindicación 19, caracterizado porque:

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



en donde

M^1 es circonio o hafnio;

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

15 E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

203

hidrógeno;

b) al menos un compuesto organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, 5 triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en 10 donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o 15 cualquier combinación de los mismos; y

el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, 20 fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

21. Un proceso para producir una composición 25 catalizadora de polimerización, caracterizado porque

comprende contactar: 1) al menos un *ansa-metaloceno*; y 2) al menos un activador, en donde:

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

5 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

10 un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo
15 alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo insustituido o sustituido que tiene hasta
20 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo,
25 cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

4) OBR^{A}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{A}}$, en donde R^{A} es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ;

5 y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o el grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno; y

b) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

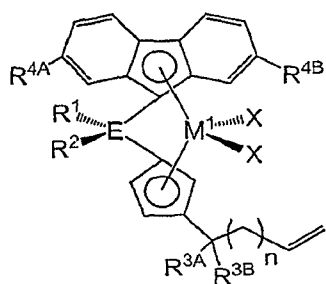
ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

22. Proceso para producir una composición catalizadora de polimerización de conformidad con la reivindicación 21, caracterizada porque:

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



10 (IV), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

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

15 E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

hidrógeno; y

b) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en donde

5 el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

10 el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o
15 insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

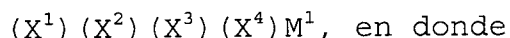
23. Un método para polimerización de olefinas, caracterizado porque comprende:

20 contactar etileno y un comonómero de α -olefina opcional con una composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para formar un polímero o comonómero;

en donde la composición catalizadora comprende el producto de contacto de: 1) al menos un ansa-metaloceno; 2)
25 opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 3)

al menos un activador, en donde:

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



5 M^1 es titanio, circonio o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo
 10 puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene
 15 hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo insustituido o sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

20 (X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
 25 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo

arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o el grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno; y

b) al menos un compuesto organoaluminio comprende un compuesto que tiene la fórmula:

$$\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n},$$

en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número desde 1 a 3, inclusive; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable

de ión, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminoxano;

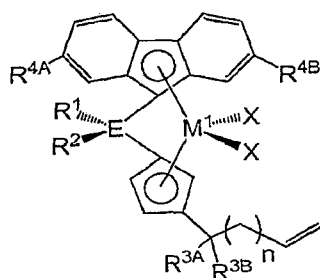
iii) un compuesto organoboro o un organoborato; o

5 iv) cualquier combinación de los mismos.

en donde, al menos un compuesto organoaluminio puede ser opcional cuando: 1) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 2) al menos un activador comprende al menos un compuesto organoaluminoxano; o 3) ambas condiciones 1 y 2 están presentes.

24. El método para polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque:

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



(I), en donde

M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10

átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

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

c) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión de electrón atrayente es fluoruro,

cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o
 5 insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

25. Un polímero caracterizado porque se produce por el método de conformidad con la reivindicación 21.

10 26. Un artículo caracterizado porque comprende un polímero producido por el método de conformidad con la reivindicación 21.

27. Un método de polimerización de olefinas, caracterizado porque comprende:

15 contactar etileno y un comonómero de α -olefina opcional con una composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para formar un polímero o comonómero;

en donde la composición catalizadora comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; y
 20 2) al menos un activador, en donde:

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

$(X^1) (X^2) (X^3) (X^4) M^1$, en donde

M^1 es titanio, circonio o hafnio;

25 (X^1) y (X^2) son independientemente un

ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo puenteado que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un
 5 átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y E está unido a tanto (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos
 10 uno de R^1 y R^2 es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alqueno insustituido o sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br
 15 o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo
 20 arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H o BH_4 ;
 y

cualquier sustituyente adicional en el
 25 ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido,

fluorenilo sustituido, o el grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo
5 nitrógeno, un grupo fosforoso, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; un haluro; o un hidrógeno; y

b) al menos un activador se selecciona
10 independientemente de:

i) un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, un mineral estratificado, un soporte activador intercambiable de ión, o cualquier combinación de los mismos;

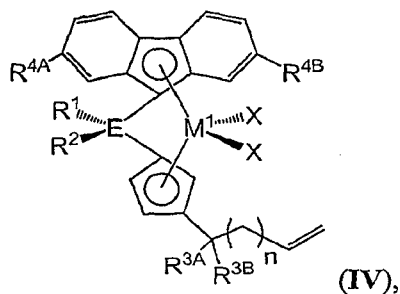
15 ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o uno organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos.

28. El método de polimerización de olefinas de
20 conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque:

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



en donde

M^1 es circonio o hafnio;

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

E es C o Si;

R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^1 o R^2 es un grupo arilo;

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

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

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

b) al menos un soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión de electrón atrayente, en donde

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-

alúmina, aluminiofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

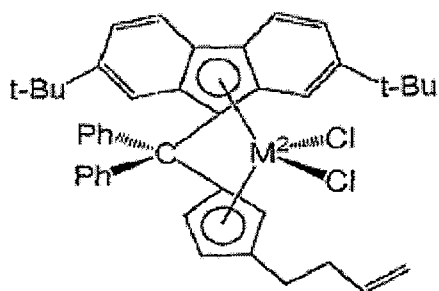
5 el anión de electrón atrayente es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorófosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o
10 insustituido, arensulfonato sustituido o insustituido, alquilsulfato sustituido o insustituido o cualquier combinación de los mismos.

29. Un polímero caracterizado porque se produce por el método de conformidad con la reivindicación 27.

15 30. Un artículo, caracterizado porque comprende un polímero producido por el método de conformidad con la reivindicación 27.

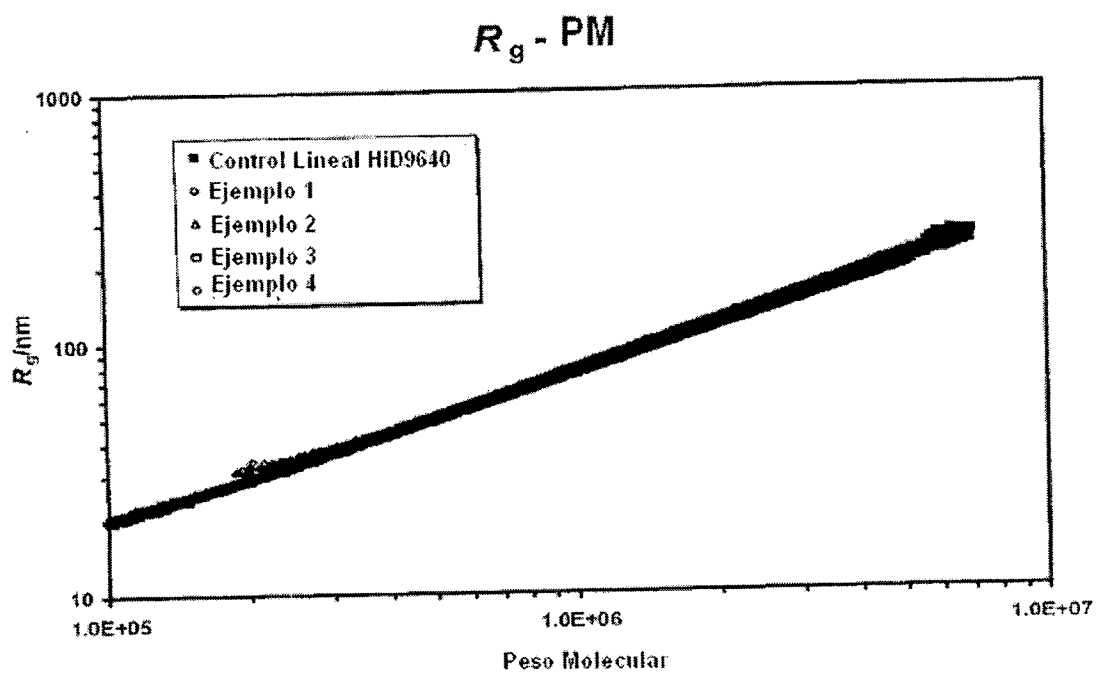
31. Un compuesto caracterizado porque tiene la fórmula

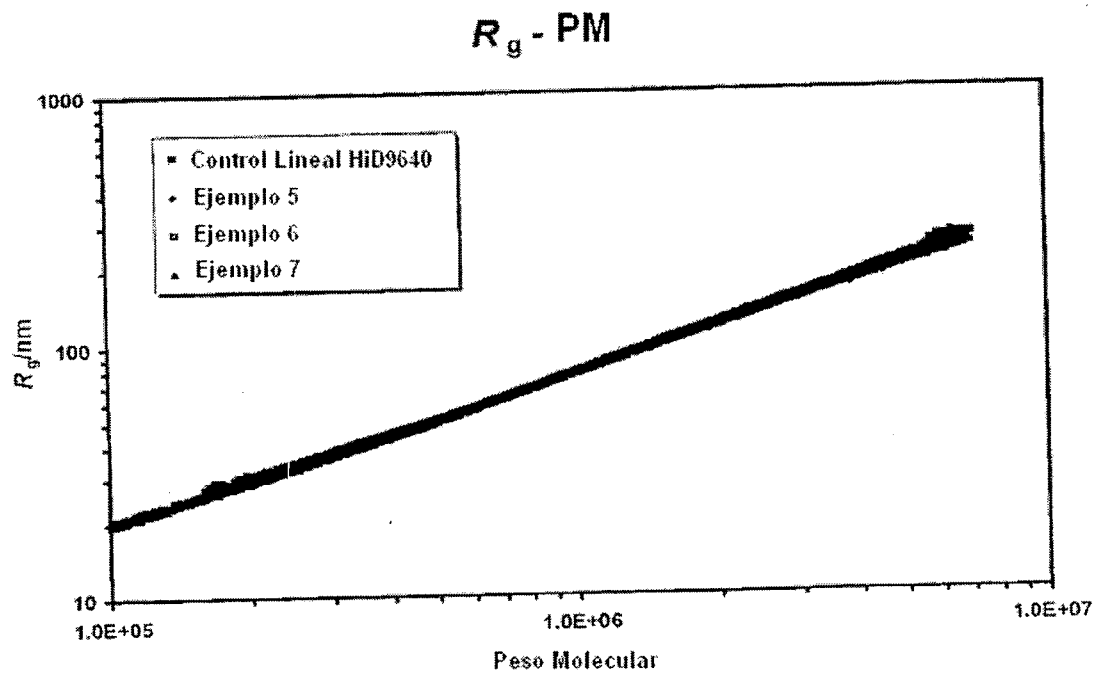
20

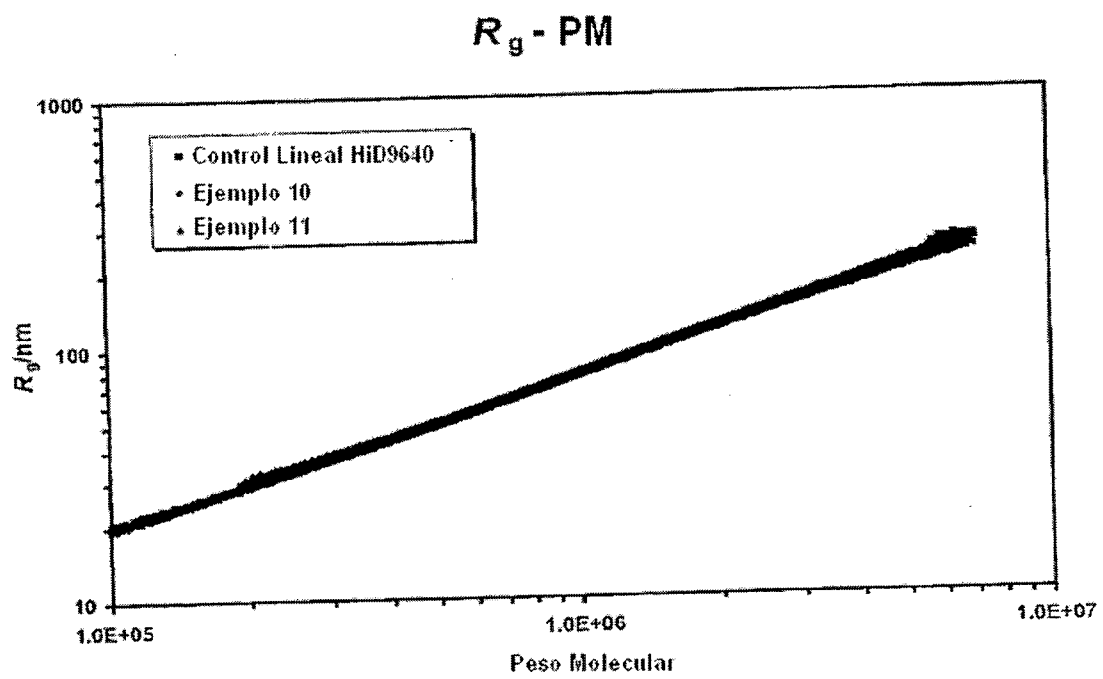


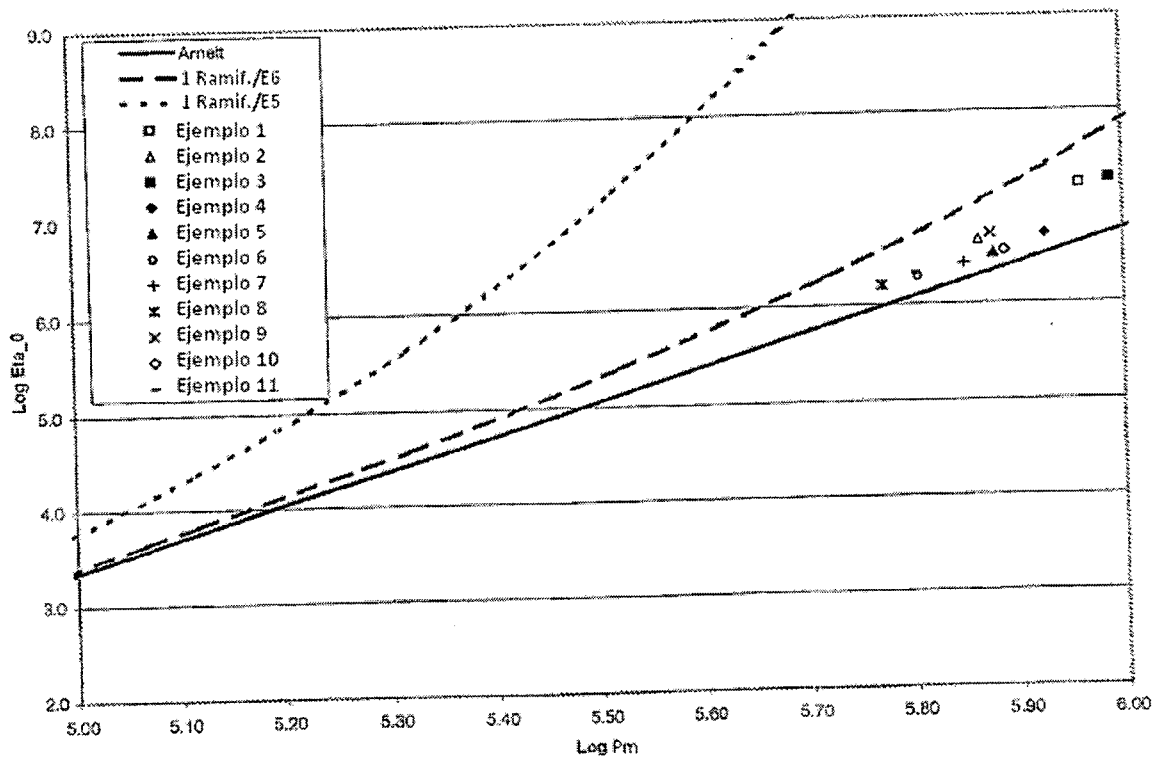
en donde M^2 es Zr o Hf.

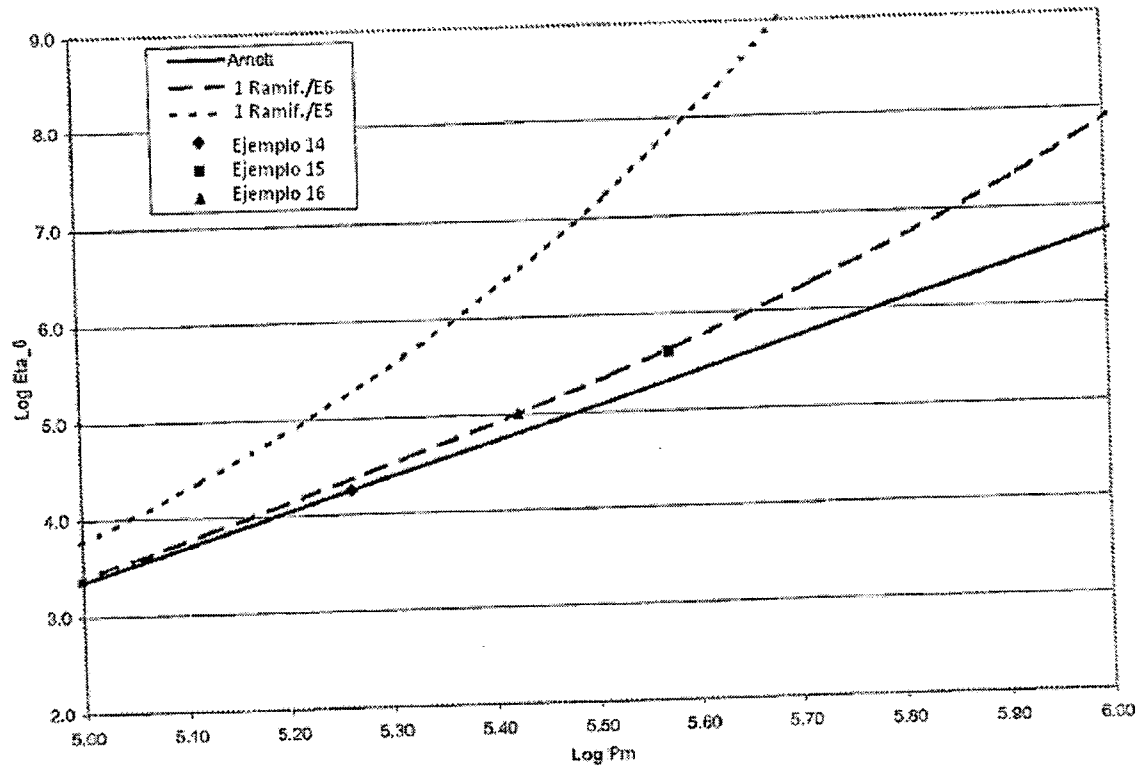
25

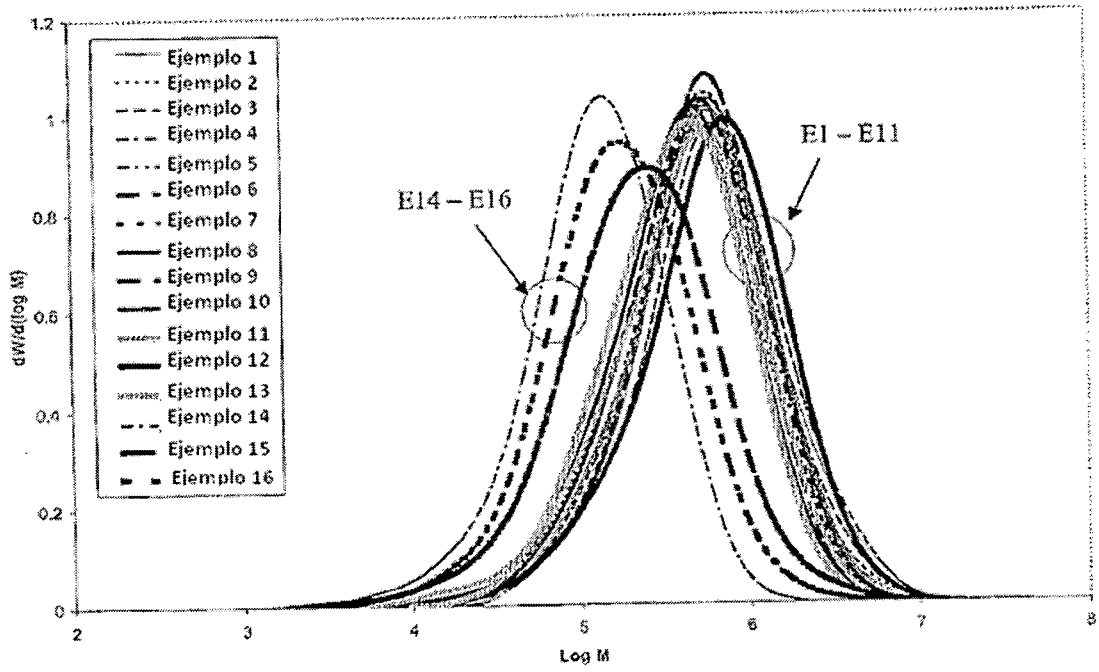












(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
16 August 2007 (16.08.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/092753 A2

(51) International Patent Classification:
C08F 10/00 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

ROHLFING, David C. [US/US]; 1208 SE Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/061519

(74) Agent: **HUSEMAN, Cheryl L.**; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380 (US).

(22) International Filing Date: 2 February 2007 (02.02.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/345,966 2 February 2006 (02.02.2006) US

(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GE, GR, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Applicant (*for all designated States except US*):
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP [—/US]; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380 (US).

(84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (*for US only*): **YANG, Qing** [CN/US]; 2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **JENSEN, Michael D** [US/US]; 10329 Scaggsville Road, Laurel, Maryland 20723 (US). **MARTIN, Joel L.** [US/US]; 636 SE Kenwood Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **THORN, Matthew G.** [US/US]; 4858 Bridge Lane, Apt 5, Mason, Ohio 45040 (US). **MCDANIEL, Max P.** [US/US]; 1601 Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). **YU, Youlu** [CA/US]; 1532 Whitney Lane, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).

Published:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYSTS FOR PRODUCING POLYMERS WITH LOW LEVELS OF LONG CHAIN BRANCHING

(57) Abstract: This invention relates to catalyst compositions, methods, and polymers encompassing at least one Group 4 metallocene compound comprising bridging η^5 -cyclopentadienyl-type ligands, typically in combination with at least one cocatalyst, and at least one activator. The compositions and methods disclosed herein provide ethylene polymers with low levels of long chain branching.

WO 2007/092753 A2

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
16 August 2007 (16.08.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/092753 A3

(51) International Patent Classification:
C08F 10/00 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

(74) Agent: HUSEMAN, Cheryl L.; 10001 Six Pines Drive,
The Woodlands, Texas 77380 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/061519

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 2 February 2007 (02.02.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/345,966 2 February 2006 (02.02.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY
LP [—/US]; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands,
Texas 77380 (US).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): YANG, Qing
[CN/US]; 2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma
74006 (US). JENSEN, Michael D [US/US]; 10329
Scaggsville Road, Laurel, Maryland 20723 (US). MAR-
TIN, Joel L. [IS/US]; 636 SE Kenwood Drive, Bartlesville,
Oklahoma 74006 (US). THORN, Matthew G. [US/US];
4858 Bridge Lane, Apt 5, Mason, Ohio 45040 (US).
MCDANIEL, Max P. [US/US]; 1601 Melmart Drive,
Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). YU, Youlu [CA/US];
1532 Whitney Lane, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).
ROHLFING, David C. [US/US]; 1208 SE Melmart
Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).

Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
6 December 2007

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYSTS FOR PRODUCING POLYMERS WITH LOW LEVELS OF LONG CHAIN
BRANCHING

(57) Abstract: This invention relates to catalyst compositions, methods, and polymers encompassing at least one Group 4 metal-
locene compound comprising bridging η^5 -cyclopentadienyl-type ligands, typically in combination with at least one cocatalyst, and
at least one activator. The compositions and methods disclosed herein provide ethylene polymers with low levels of long chain
branching.

WO 2007/092753 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/061519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/00 C08F4/659 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 886 202 A (JUNG MICHAEL [DE] ET AL) 23 March 1999 (1999-03-23) tables 2,5,6	1-31
X	ALT, HELMUT G. ET AL: "C1-Bridged fluorenylidene-indenylidene complexes of type (C13H8-CR2-C9H6-nR'n)ZrC12 (n=0, 1; R=Me, Ph, butenyl; R'=alkyl, alkenyl) as metallocene catalysts for ethylene polymerization" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY , 562(2), 153-181 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY , 562(2), 153-181 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1998, XP004128016 examples 52-56; table 3 ----- -/--	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2007

Date of mailing of the international search report

12/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Parry, Julian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/061519

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 853 086 A (PHILLIPS PETROLEUM CO [US]) 15 July 1998 (1998-07-15) examples 3-5 -----	1-31
X	ALT, HELMUT G. ET AL: "ansa-Metallocene complexes of type (C13H8-SiR2-C9H6-nR'n)ZrCl2 (n=0, 1; R=Me, Ph, alkenyl; R'=alkyl, alkenyl): self-immobilized catalysts for ethylene polymerization" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY , 562(2), 229-253 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY , 562(2), 229-253 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1998, XP004128023 examples 33-38; table 4 -----	1-31
A	US 6 340 651 B1 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, USA PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, USA) 22 January 2002 (2002-01-22) example 1 -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/061519

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-16,19,20,23-26.

The subject matter of claims 1-16,19,20,23-26.

2. claims: 17,18,21,22,27-30.

The subject matter of claims 17,18,21,22,27-30.

3. claim: 31

The subject matter of claim 31.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/061519

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5886202	A	23-03-1999	NONE
EP 0853086	A	15-07-1998	AU 697506 B2 08-10-1998
		AU 4851697 A	16-07-1998
		BR 9803274 A	18-01-2000
		CA 2225197 A1	08-07-1998
		CN 1188768 A	29-07-1998
		EG 21217 A	28-02-2001
		HU 9800017 A2	28-10-1998
		ID 20635 A	04-02-1999
		JP 11001489 A	06-01-1999
		NO 980074 A	09-07-1998
		SG 70617 A1	22-02-2000
		US 6329541 B1	11-12-2001
		ZA 9800015 A	08-07-1998
US 6340651	B1	22-01-2002	US 2002065190 A1 30-05-2002

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

To:

HUSEMAN, Cheryl L.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 18 April 2007 (18.04.2007)	
Applicant's or agent's file reference 210762PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2007/061519	International filing date (day/month/year) 02 February 2007 (02.02.2007)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 02 February 2006 (02.02.2006)
Applicant CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
02 February 2006 (02.02.2006)	11/345,966	US	02 April 2007 (02.04.2007)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Simin Baharlou
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Facsimile No. +41 22 338 82 70
Form PCT/IB/304 (October 2005)	Telephone No. +41 22 338 74 09

I/C709SO0D0

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

HUSEMAN, Cheryl L.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 18 April 2007 (18.04.2007)	
Applicant's or agent's file reference 210762PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2007/061519	International filing date (day/month/year) 02 February 2007 (02.02.2007)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 02 February 2006 (02.02.2006)
Applicant CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
02 February 2006 (02.02.2006)	11/345,966	US	02 April 2007 (02.04.2007)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Simin Baharlou

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Telephone No. +41 22 338 74 09



No. 08-081313- -00000-0000

Fecha: 2008-08-05 15:05:08 Dep. 2020 NUECREACION
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 232

233



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud : [X]
- ◆ Descripción de la invención [X]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [X]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Diego

Fecha 05-08-08

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
 Conmutador: 3 82 08 40
 Fax: 350 52 20
 E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
 Bogotá, D.C., Colombia