

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-1393

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092439- -00003-0000

Fecha: 2010-07-15 14:50:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 538 PETICION Folios: 2

SEÑORES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
E.S.D.

REF: EXPEDIENTE Nr. 08.092.439
SOLICITANTE: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL LP

ASUNTO: SOLICITUD EXAMEN DE PATENTABILIDAD

DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Bogotá, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad solicitante, pido a usted que se proceda a examinar si la invención, cuya patente se tramita en el expediente de la referencia, es patentable.

Adjunto al presente memorial el recibo No. 10-52,377 de 29 de junio de 2010, por la suma de \$470.000.00, con lo cual queda cubierta la tasa oficial correspondiente a dicho estudio.

Señor Superintendente,

DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá.
T.P. 20824 CSJ

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 52,377
CHA : JUNIO 29 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092439- -00003-0000

Fecha: 2010-07-15 14:50:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 538 PETICION Folios: 2

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325811511	28/06/2010	85,900,000.00

***** C O N C E P T O *****

NT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	114 PTC CAP-II EXAMEN DE PATENTIBILID	470,000.00
	TOTAL :	\$ 470,000.00

N: CUATROCIENTOS SETENTA MIL PESOS

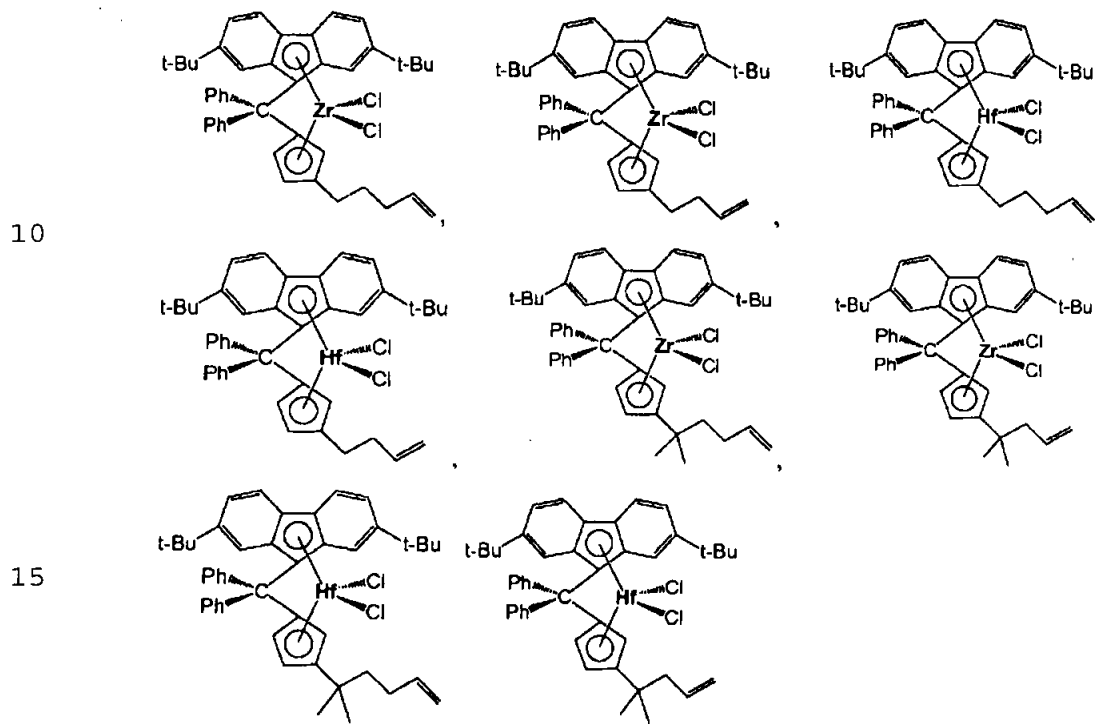
SPONSABLE :

CIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P-1393

M^{1B} es zirconio o hafnio; R^2B es metilo o fenilo; R^3B y R^4B son independientemente H o CH_3 ; y n es un número entero de 0 a 5, inclusive.

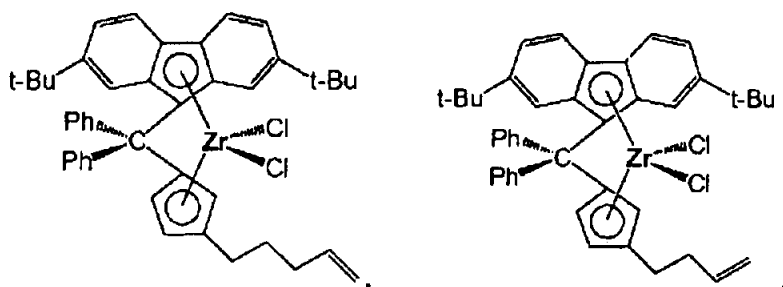
En un aspecto adicional, al menos un primer metaloceno de esta invención comprende un compuesto que tiene la fórmula:



, o cualquier combinación de los mismos.

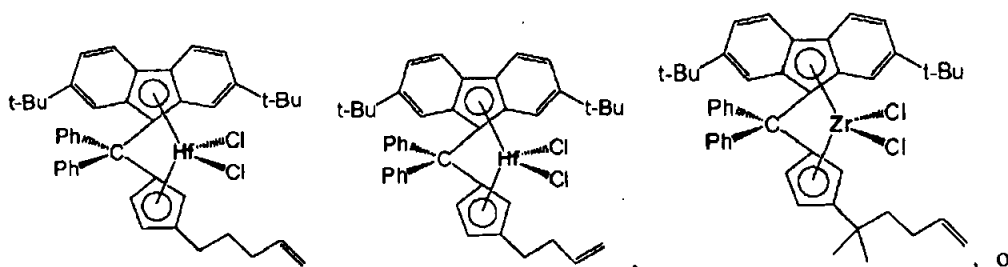
20 En aún otro aspecto, al menos un primer metaloceno de esta invención puede comprender, o puede seleccionarse de, cualquier subconjunto de las primeras fórmulas de metaloceno ilustradas en lo anterior. Por ejemplo, al menos un primer metaloceno puede comprender, o

25 puede



5

seleccionarse de,



10

cualquier combinación de los mismos.

Procesos numerosos para preparar compuestos de metalloceno que pueden emplearse en esta invención se han reportado. Por ejemplo, las Patentes Norteamericanas Nos. 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,578, 5,705,579, 6,187,880, y 6,509,427 describen tales métodos. Otros procesos para prepara compuestos de metalloceno que pueden emplearse en esta invención se han reportado en las referencias tal como: Köppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal A.* **2001**, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The*

Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; Jung, M., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany, 1997; Peifer, B., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany, 1995; y Zenk, R., Doctoral Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany, 1994. The following treatises also describe such methods: Wailes, P. C; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, y Hafnium, Academic; New York, 1974. ; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium y -Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986.

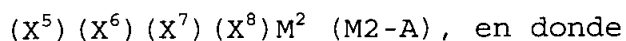
15

El Segundo Compuesto Metaloceno

De acuerdo a un aspecto de la presente invención, el segundo metaloceno usado para preparar la composición catalizadora comprende ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo sin puente seleccionado de: 1) dos ligandos independientemente seleccionados, opcionalmente ligandos ciclopentadienilo sustituidos; 2) dos ligandos indenilo independientemente seleccionados, opcionalmente sustituidos; 3) un ciclopentadienilo sustituidos y un ligando indenilo opcionalmente sustituido; o 4) cualquier

combinación de los mismos, como sigue.

Además en un aspecto de esta invención, al menos un segundo metalloceno comprende ligandos tipo η^5 -ciclopentadienilo sin puente seleccionado de dos ligandos
 5 ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos, dos ligandos indenilo opcionalmente sustituidos, o una combinación de los mismos. En este aspecto, al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



10 M^2 es zirconio o hafnio; (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de
 15 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; o 4) $OBRA^B$, o SO_3R^B , en donde R^B es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos
 20 de carbono; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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
 25 nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo

13

carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En otro aspecto, al menos un segundo metalloceno puede comprender un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^2 es zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH_4 , o un haluro; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

En aún otro aspecto, al menos un segundo metalloceno puede comprender un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^2 es zirconio o hafnio; (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un

74

ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X⁷) y (X⁸) 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBRA^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; en donde al menos un (X⁷) y (X⁷) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En aún otro aspecto, al menos un segundo metaloceno puede comprender un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



M² es zirconio o hafnio;

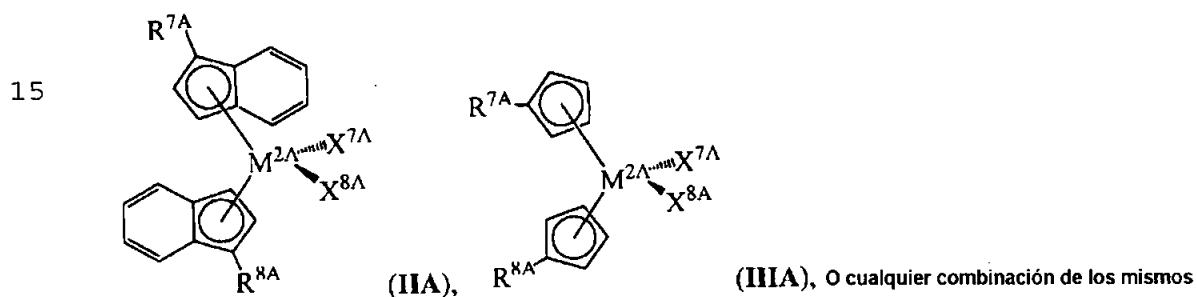
(X⁵) y (X⁶) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo

51

sustituido, o un indenilo sustituido;

(X⁷) y (X⁸) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄, o un haluro, en donde al menos uno de (X⁷) y (X⁸) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH₄; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono.

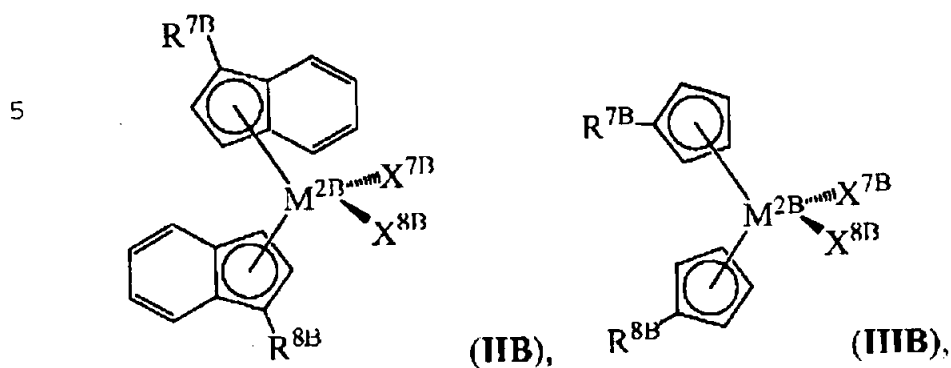
También en este aspecto, al menos un segundo metaloceno también puede comprender un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



en donde

20 M^{2A} es, independientemente, zirconio o hafnio;
 X^{7A} y X^{8A}, en cada caso, son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, metilo; y
 R^{7A} y R^{8A}, en cada caso, son independientemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, CH₂CH₂CH₂Ph,
 25 CH₂CH=CH₂, CH₂CH₂CH=CH₂, o CH₂CH₂CH₂CH=CH₂.

En otro aspecto, al menos un segundo metaloceno también puede comprender un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



10 o cualquier combinación de los mismos, en donde

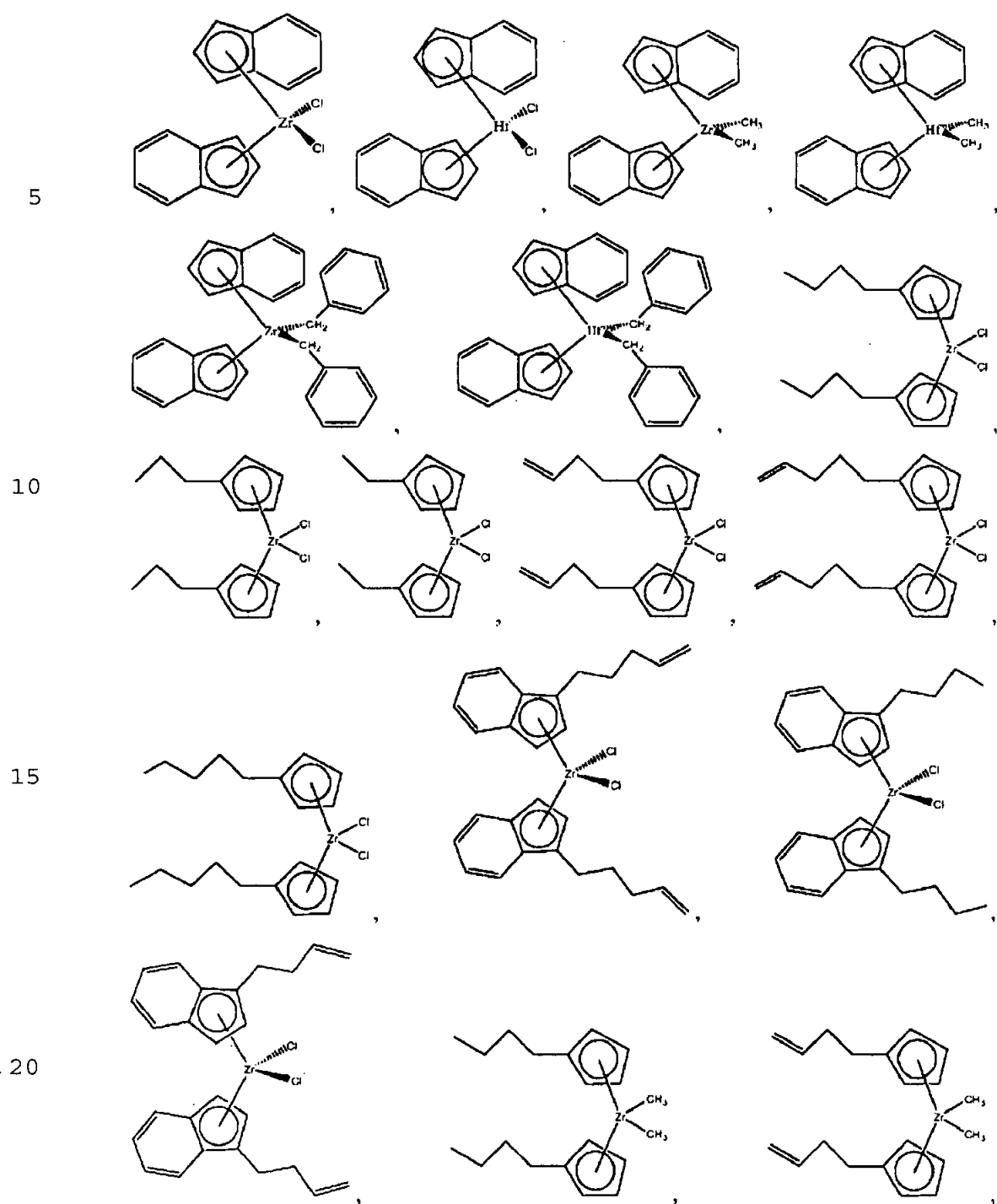
M^{2B} es zirconio o hafnio;

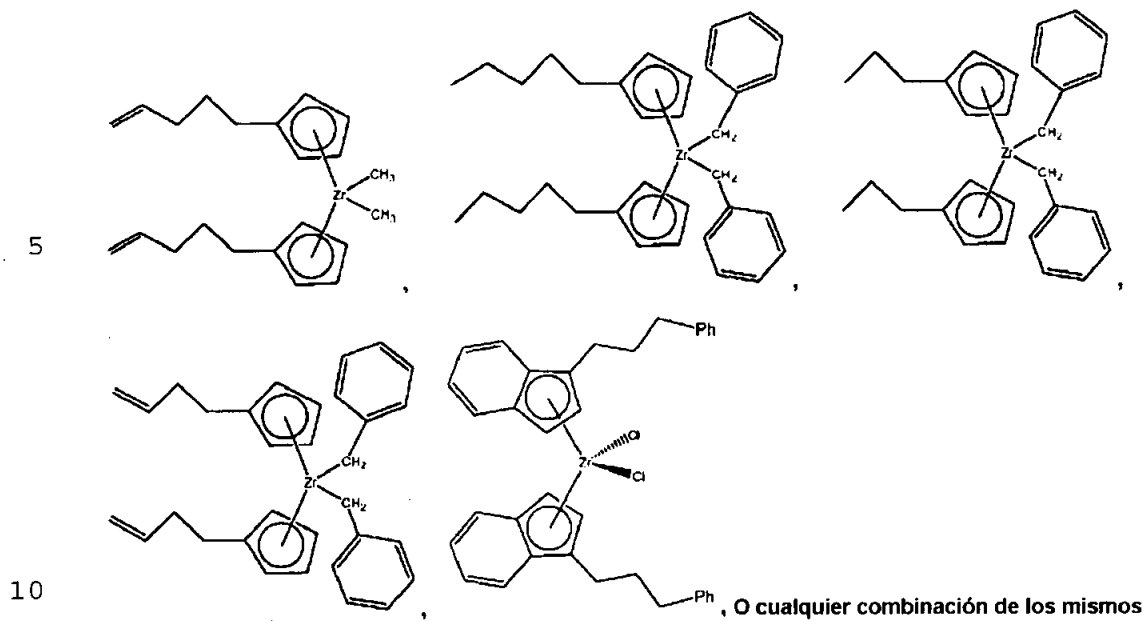
X^{7B} y X^{8B} son independientemente bencilo, Cl, o metilo; y

15 R^{7B} y R^{8B} son independientemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, $CH_2CH_2CH_2Ph$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, o $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$.

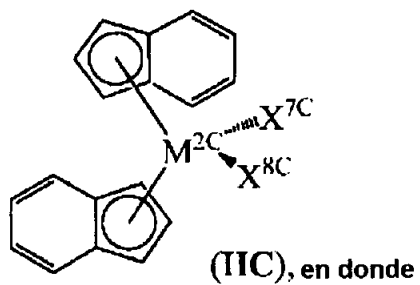
Además, de acuerdo a estos aspectos de la presente invención, al menos un segundo metaloceno puede
20 comprender un compuesto que tiene la fórmula:

77





En aún otro aspecto, al menos un segundo metaloceno puede comprender un compuesto que tiene la fórmula:



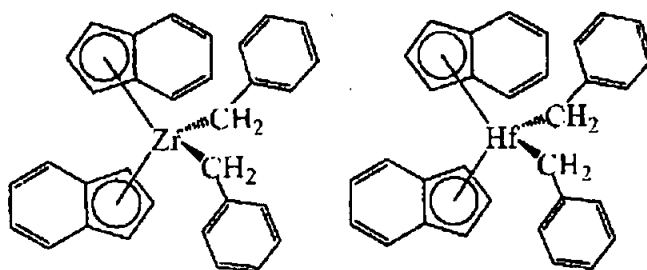
20

M^{2C} es zirconio o hafnio; y
 X^{7C} y X^{8C} son independientemente bencilo, Cl, o metilo.

En aún otro aspecto, al menos un segundo metaloceno puede seleccionarse

25

679



de

O cualquier combinación de los mismos

5

En aún un aspecto adicional de esta invención, al menos un segundo metalloceno puede comprender ligandos de tipo η^5 -ciclopentadienilo sin puente seleccionado de un ciclopentadienilo sustituidos y un ligando indenilo opcionalmente sustituido. En este aspecto, al menos un

10 segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^3 es zirconio o hafnio;

15 (X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; (X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde un

20 sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

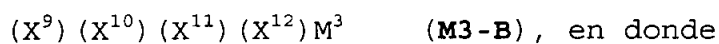
(X^{11}) y (X^{12}) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos

25 de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un

grupo hidrocarbamilamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^{C}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{C}}$, en donde R^{C} 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 o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En otro aspecto, al menos un segundo metalloceno puede comprender un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^3 es zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo

alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; y

(X¹¹) y (X¹²) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄, o un haluro.

En aún otro aspecto, al menos un segundo metaloceno puede comprender un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:

(X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-C), en donde

M³ es zirconio o hafnio;

(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X¹¹) y (X¹²) 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;

92

o 4) OBRA_2^A 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 un (X^{11}) y (X^{12}) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En aún otro aspecto, al menos un segundo metaloceno puede comprender un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^3 es zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de carbono;

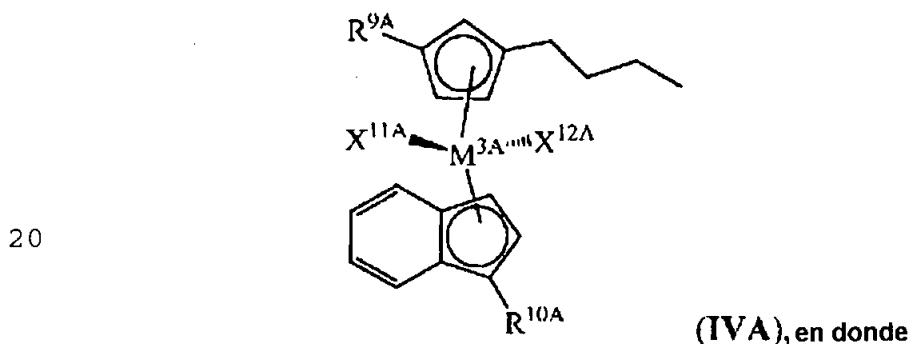
(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos



alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; y

(X¹¹) y (X¹²) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄,
 5 o un haluro, en donde al menos uno de (X⁷) y (X⁸) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH₄.

Además en este aspecto, al menos un segundo metaloceno también puede comprender cualquier combinación de metalocenos que tiene las fórmulas (X⁵)(X⁶)(X⁷)(X⁸)M² y
 10 (X⁹)(X¹⁰)(X¹¹)(X¹²)M³, en donde los sustituyentes y los metales se definen en lo anterior. Es decir, al menos un segundo metaloceno puede comprender cualquier combinación de (M2-A), (M2-B), (M2-C), (M2-D), (M3-A), (M3-B), (M3-C), (M3-D), o cualquier combinación de los mismos. También en
 15 este aspecto, al menos un segundo metaloceno también puede comprender un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^{3A} es zirconio o hafnio;

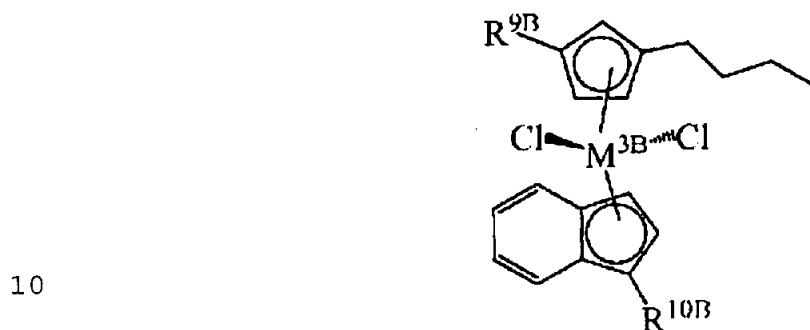
R^{9A} es H o CH₃;

25 R^{10A} es H, CH₂CH=CH₂, CH₂CH₂CH=CH₂, CH₂CH₂CH₂CH=CH₂,

90

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; y

$\text{X}^{11\text{A}}$ y $\text{X}^{12\text{A}}$ son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metil. En un aspecto adicional de la invención, al menos un segundo metaloceno puede comprender
5 un compuesto que tiene la fórmula:



(IVB), en donde

$\text{M}^{3\text{B}}$ es zirconio o hafnio;

$\text{R}^{9\text{B}}$ es H o CH_3 ; y

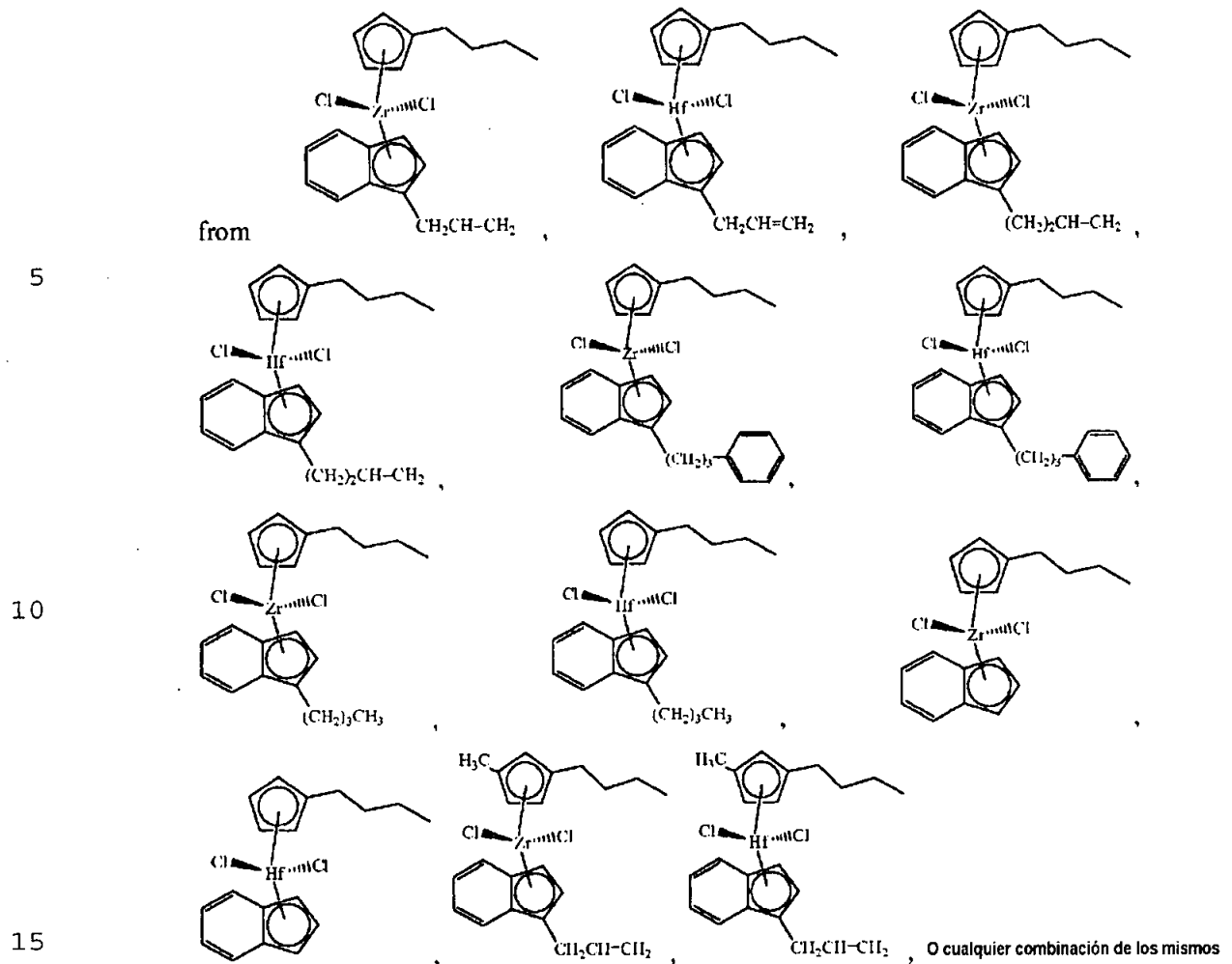
15 $\text{R}^{10\text{B}}$ es H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

En aún otro aspecto, al menos un segundo metaloceno puede seleccionarse

20

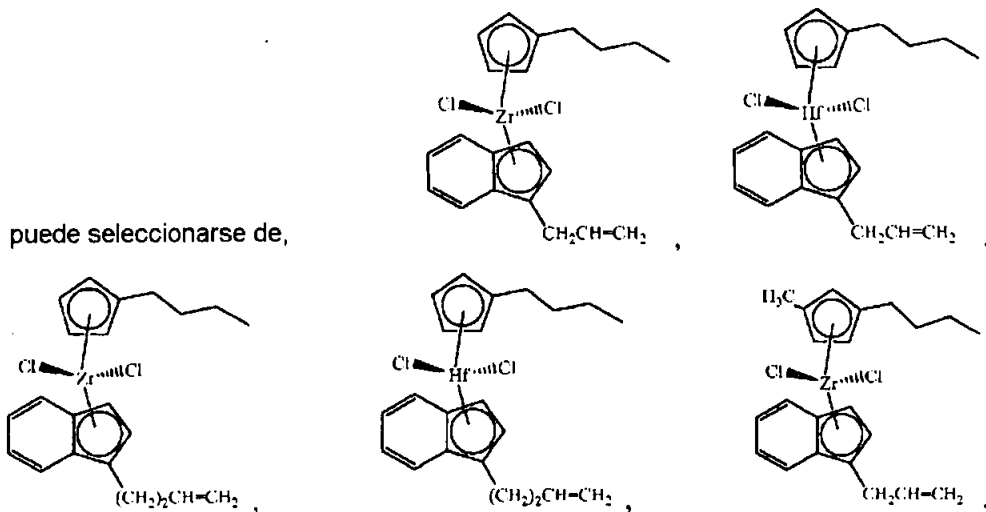
25

05

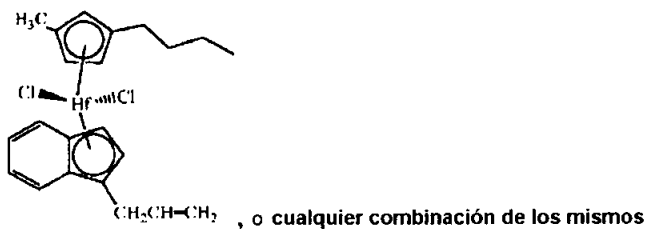


En aún otro aspecto, al menos un segundo metalloceno de esta invención puede comprender, o puede seleccionarse de, cualquier subconjunto de las segundas fórmulas metalloceno ilustradas en lo anterior. Por ejemplo, al menos un segundo metalloceno puede comprender, o

5 puede seleccionarse de,



10



puede seleccionarse de,

15 En un aspecto adicional, el componente metaloceno de esta invención, es decir, al menos un primer metaloceno y al menos un segundo metaloceno, puede comprender cualquier primer metaloceno o combinación del primer metalocenos que tiene la fórmula $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, combinado con cualquier

20 segundo metaloceno o combinación del segundo metaloceno que tiene las fórmulas $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ o $(X^9)(X^{10})(X^{11})(X^{12})M^3$, en donde los sustituyentes y los metales se definen en la presente. Es decir, el componente metaloceno puede comprender cualquier primer metaloceno o combinación del

25 primer metalocenos que tiene las fórmulas (M1-A), (M2-B), o

✓

cualquier combinación de los mismos, combinadas con cualquier segundo metalloceno o combinación de metallocenos que tienen la fórmula (M2-A), (M2-B), (M2-C), (M2-D), (M3-A), (M3-B), (M3-C), (M3-D), o cualquier combinación de los mismos. La FIGURA 1 ilustra las fórmulas de algunos metallocenos que se usan como se describe en los Ejemplos.

El compuesto Organoaluminio

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende al menos un primer compuesto (ansa)metalloceno, al menos un segundo compuesto metalloceno, al menos un activador, y opcionalmente al menos un co-catalizador tal como un compuesto organoaluminio. Compuestos organoaluminio que pueden utilizarse en esta invención incluyen, pero no se limitan un compuesto con la fórmula: en donde (X^{13}) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{14}) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^{13}) es un alquilo que tienen desde 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos de (X^{13}) porciones incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo, y similares. En otro aspecto, ejemplos de (X^{13}) porciones 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^{14}) puede ser independientemente seleccionado de fluoruro, cloruro, bromuro, metóxido, etóxido, o hidruro. En aún otro aspecto, (X^{14}) puede ser cloruro. En la fórmula $Al(X^{13})_n(X^{14})_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. EL valor de n no se restringe para ser un número entero, por lo tanto esta fórmula incluye compuestos sesquihaluro, otros compuestos del grupo organoaluminio y similares.

Generalmente, ejemplos de un compuestos organoaluminio que pueden utilizarse en esta invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos trialquiloaluminio, compuestos haluro de dialquiloaluminio, compuestos alcóxido de dialquiloaluminio, compuestos hidruro de dialquiloaluminio, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de compuestos de organoaluminio que son útiles en esta invención incluyen, pero no se limitan a trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, dietilaluminio etóxido, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. Si el isómero alquilo particular o se especifica, se pretende

que el compuesto abarque todos los isómeros que pueden surgir de un grupo alquilo particular especificado. Además en otro aspecto, los ejemplos de compuestos organoaluminio que pueden utilizarse en esta invención incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, dietilaluminio etóxido, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, la presente invención abarca precontactar al menos un primer metaloceno, precontactar al menos un segundo metaloceno, o precontactar al menos tanto un primer y al menos un segundo metalocenos, y opcionalmente un monómero de olefina, y opcionalmente al menos un co-catalizador organoaluminio, para formar una mezcla precontactada, previa al contactar esta mezcla precontactada con cualquier activador, tal como un activador-soporte, para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalizadora se prepara en esta forma, típicamente, aunque no necesariamente, una porción del compuesto co-catalizador organoaluminio puede unirse ala mezcla precontactada y otra porción del un compuesto organoaluminio puede agregarse a la mezcla poscontactada preparada cuando la mezcla precontactada se contacta con el

90

activador. Sin embargo, todo del compuesto organoaluminio puede usarse para preparar el catalizador en ya sea en la etapa de precontactar o postponer. Alternativamente, los componentes catalizadores pueden ponerse en contacto en cualquier orden en múltiples etapas, o todos los componentes catalizadores pueden contactarse en sustancialmente el mismo tiempo en una etapa sencilla.

Además, más de un compuesto organoaluminios puede usarse, en cualquier etapa de precontactar o postcontactar, o en cualquier procedimiento en el cual los componentes catalizadores se contactan. Cuando un compuesto organoaluminio se agrega en múltiples etapas, las cantidades de un compuesto organoaluminio descrito en la presente incluye la cantidad total de un compuesto organoaluminio usado tanto en las mezclas precontactadas y poscontactadas, y cualquier compuesto organoaluminio adicional agregado al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de un compuesto organoaluminio se describen, independientemente si un compuesto organoaluminio sencillo se usa, o más que 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.

91

El Activador

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora que comprende al menos un primer compuesto metalloceno como se describe en la presente; al menos un segundo metalloceno 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 activador-soporte, seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos; un compuesto organoaluminoxano; un compuesto organoboro; un compuesto organoborato; o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores; cada uno de los cuales se proporciona en la presente.

Activadores-Soportes de Óxido Sólido Químicamente Tratados

En un aspecto, la presente invención abarca composiciones catalíticas que comprenden un activador-soporte, el cual puede ser, o puede comprender, un óxido sólido tratado químicamente, y el cual se utiliza típicamente en combinación con un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el activador-soporte comprende al menos un óxido sólido tratado con al menos un

92

anión retirado del electrón; en donde el óxido sólido puede ser sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, titania, zirconio, magnesio, boria, 5 óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, y similares, o una mixture o combinación de los mismos; y en donde el anión retirado del electrón puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, 10 fluorofosfatos, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

El activador-soporte incluye el producto de 15 contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos un anión extraído del fuente de electrones. En un aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. El óxido sólido puede calcinarse opcionalmente antes de poner en contacto el anión retirado de la fuente 20 de electrones. El producto de contacto puede también calcinarse ya sea durante o después de que el compuesto de óxido sólido se pone en contacto con el anión retirado de la fuente de electrones. En este aspecto, el compuesto de óxido sólido puede calcinarse o no calcinarse. En otro 25 aspecto, el activador-soporte puede comprender el producto

66

de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos un anión retirado de la fuente de electrones.

En un aspecto, el activador-soporte típicamente
5 exhibe una actividad mejorada, como se compara al óxido sólido no tratado. Además, el activador-soporte puede funcionar como un activador del catalizador y se compara al óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras no se pretende unir por teoría, se cree que el activador-soporte
10 puede funcionar como un compuesto de soporte óxido sólido con una función de ionización, de polarización o de debilitamiento por unión, llamado colectivamente una "función de activación, debilitando la unión de metal-ligando entre un ligando aniónico y el metal en el
15 metaloceno. Además, el activador-soporte se considera que exhibe una función de "activación", independiente de si ioniza el metaloceno, remueve un ligando aniónico para formar un par de iones, debilita la unión del metal-ligando en el metaloceno, coordina simplemente a un ligando iónico
20 cuando entra en contacto con el activador-soporte, o cualesquiera otros mecanismos por los cuales podrían ocurrir la ionización, la polarización o el debilitamiento de unión. A preparar la composición catalizadora basada en metaloceno de esta invención, el activador-soporte se
25 utiliza típicamente junto con un componente el cual



proporciona un ligando activable tal como un alquilo o un ligando de hidruro al metaloceno, incluyendo, pero sin limitarse al menos a un compuesto organoaluminio, cuando el compuesto metaloceno no comprende ya tal ligando.

5 En aún otro aspecto, el activador-soporte de esta invención comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mezclado, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, es decir, un componente químicamente tratado con un componente de retiro de
10 electrones, y tratado opcionalmente con al menos otro ión metálico. Además el óxido sólido de esta invención abarca materiales de óxido tal como alúmina, compuestos de "óxido mezclado" tales como sílice-alúmina o sílice-circonio o sílice-titania, y combinaciones y mezclas de los mismos.
15 Los compuestos de óxido metálico mezclados tal como sílice-alúmina, con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, pueden hacerse por co-gelificación, impregnación o deposición química y están abarcados por esta invención.

20 En aún otro aspecto de esta invención, el activador-soporte comprende además un metal o ión metálico tal como zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de activadores-soportes que además
25 comprenden un metal o ión metálico incluyen, pero no se

limitan a, cloruro de alúmina impregnado con zinc, fluoruro de alúmina impregnada con zinc cloruro de sílice-alúmina impregnado con zinc, fluoruro de sílice-alúmina impregnado con zinc, sulfato de alúmina impregnado con zinc, o
5 cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, el activador-soporte de esta invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente elevada, la cual exhibe un comportamiento de acidez Lewis y de acidez Brønsted. El óxido sólido se trata
10 químicamente con un componente de retiro de electrones, típicamente un anión retirado del electrón, para formar un activador-soporte. Aunque no se pretenda unirse por el siguiente testimonio, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente de retiro de electrones
15 aumenta o mejora la acidez del óxido. Además el activador-soporte exhibe acidez Lewis o Brønsted la cual es típicamente mayor que la acidez Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado. Un método para cuantificar la acidez los materiales de óxido sólido químicamente tratados y sin
20 tratar es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas con ácido.

En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado comprende un óxido inorgánico sólido que comprende
25 oxígeno y al menos un elemento seleccionado del Grupo 2, 3,

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

Ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido
 o compuestos que pueden utilizarse en el óxido sólido
 químicamente tratado de la presente invención incluyen,
 15 pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 ,
 Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 ,
 SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y
 similares, incluyendo óxidos mezclados de los mismos, y
 combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos mezclados
 20 que puede utilizarse en el activador-soporte 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 puede
 25 utilizarse in el activador-soporte de la presente invención

también incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonio, zeolitas, muchos minerales de arcilla arcillas pilarizadas, alúmina-titania, alúmina-circonio, aluminofosfato, y similares.

5 En un aspecto adicional de esta invención, el óxido sólido material se trata químicamente al ponerse en contacto con al menos un componente de retiro de electrones, típicamente un anión extraído de la fuente de electrones. Además, el material de óxido sólido se trata
10 opcionalmente de forma química con al menos otro ión metálico, que puede ser el mismo como, o diferente de cualquier elemento metálico que constituye el material de óxido sólido, luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o impregnado con
15 metal. Alternativamente, un material óxido sólido y un anión retirado de la fuente de electrones se ponen en contacto y se calcina simultáneamente. El método por el cual el óxido se pone en contacto con un componente de retiro de electrones, típicamente una sal o un ácido de un
20 anión para retiro de electrones, incluye, pero no se limita a la gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto a otro, y similares. Típicamente, después de poner en contacto el método, se calcina la mezcla en contacto del compuesto de óxido, el anión retirado del
25 electrón, y opcionalmente el ión metálico.

El componente de retiro de electrones utilizado para tratar el óxido puede ser cualquier componente que incrementa la acidez Lewis o Brønsted del óxido sólido en el tratamiento. En un aspecto, el componente de retiro de electrones es típicamente un anión para retiro de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como una fuente o un precursor para ese anión. Ejemplos de anión retirado de electrones incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, y similares, incluyendo cualesquiera mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para este anión retirado de los electrones pueden también emplearse en la presente invención. En un aspecto, el óxido sólido químicamente tratado comprende un sulfato de óxido sólido, y en otro aspecto, el óxido químicamente tratado comprende sulfato de alúmina

Como se utiliza en la presente, el término alcansulfonato se refiere a aniones que tienen la fórmula general " $[R^B SO_2 O]$ ", en donde R^B es un grupo alquilo lineal o

ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono, es decir está opcionalmente sustituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF₃, Ph, xililo, mesitilo, u OPh.

5 Además, el alcansulfonato puede referirse como un alcansulfonato sustituido o no sustituido. En un aspecto, el grupo alquilo del alcansulfonato puede tener hasta 12 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo alquilo del alcansulfonato puede tener hasta 8 átomos de carbono, o
10 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, triclorometansulfonato, clorometansulfonato, 1-
15 hidroxietansulfonato, 2-hidroxietansulfonato, 1-metoxietansulfonato, y similares. También, como se utiliza en la presente, el término arensulfonato se refiere a aniones que tienen la fórmula general $[Ar^A SO_2 O]^-$, en donde Ar^A es un grupo arilo que tiene hasta 14 átomos de carbono,
20 Es decir opcionalmente sustituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBu, OCF₃, Ph u OPh. Además, el arensulfonato puede referirse como un arensulfonato sustituido o no sustituido. En un aspecto, el grupo arilo
25 del arensulfonato puede tener hasta 10 átomos de carbono.

007

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*-
 5 toluensulfonato, 3,5-xilensulfonato, trifluorometoxibencensulfonato, tricloro-
 metoxibencensulfonato, trifluorometilbencensulfonato, triclorometil-bencensulfonato, fluorobencensulfonato, clorobencenesulfonato, 1-hidroxi-etanbencensulfonato, 3-
 10 fluoro-4-metoxibencensulfonato, y similares.

Cuando los componentes de retiro de electrones comprenden una sal de anión para retiro de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permite a la sal revertirse o descomponerse de nuevo al
 15 ácido durante la calcinación. Los factores que dicta la aplicabilidad de la sal particular que sirven como una fuente para el anión retirado del electrón incluyen, pero no se limitan a la solubilidad de la sal en el solvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión,
 20 efectos de acoplamiento de iones entre el catión y el 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 para retiro de electrones incluyen, pero no se limitan a,
 25 amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio,

tetraalquilfosfonio, H^1 , $[H(OEt_2)_2]^1$ y similares.

Además, combinaciones de uno o más diferentes de retiro de electrones en proporciones variables, pueden utilizarse para diseñar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Combinaciones de componentes de retiro de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido simultánea o individualmente, y cualquier orden que produzca la acidez del activador-soporte deseada. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más aniones retirados de los compuestos de la fuente de electrones poniendo en contacto dos o más etapas separadas. Además, un ejemplo de tal proceso por el cual se prepara un activador-soporte es como sigue. Un compuesto de óxido sólido seleccionado, o una combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer anión extraído del compuesto de la fuente de electrones para formar una primera mezcla, la primera mezcla se calcina entonces, la primera mezcla calcinada se pone entonces en contacto con un segundo anión retirado del compuesto de fuente de electrones para formar una segunda mezcla, seguida al calcar la mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En tal proceso, el primero y segundo anión retirado de los compuestos de fuente de electrones son compuestos típicamente diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

En un aspecto de la invención, se produce el activador-soporte de óxido sólido por un proceso que comprende:

- 1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un anión extraído del compuesto de fuente de electrones para formar una primera mezcla; y 2) calcinar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

En otro aspecto de esta invención, el activador-soporte de óxido sólido se produce por un proceso que comprende:

- 1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer anión extraído de la compuesto de fuente de electrones para formar una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

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

- 4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido. Además el activador-soporte de óxido sólido se refiere algunas veces simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado

Otro aspecto de esta invención que produce o forma el activador-soporte de óxido sólido poniendo en

contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto de fuentes de anión retirado del electrón, en donde al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto el anión retirado de la fuente de electrones, y en donde existe una ausencia sustancial de aluminóxanos y organoboratos.

En un aspecto de esta invención, una vez que el óxido sólido se ha tratado y secado, puede ser subsiguientemente calcinado. La calcinación del óxido sólido tratado se conduce generalmente en un ambiente o una atmósfera inerte, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. En otro aspecto, la calcinación se conduce a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C y en otro aspecto, la calcinación se conduce a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. En aún otro aspecto, la calcinación se conduce de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas, y en otro aspecto, la calcinación se conduce de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas. En aún otro aspecto, la calcinación se lleva a cabo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Además, cualquier tipo de ambiente adecuado puede

utilizarse durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se conduce en una atmósfera de oxidación, tal como el aire. Alternativamente, puede utilizarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, una atmósfera de reducción tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En otro aspecto de la invención, el componente de óxido sólido utilizado 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 aún otro aspecto, el componente de 2 óxidos sólidos tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 22 mg/g y en aún otro aspecto, de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m/g.

El material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ión de haluro o de ión de sulfato, o una combinación de aniones, y tratarse opcionalmente con al menos un ión metálico, luego calcinarse para proporcionar el activador-soporte en la forma de un sólido particulado. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato, llamada un agente de sulfatación,

507

una fuente de ión de cloruro, llamada un agente de cloración, una fuente de ión de fluoruro, llamada un agente de fluorinación, o una combinación de las mismas, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. En
5 otro aspecto, los activadores-soportes acídicos útiles incluyen, pero no se limitan a: bromuro de alúmina; cloruro de alúmina; fluoruro de alúmina; sulfato de alúmina; bromuro de sílice-alúmina, cloruro de sílice-alúmina; fluoruro de sílice-alúmina sulfato de sílice-alúmina;
10 bromuro de sílice-zirconio, cloruro de sílice-zirconio; fluoruro de sílice-zirconio; sulfato de sílice-zirconio; cloruro de zinc-alúmina, sílice-alúmina tratada con triflato, una arcilla pilarizada tal como pilarizada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro o sulfato;
15 fosfato de alúmina, o otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro, o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Además, cualquiera de los activadores-soportes pueden tratarse opcionalmente con al menos otro ión metálico, típicamente de una sal metálica o
20 un compuesto, en donde el ión metálico puede ser el mismo como as o diferente de cualquier metal que constituye el material de óxido sólido.

En un aspecto de esta invención, el activador-soporte de óxido tratado comprende un fluoruro de óxido
25 sólido en al forma de un sólido particulado, de este modo

una fuente de ión de fluoruro se agrega al óxido por tratamiento con un agente de fluorinación. En aún otro aspecto, el ión de fluoruro puede ser agregado al óxido para formar una suspensión de óxido en un solvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo, pero sin limitarse a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y tensión superficial baja. Ejemplos de agentes de fluoración que pueden utilizarse 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 ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), hexafluorozirconato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, en bifluoruro de amonio NH_4HF_2 puede utilizarse como el agente de fluorinación, debido a su facilidad de uso y fácil disponibilidad.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse con un agente de fluorinación durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente de fluorinación capaz de ponerse completamente en contacto con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes de

LOT

fluoración descritos previamente, los agentes de fluoración orgánicos volátiles pueden utilizarse. Ejemplos de agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a frenos, 5 perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos.

El fluoruro ácido gaseoso o flúor mismo puede utilizarse también con el óxido sólido es fluoruro durante la calcinación. Un método conveniente para poner en 10 contacto el óxido sólido con el agente de fluorinación es vaporizar un agente de fluorinación en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación. En forma similar, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado comprende 15 un cloruro de óxido sólido en la forma de un sólido particulado, de este forma una fuente de ión de cloruro se agrega al óxido por tratamiento con un agente de cloración. El ión de cloruro puede agregarse al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado. En otro 20 aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Cualquier agente de clorinación capaz de servir como una fuente de cloruro y poner completamente en contacto el óxido durante la etapa de calcinación puede 25 utilizarse. Por ejemplo, pueden utilizarse agentes de

807

clorinación orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de clorinación orgánicos volátiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, 5 tetracloruro de carbono, tricloroetano o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de ácido gaseoso o el cloro mismo puede también utilizarse con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente de clorinación es vaporizar 10 un agente de clorinación en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación. Cuando el activador-soporte comprende un óxido sólido químicamente tratado que comprende un óxido sólido tratado con un anión retirado del electrón, el anión retirado del electrón puede agregarse típicamente al óxido sólido en una 15 cantidad mayor de aproximadamente 1% en peso del óxido sólido. En otro aspecto, el anión retirado del electrón puede agregarse al óxido sólido en una cantidad mayor de aproximadamente 2% en peso del óxido sólido, mayor de 20 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 ión retirado del electrón, por ejemplo, un ión de fluoruro o cloruro, 25 presente antes de calcinar el óxido sólido es generalmente

607

de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ión retirado del electrón, por ejemplo, ión de fluoruro o de cloruro, presente antes de la calcinación del óxido sólido es de aproximadamente 3 a aproximadamente 25% en peso, y en otro aspecto, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20% en peso. Cuando el ión de haluro se utiliza como el anión retirado del electrón, se utiliza en una cantidad suficiente para depositar, después de calcinar, de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 50% en peso de ión de haluro con relación al peso del óxido sólido. En otro aspecto, se utiliza el haluro en una cantidad suficiente para depositar, después del calcinado, de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 40% en peso de ión de haluro con relación al peso del óxido sólido, o de aproximadamente 1% a aproximadamente 30% en peso de ión de haluro con relación al peso del óxido sólido. Si el ión de fluoruro o cloruro se agrega durante la calcinación, tal como cuando se calcina en la presencia de CCl_4 , no existe típicamente, o únicamente los niveles traza del ión de fluoruro o cloruro en el óxido sólido antes de la calcinación. Una vez que se impregna con el haluro, el óxido de haluro puede secarse por cualquier método conocido en la técnica incluyendo,

pero sin limitarse a, filtración por succión seguida por evaporación, secado bajo vacío, secado por aspersión, y similares, aunque tampoco es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado. La sílice-alúmina utilizada para preparar la sílice-alúmina 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 de poro puede ser mayor de aproximadamente 1.0 cc/g. Además, la sílice-alúmina puede tener un área superficial mayor de aproximadamente 100 m²/g. En un aspecto, el área superficial es mayor de aproximadamente 250 m²/g y en otro aspecto, el área superficial puede ser mayor de aproximadamente 350 m²/g. Generalmente, la sílice-alúmina de esta invención tiene un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95%. En un aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, y en otro aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 8% a aproximadamente 30% de alúmina en peso. El sulfato de óxido sólido comprende sulfato y un componente de óxido sólido tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el sulfato de óxido se trata además con un ión metálico de manera que el sulfato de

111

óxido calcinado comprende un metal. En un aspecto, el sulfato de óxido sólido comprende sulfato y alúmina. En un aspecto de esta invención, el sulfato de alúmina se forma por un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente
5 de sulfato, incluyendo por ejemplo, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio, óxido de sulfato de zinc, sulfato de aluminio, sulfato de níquel o sulfato de cobre. En un aspecto, este proceso puede realizarse formando una suspensión de la
10 alúmina en un solvente adecuado tal como alcohol o agua, en la cual la se ha agregado una concentración deseada del agente de sulfatación. Los solventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y a su tensión superficial
15 baja. En este aspecto, la cantidad de ión de sulfato presente antes de calcinarse es generalmente de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso, de aproximadamente 2% a aproximadamente 30 % en peso, de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso, en donde
20 los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de calcinarse. Una vez impregnado con sulfato, el sulfato de óxido puede secarse por cualquier método conocido en la técnica incluyendo, pero sin limitarse a, filtración por succión, seguida por evaporación, secado
25 bajo vacío, secado por aspersión y similares, aunque es

112

también posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de tratarse con un componente de retiro de electrones tal como ión de haluro o de sulfato, el óxido sólido inorgánico de esta invención puede opcionalmente tratarse con una fuente metálica, incluyendo sales metálicas o compuestos que contienen metal. En un aspecto de la invención, estos compuestos pueden agregarse a o impregnarse sobre el óxido sólido en forma de solución, y se convierte subsiguientemente en el metal soportado en la calcinación. Por consiguiente, el óxido sólido inorgánico puede comprender además un metal seleccionado de zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el óxido de zinc puede utilizarse para impregnarse al óxido sólido debido a que proporciona buena actividad catalítica y un costo bajo. El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión para retiro de electrones.

Además, puede utilizarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual se pone en contacto el óxido con una fuente metálica, típicamente una sal o un compuesto que contiene un metal incluye, pero no se limita a

311

gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares, después de poner en contacto un método, la mezcla en contacto del compuesto de óxido, el anión retirado del electrón, y el ión metálico se calcina típicamente. Alternativamente, un material de óxido sólido, un anión extraído de la fuente de electrones, y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

En otro aspecto, el compuesto *ansa*-metaloceno puede ponerse en contacto con un monómero de olefina y un co-catalizador de organo-aluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla con el activador-soporte ácido. Una vez que la mezcla de metaloceno pre-contactada, el monómero y el componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, incluyendo pero sin limitarse a un co-catalizador de organoaluminio, se pone en contacto con el activador-soporte ácido, la composición además que comprende el activador-soporte ácido se llama la mezcla "después del contacto". La mezcla post-contactada puede permanecer en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo antes de cargarse en el reactor en el cual el proceso de polimerización se llevará a cabo.

Se han reportado varios procesos para preparar los activadores-soportes de óxido sólido que pueden

AT

emplearse en esta invención. Por ejemplo, las Patentes Norteamericanas Nos. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, y 6,548,441, describen tales métodos, cada uno de los cuales se incorpora para referencia en la presente, en su totalidad.

Activadores-soportes Intercambiables de ión y los Activadores-Soportes Minerales Estratificados

10 En un aspecto de esta invención, el activador-soporte utilizado para preparar los catalizadores de la composición de esta invención puede ser o puede comprender, un activador-soporte intercambiable por ión, incluyendo pero sin limitarse a compuestos de silicato y
15 aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras estratificadas o no estratificadas, y cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto de esta invención, los aluminosilicatos estratificados, intercambiables con ión, tal como arcillas pilarizadas pueden utilizarse como
20 activadores-soportes. Cuando el activador-soporte comprende un activador-soporte de ión intercambiable, éste puede tratarse opcionalmente con al menos un anión para retiro de electrones tal como aquellos descritos en la presente, aunque típicamente el activador-soporte de ión
25 intercambiable no se trata con un anión retirado del

115

electrón. En otro aspecto, el activador-soporte de esta invención puede ser, o puede comprender, minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los activadores-soportes de arcilla mineral
5 típicos incluyen, pero no se limitan a aluminosilicatos estratificados, de ión intercambiable tal como arcillas pilarizadas. Aunque el término "soporte" se utiliza, no quiere decir que se interpreta como un componente inerte de la composición catalizadora, sino más bien va a
10 considerarse como una parte activa de la composición catalizadora, debido a su íntima asociación con el ansa-metaloceno y el componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, tal como un organoluminio. Mientras no se pretende unirse por teoría, se cree que el
15 activador-soporte de ión intercambiable sirve como un reactivo insoluble que reacciona con los componentes ansa-metaloceno y organoaluminio para formar una composición catalizadora utilizada para producir el polímero.

En un aspecto, los materiales de arcilla de esta
20 invención abarcan materiales ya sea en su estado natural o que han sido tratados con varios iones por humectación, intercambio de ión, o de sostenidos pilarizadas. Típicamente, el activador-soporte del material de arcilla de esta invención comprende arcillas que han sido
25 intercambiadas con ión con cationes grandes, incluyendo

116

cationes complejos de metal altamente cargado. Sin embargo, los activadores-soportes del material de arcilla de esta invención también abarcan arcillas que han sido intercambiadas con ión con sales simples, incluyendo, pero
5 sin limitarse 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 activador-soporte de arcilla de esta invención comprende arcillas pilarizadas. El término
10 arcillas pilarizadas se utiliza para referirse a materiales arcillosos que se han intercambiado con ión con cationes complejos de metal altamente cargado, típicamente polinuclear, grande. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a iones Keggin los cuales pueden tener cargas
15 tales como $7+$, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Además, el término pilarización se refiere a una simple reacción de intercambio en la cual los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones altamente cargados, grandes, tales como iones Keggin.
20 Estos cationes poliméricos se inmovilizan entonces dentro de las intercalas de la arcilla y cuando se calcinan se convierte a los "pilares" de óxido metálico que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras similares a una columna. Además, una vez que la arcilla se
25 seca y se calcina para producir la pilarización de soporte

117

entre las capas de arcilla, la estructura de rejilla
expandida se mantiene y la porosidad se mejora. Los poros
resultantes pueden variar en forma y tamaño como una
función del material pilarizados y el material de arcilla
5 principal utilizado. Ejemplos de formación pilarizada y de
arcillas pilarizadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia,
Science 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas,
Intercalation Chemistry, (S. Whittington y A. Jacobson,
eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); U.S.
10 Patent No. 4,452,910; U.S. Patent No. 5,376,611; y U.S.
Patent No. 4,060,480; cada una de las cuales se incorpora
en la presente para referencia en su totalidad.

El proceso de pilarización utiliza minerales de
arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces
15 de expandirse. Puede utilizarse cualquier arcilla
pilarizada que puede mejorar la polimerización de las
olefinas en la composición catalizadora de la presente
invención. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados
para pilarización incluyen, pero no se limitan a: alofenos;
20 esmectitas, tanto dioctahedros (Al) como tri-octahedros
(Mg) y derivados de los mismos tales como montmorilonitas
(bentonitas), nontronitas, hectoritas o saponitas;
haloisitas; versiculitas; micas; fluoromicas; cloritas;
arcillas de capas mezcladas; las arcillas fibrosas incluyen
25 pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas y

817

paligorsquitas; una arcilla serpentina; ilita; saponita; saponita; o cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla pilarizadas comprende bentonita o montmorilonita, observando que el
5 componente principal de la bentonita es la montmorilonita.

La arcilla pilarizada puede pre-tratarse en la presente invención. Por ejemplo, en una modalidad, una bentonita pilarizada se pre-trató secando a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno
10 seco, durante aproximadamente 30 horas, antes de agregarse al reactor de polimerización. Este ejemplo de pre-tratamiento no es limitante, debido a las etapas de pre-calentamiento que pueden llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo una combinación de
15 etapas de temperatura y de tiempo, todas las cuales están abarcadas por esta invención.

Los activadores-soportes de ión intercambiable tales como arcillas pilarizadas utilizadas para preparar la composición catalizadora de esta invención pueden
20 combinarse con otros materiales de soporte inorgánico, incluyendo, pero sin limitarse a zeolitas, óxidos inorgánicos, fosfato de óxido inorgánico, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que pueden utilizarse en este sentido incluyen, pero no se limitan a,
25 sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, zirconio,

magnesio, boria, fluoruro de alúmina, alúmina silada, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, fosfato de sílice, fosfato de alúmina, sílice-titania, sílice/titania precipitado, alúmina
5 fluorada/silada, y cualquier combinación o mixture de los mismos.

La cantidad del compuesto ansa-metaloceno en relación al activador-soporte de ión intercambiable utilizado para preparar la composición catalizadora de esta
10 invención es típicamente de aproximadamente 0.1 % en peso a aproximadamente 15 % en peso de un complejo de ansa-metaloceno, basado en el peso del componente activador-soporte (sin basarse en la mezcla de metaloceno-arcilla final). Se encontró también que aproximadamente 1% en peso
15 a aproximadamente 10% en peso del ansa-metaloceno trabajo bien para producir un catalizador que opera en actividades deseadas.

La mezcla del ansa-metaloceno y del activador-soporte de arcilla puede ponerse en contacto y mezclarse a
20 cualquier longitud de tiempo para permitir un contacto completo entre el ansa-metaloceno y el activador-soporte. Suficiente deposición del componente de metaloceno en la arcilla puede lograrse sin calentar una mezcla del complejo de arcilla y metaloceno. Por ejemplo, el compuesto de ansa-
25 metaloceno y el material de arcilla se mezclan simplemente

de aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 93.33°C (200°F) con el fin de lograr la deposición del ansa-metaloceno en el activador-soporte de arcilla. En otro aspecto, el compuesto de ansa-metaloceno y el material de arcilla se mezclan de aproximadamente 53.77°C (100°F) a aproximadamente 8.22°C (180°F) con el fin de lograr la deposición del ansa-metaloceno en el activador-soporte de arcilla.

En otro aspecto, la presente invención abarca composiciones catalíticas que comprenden un activador-soporte ácido, el cual puede comprender un mineral en capas. El término "mineral estratificado" se utiliza en la presente para describir materiales tales como minerales de arcilla, arcillas pilarizadas, arcillas de ión intercambiado, 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 activador-soporte ácido comprende un mineral en capas, éste puede opcionalmente tratarse con al menos un anión retirado del electrón tal como aquellos descritos en la presente, aunque típicamente el mineral estratificado no se trata con un anión retirado del electrón. Por ejemplo, al menos un mineral de arcilla se utiliza como el activador-soporte.

Los minerales de arcilla generalmente incluyen el grupo grande de minerales estratificados similares a láminas, finalmente cristalinos que se encuentran en la naturaleza en sedimentos en granos finos, rocas sedimentarias, y similares, y los cuales constituyen una clase de minerales de silicato y aluminosilicato hidratado con estructuras similares a láminas y áreas superficiales muy altas. Este término también se utiliza para describir silicatos de magnesio hidratado con una estructura de filosilicato. Ejemplos de minerales de arcilla que pueden utilizarse en esta invención incluyen, pero no se limitan a alofanos; esmectitas, tanto dioctahedros (Al) como tri-octahedros (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o saponitas; haloisitas; versiculitas; micras; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mezcladas; las arcillas fibrosas incluyen, pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas y paligorsquitas; una arcilla serpentina; illita; saponita; saponita; o cualquier combinación de las mismas. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen a los grupos de la caolinita, la montmorilonita, o la illita de las arcillas. Pueden también utilizarse arcillas pilarizadas como el activador-soporte de esta invención, como se describe en la presente. Las arcillas pilarizadas comprenden minerales de arcilla, típicamente del grupo de

122

la esmectita y de otros polisilicatos además de la sepiolitas y las paligorsquitas, que han sido intercambiadas con iones con cationes complejo metálicos altamente cargados, típicamente polinucleares, grandes.

5 En un aspecto de esta invención, cuando se utilizan minerales estratificados como activadores-soportes o activadores de soporte, los minerales estratificados se calcinan típicamente antes de su uso como activadores. Las temperaturas de calcinación típicas pueden variar de
10 aproximadamente 100°C a aproximadamente 700°C, de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C, o de aproximadamente 200°C a aproximadamente 400°C.

Activadores Organoaluminoxano

15 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 primer metaloceno; al menos un segundo metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto
20 organoaluminio; y al menos un activador, en donde el activador puede seleccionarse independientemente de:

 i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en
25 iones, o cualquier combinación de los mismos;

123

ii) al menos un compuesto organoaluminoxano;

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

iv) cualquier combinación de los mismos.

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un primer metaloceno; al menos un segundo metaloceno; al menos un compuesto organoaluminio; al menos un activador-soporte que comprende
10 un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones; y opcionalmente, un cocatalizador aluminoxano. En aún otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende un primer compuesto metaloceno, un segundo compuesto metaloceno, un
15 cocatalizador aluminoxano, un activador-soporte opcional, y un compuesto organoaluminio opcional. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de esta invención está sustancialmente libre de aluminoxanos, y en otro aspecto, la composición catalizadora de esta invención tiene
20 actividad de polimerización en la ausencia sustancial de aluminoxanos.

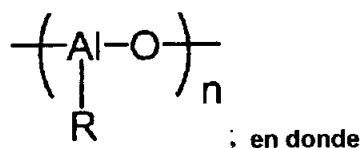
 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende al menos un primer compuesto metaloceno, al menos un segundo
25 compuesto metaloceno, y un aluminoxano. En este aspecto, la

124

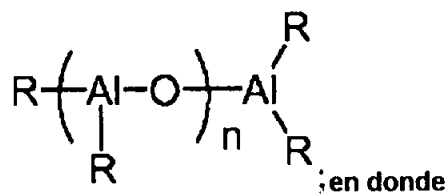
composición catalizadora no se requiere para comprender un activador-soporte y la composición catalizadora tampoco se requiere para comprender un compuesto organoaluminio. Además cualquier combinación del primer y segundo
5 compuestos metalloceno como se describe en la presente pueden combinarse con cualesquier aluminóxanos (poli(óxidos hidrocarbilo aluminio)) descritos en la presente, o cualquier combinación de aluminóxanos descritos en la presente, para formar una composición catalizadora de esta
10 invención. Además, cualquier combinación de los primeros y segundos compuestos metalloceno descritos en la presente pueden combinarse con cualquier aluminóxano o combinación de aluminóxanos, y opcionalmente, un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones; opcionalmente, un
15 mineral en capas; opcionalmente, activador-soporte intercambiable en iones; opcionalmente, al menos un compuesto organoboro; y opcionalmente, al menos un compuesto organoborato, para formar una composición catalizadora de esta invención.

20 Los aluminóxanos también se refieren como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminóxanos. Los otros componentes catalizadores típicamente se ponen en contacto con el aluminóxano en un solvente compuesto de hidrocarburo saturado, aunque cualquier solvente que es
25 sustancialmente inerte en los reactivos, intermediarios, y

productos de la etapa de activación pueden usarse. La composición catalizadora formada en esta forma puede colectarse por métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica, incluyendo pero no limitados en la filtración, o la composición catalizadora puede ser introducirse en el reactor de polimerización sin aislarse. En un aspecto, el compuesto de aluminoxano de esta invención es un compuesto de aluminio oligomérico, en donde el compuesto aluminoxano puede comprender estructuras lineales, cíclicas o de cavidad, o típicamente mezclas de los tres. Los compuestos aluminoxano cíclicos que tiene la fórmula:



R es un alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10 que se abarcan por esta invención. La porción $(\text{AlRO})_n$ mostrada aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. Además aluminoxanos lineal que tiene la fórmula:



R es un alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a

aproximadamente 50, también se abarcan por esta invención.

Además, aluminosanos también pueden tener estructuras de cavidad de la fórmula $R^1_{5m-\alpha}R^b_{m-\alpha}Al_{4m}O_{3m}$, en donde m es 3 ó 4 y α es $= n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$; en donde $n_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^1 representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo de puente; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.

Además los aluminosanos puede representarse generalmente por las fórmulas tal como $(R-Al-O)_n$, $R(R-Al-O)_nAlR_2$, y similares, en donde el grupo R es típicamente alquilo de C_1-C_6 lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo en donde n típicamente representa un número entero de 1 a aproximadamente 50. En una modalidad, los compuestos aluminosano de esta invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminosano, etilaluminosano, n-propilaluminosano, iso-propil-aluminosano, n-butilaluminosano, t-butilaluminosano, sec-butilaluminosano, iso-butilaluminosano, 1-pentilaluminosano, 2-pentilaluminosano, 3-pentilaluminosano, iso-pentilaluminosano, neopentilaluminosano, o combinaciones de los mismos.

Mientras los organoaluminosanos con diferentes

127

tipos de Grupos R se abarcan por la presente invención, metil aluminoxano (MAO), etil aluminoxano, o isobutil aluminoxano son cocatalizadores opcionales típicos usados en la composición catalizadoras de esta invención. Estos
5 aluminoxanos se preparan de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y algunas veces se refiere como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio), y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está dentro
10 del alcance de la invención para usar un aluminoxano en combinación con un trialquiloaluminio, tal como se describe en la Patente norteamericana No. 4,794,096.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas aluminoxano $(R-Al-O)_n$ y $R(R-Al-O)_nAlR_2$, y
15 típicamente n es al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo el organoaluminoxano se prepara, almacena, y utiliza, el valor de n puede ser variable dentro de una muestra sencilla de aluminoxano, y tales combinaciones de organoaluminoxano se comprenden en los
20 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 de aproximadamente 1:10 a
25 aproximadamente 100,000:1. En otro aspecto, la relación

molar del aluminio en el aluminóxano al metaloceno en la composición es usualmente desde aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15,000:1. La cantidad del aluminóxano opcional agregada a una zona de polimerización es un
5 cantidad dentro de un rango de aproximadamente 0.01 mg/L a aproximadamente 1000 mg/L, de aproximadamente 0.1 mg/L a aproximadamente 100 mg/L, o de aproximadamente 1 mg/L a aproximadamente 50 mg/L.

Los organoaluminóxanos pueden prepararse por
10 varios procedimientos que se conocen bien en la técnica. Ejemplos de preparaciones organoaluminóxano se describen en las Patentes Norteamericanas Nos. 3,242,099 y 4,808,561. Un ejemplo de cómo un aluminóxano puede prepararse es como sigue. El agua, que se disuelve en un solvente orgánico
15 inerte, puede hacerse reaccionar con un compuesto aluminio alquilo tal como AlR^3 para formar el compuesto deseado organoaluminóxano. Mientras no se pretende unirse por esta declaración, se cree que este método sintético puede dar una mezcla de especies aluminóxano tanto lineal y cíclico
20 $(\text{R-Al-O})_n$, ambas de las cuales se abarcan por esta invención. Alternativamente, los organoaluminóxanos pueden prepararse al hacer reaccionar un compuesto aluminio alquilo tal como AlR_3 con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratada, en un solvente orgánico inerte.

Activadores Organoboro y Organoborato

Como se proporcionada 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 primer metaloceno; al menos un segundo metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y al menos un activador. El activador puede seleccionarse independientemente de: al menos un activador-soporte como se proporciona en la presente; al menos un compuesto organoaluminoxano; al menos un organoboro o un compuesto organoborato; o cualquier combinación de los mismos. Por consecuencia, en un aspecto de la presente invención al menos un activador puede seleccionarse 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 primer metaloceno; al menos un segundo metaloceno; al menos un compuesto organoaluminio; al menos un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones; y opcionalmente, un cocatalizador organoboro o organoborato. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el

producto de contacto de: al menos un primer compuesto metaloceno; al menos un segundo metaloceno; un cocatalizador organoboro o organoborato; un compuesto organoaluminio; y opcionalmente, un activador-soporte. En este aspecto, la composición catalizadora no se requiere para comprender un activador-soporte. Cualquier compuesto ansa-metaloceno descrito en la presente puede combinarse con cualquier cocatalizadores organoboro o organoborato descritos en la presente, o cualquier combinación de cocatalizadores organoboro o organoborato descritos en la presente, junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro en el metaloceno, cuando los compuestos metaloceno ya no comprende tal ligando, tal como un compuesto organoaluminio; para formar una composición catalizadora. Además, cualquier combinación del primer y segundos compuestos metaloceno descritos en la presente pueden combinarse con cualquier cocatalizador organoboro o organoborato; un compuesto organoaluminio; opcionalmente, al menos un aluminóxano; y opcionalmente, un activador-soporte; para formar una composición catalizadora de esta invención. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de esta invención es sustancialmente libre de organoboro o unos compuestos organoborato, y en otro aspecto, la composición catalizadora de esta invención

tiene actividad de polimerización en la ausencia sustancial de organoboro o unos compuestos organoborato.

En un aspecto, como se proporciona en la presente, el término del compuesto "organoboro" puede
5 usarse para referirse a los compuestos de boro neutral, sales borato, o combinaciones del mismo. Por ejemplo, los compuestos organoboro de esta invención pueden comprender un compuesto boro de fluoroorgano, un compuesto borato de fluoroorgano, o una combinación de los mismos. Cualquier
10 compuesto boro de fluoroorgano o compuesto borato de fluoroorgano conocido en la técnica pueden utilizarse. El término compuestos de boro de fluoroorgano tiene su significado usual para referirse a los compuestos neutrales de la forma BY_3 . El término compuesto borato fluoroorgano
15 tiene su significado usual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto boro de fluoroorgano de la forma $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$, donde Y representa un grupo orgánico fluorinado. Para conveniencia, los compuestos boro de fluoroorgano y borato de fluoroorgano son típicamente
20 referidos como colectivamente por compuestos organoboro, o por cualquier nombre, como el contexto lo requiera.

Ejemplos de compuestos borato de fluoroorgano que pueden utilizarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, boratos de arilo
25 fluorinatado tal como, tetrakis(pentafluorofenil)borato de

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

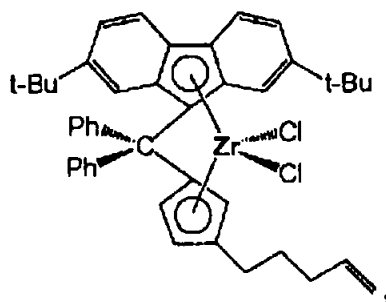
Aunque no se pretende para unirse por la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de borato de fluoroorgano y boro de fluoroorgano, y compuestos relacionados, se piensan para formar aniones de "coordinación débil" cuando se combinan con compuestos organometales, como se describe en las Patentes Norteamericanas 5,919,983.

Generalmente, cualquier cantidad de compuestos organoboro pueden utilizarse en esta invención. En un aspecto, la relación molar del compuesto organoboro en el compuesto metalloceno en la composición es de aproximadamente 0.1 :1 a aproximadamente 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto boro de fluoroorgano o borato de fluoroorgano usados como un cocatalizador para el

metaloceno en un rango de aproximadamente 0.5 moles a aproximadamente 10 moles del compuesto de boro por mol del compuesto del metaloceno. En un aspecto, la cantidad del compuesto boro de fluoroorgano o borato de fluoroorgano usada como un cocatalizador para el metaloceno en un intervalo de aproximadamente 0.8 mol a aproximadamente 5 moles del compuesto de boro por mol del compuesto del metaloceno.

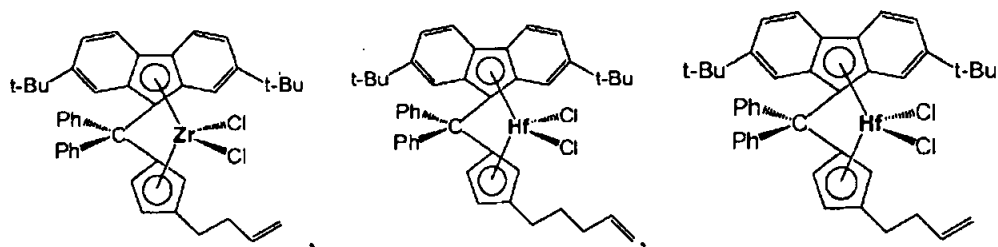
10 Ejemplos No Limitantes de la Composición de Catalizador

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 primer metaloceno, al menos un segundo metaloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un activador-soporte, en donde:

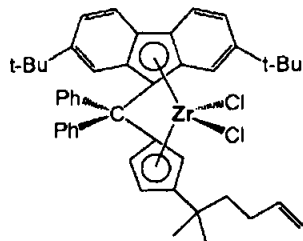


a) al menos uno del primer metaloceno comprende

134

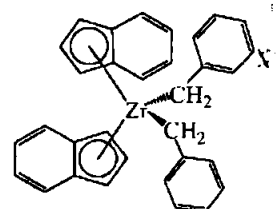


5



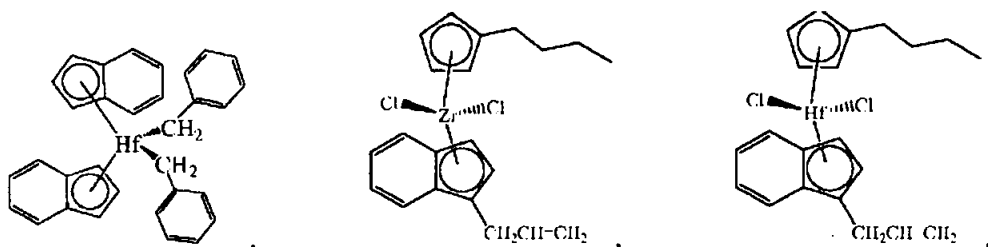
, O ninguna combinación de los mismos

10

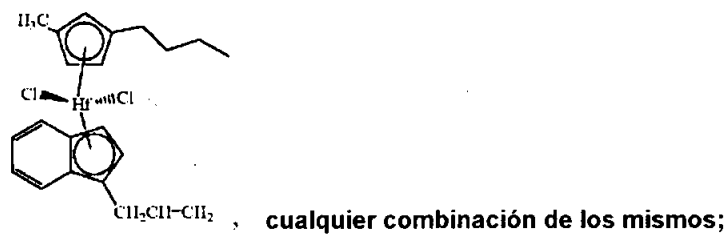
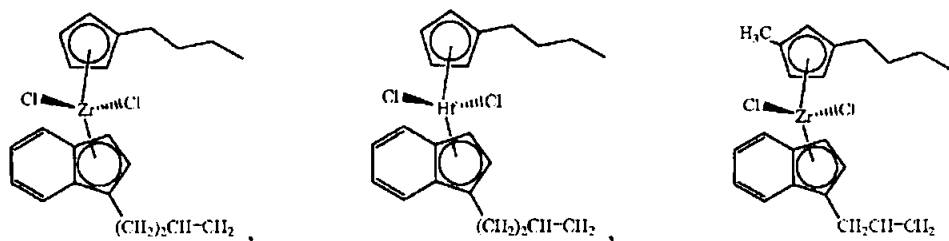


b) al menos un segundo metaloceno comprende

15



20



, cualquier combinación de los mismos;

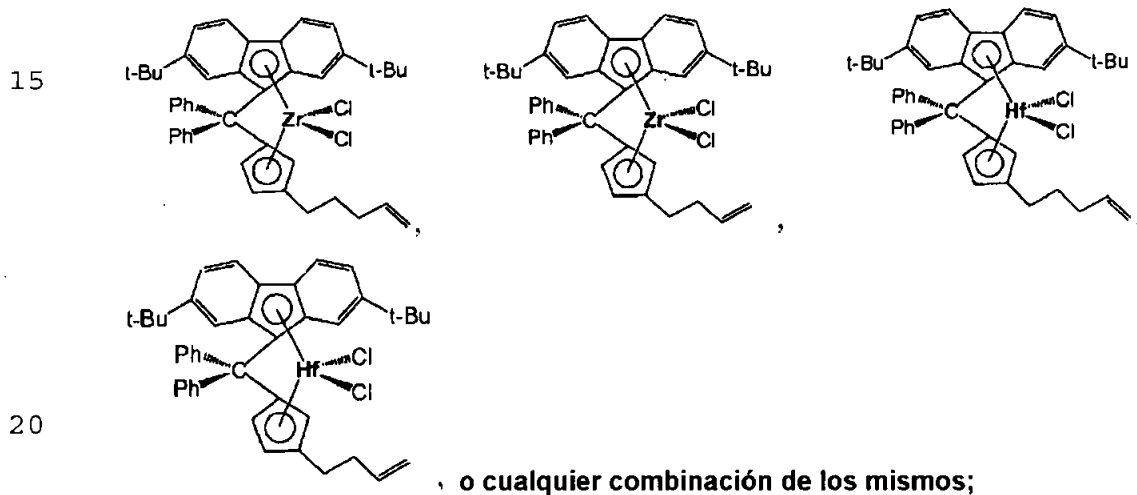
25

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

5 d) al menos un activador-soporte comprende un óxido sólido sulfatado.

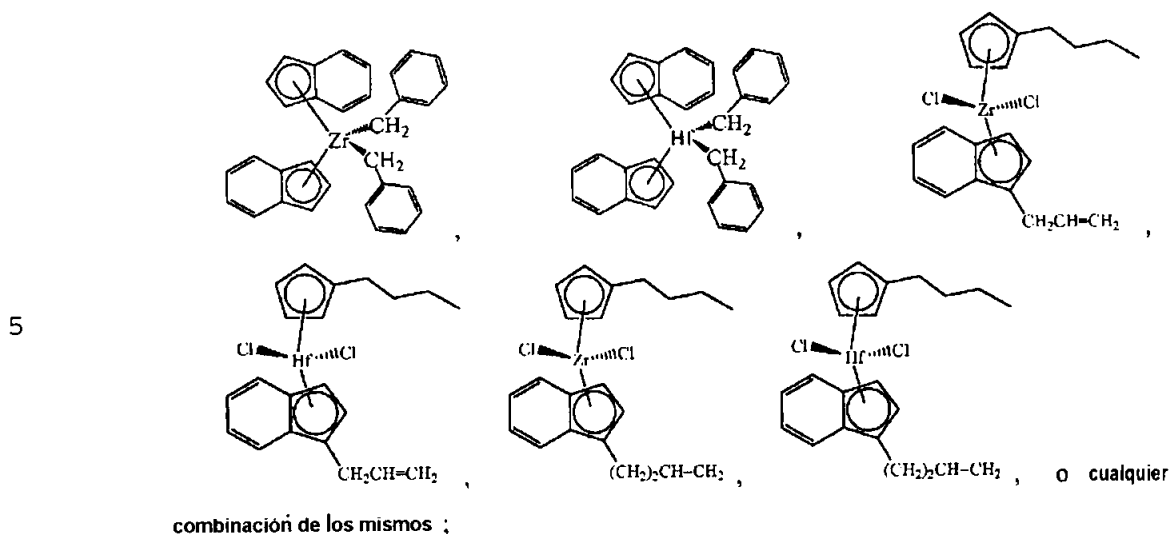
En otro aspecto o ejemplo no limitante, la composición catalizadora puede comprender, o la composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de al menos un primer metaloceno, al menos un segundo metaloceno, al menos un compuesto organoaluminio, y al menos un activador-soporte, en donde:

a) al menos un primer metaloceno se selecciona de



b) al menos un segundo metaloceno se selecciona de

25



10

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

15 d) al menos un activador-soporte comprende una alúmina sulfatada.

En aún otro aspecto o ejemplo no limitante, la composición catalizadora puede comprender, o la composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de al menos un primer metaloceno precontactado, al menos un

20 segundo metaloceno precontactado, al menos un compuesto organoaluminio precontactado, al menos una olefina precontactada, y al menos un activador-soporte postcontactado, en donde cada uno del primer metaloceno, el segundo metaloceno, un compuesto organoaluminio, la

25 olefina, y el activador-soporte son como se describe en la

presente.

El Cocatalizador del Compuesto Iónico de Ionización Opcional

5 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 primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; 3) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 4) 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 del compuesto iónico de ionización opcional en adición a estos otros componentes. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de esta invención está sustancialmente libre de compuestos iónicos de ionización, y en otro aspecto, la composición catalizadora de esta invención tiene actividad de polimerización en la ausencia sustancial de los compuestos iónicos de ionización. En aún otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende al menos un ansa-compuesto del metaloceno como se describe en la presente, al menos un cocatalizador del compuesto iónico de ionización, opcionalmente al menos un activador-soporte, y

10

15

20

25

opcionalmente al menos un compuesto organoaluminio. Ejemplos del compuesto iónico de ionización se describen en las Patentes Norteamericanas Números 5,576,259 y 5,807,938. Un compuesto iónico de ionización es un compuesto iónico el cual puede funcionar para mejorar la actividad de la composición catalizadora. Mientras no se une por teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización puede ser capaz de reaccionar con el compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en un compuesto catiónico del metaloceno. Nuevamente, mientras no se pretende unir por teoría, se cree que el compuesto iónico de ionización puede funcionar como un compuesto de ionización completa o parcialmente extrayendo un ligando de ionización, posiblemente un ligando no- η^5 -alcadienil tal como (X^3) , (X^4) , (X^7) , (X^8) , (X^{11}) , o (X^{12}) del primer y/o segundo metalocenos. Sin embargo, ningún aspecto de la presente invención depende de cualquier teoría de acción, sin importar si el compuesto iónico de ionización ioniza el metaloceno; abstractos de un ligando (X^3) , (X^4) , (X^7) , (X^8) , (X^{11}) , o (X^{12}) en una forma como para formar un par de ión; debilita al menos un metal- (X^3) , metal- (X^4) , metal- (X^7) , metal- (X^8) , metal- (X^9) , y/o metal- (X^{12}) unido en al menos un primer y/o segundo metaloceno; simplemente coordinados en al menos un ligando (X^3) , (X^4) , (X^7) , (X^8) , (X^{11}) , o (X^{12}) ; o cualesquier otros mecanismos o combinaciones de los mecanismos por lo cual la

activación puede ocurrir. Además, no es necesario que el compuesto iónico de ionización activa el metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico de ionización es evidente en la actividad mejorada de la composición catalizadora como un todo, como se compara en una composición catalizadora que contiene la composición catalizadora que no comprende ningún compuesto iónico de ionización.

Ejemplos de compuestos iónicos de ionización incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: un compuesto iónico de ionización seleccionado de tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-

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

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

142

tetrafluoroaluminato de potasio, tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio, tetrakis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de plata, o tetrakis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, o cualquier combinación de los mismos. Sin embargo, estos compuestos iónicos de ionización son ejemplares, y el compuesto iónico de ionización son ejemplares, y el compuesto iónico de ionización no se limita del mismo en la presente invención.

10 El Monómero de Olefina

En un aspecto, la presente invención abarca una composición catalizadora de polimerización que comprende, una composición catalizadora de polimerización que comprende el producto de contacto de, al menos un primer metaloceno, al menos un segundo metaloceno, al menos un activador, y opcionalmente al menos un co-catalizador, como se describe en la presente. Los reactivos insaturados que son útiles en los procesos de polimerización con las composiciones y procesos catalizadoras de esta invención incluyen compuestos de olefina que tienen desde 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procesos de homopolimerización utilizando una olefina sencilla tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico

143

diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, copolímeros de etileno comprende una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en mol) y una mínima cantidad de comonómero (<50 por ciento en mol), aunque esto o es un requerimiento. Los comonómeros que pueden ser copolimerizados con etileno deben tener de 4 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Acíclico, cíclico, poli cíclico, terminal (α), olefinas internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas, y no funcionalizadas pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, los compuestos típicos insaturados que pueden polimerizarse con los catalizadores de esta invención 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 cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de dos o más del mismo. Olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo pero no limitadas a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también pueden polimerizarse como se describe en lo anterior.

En un aspecto, cuando un copolímero se desea, el

HT

etileno de monómero puede copolimerizarse con un comonómero. En otro aspecto, ejemplos del comonómero 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 cuatro nonenos normales, o los cinco decenos normales. En otro aspecto, el comonómero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno.

En un aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir el copolímero es generalmente de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 10 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona de reactor es de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 5 por ciento en peso del comonómero, y en aún otro aspecto, de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 4 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. Alternativamente, una cantidad suficiente para dar las concentraciones descritas en lo anterior en peso, en el copolímero producido puede utilizarse.

Mientras no se pretende unir por esta teoría, en el caso que las olefinas ramificadas, sustituida, o

145

funcionalizadas se usan como reactivos, se cree que el
obstáculo estérico puede impedirse y/o retardar el proceso
de polimerización. Además la o las porciones ramificadas
y/o cíclicas de la olefina se eliminan un poco del doble
5 enlace de carbono-carbono que no debe esperarse impida la
reacción en la forma que los mismos sustituyentes de
olefina situados más próximos al doble enlace de carbono-
carbono. En un aspecto, al menos un reactivo para la
composición catalizadoras de esta invención es etileno, las
10 polimerizaciones son cualesquier homopolimerizaciones o
copolimerizaciones con una olefina acíclico, cíclico,
terminal, interno, lineal, ramificado, sustituida, o no
sustituida diferente. Además, la composición catalizadora
de esta invención puede ser usados en polimerización de los
15 compuestos de diolefina, incluyendo pero no limitados a,
1,3- butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

Preparación de la Composición catalizadora.

En otro aspecto, esta invención abarca una
20 composición catalizadora y un método que comprende poner en
contacto por lo menos un primer metaloceno, por lo menos un
segundo metaloceno, por lo menos un activador y
opcionalmente por lo menos un co-catalizador, como se
describe en la presente. En un aspecto de esta invención,
25 por lo menos un primer metaloceno, por lo menos un segundo

metaloceno o una combinación de primer y segundo metaloceno puede precontactarse con cualquier otro componente catalizador, incluyendo, pero no limitado a, un monómero olefínico. En este aspecto, el monómero de olefina usado en cualesquier etapas de precontacto no es necesariamente el mismo monómero de olefina que se polimerizará. Las etapas de precontacto pueden incluir precontactar por lo menos un primer metaloceno, por lo menos un segundo metaloceno o una combinación de los mismos, opcionalmente con por lo menos un monómero olefínico, opcionalmente por lo menos un cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente por lo menos un activador tal como un activador-soporte de óxido sólido tratado durante un primer periodo de tiempo, antes de poner en contacto la mezcla precontactada con cualesquier componentes restantes de la composición catalizadora no empleados en la etapa de precontacto. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre un primer metaloceno, un segundo metaloceno, un monómero olefínico y un cocatalizador de organoaluminio típicamente puede variar del tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, y de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1 hora es típico. Los tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos también son típicos.

En este aspecto y ejemplo, una vez que la mezcla

147

precontactada o más de una mezcla precontactada se pone en contacto con los componentes restantes de la composición catalizadora, esta composición se denomina la mezcla poscontactada. Por ejemplo, una mezcla precontactada de
5 primer y segundo metalocenos, monómero de olefina y cocatalizador de organoaluminio puede constituir una mezcla precontactada, la cual subsecuentemente puede ponerse en contacto con un activador de óxido sólido, para formar una mezcla poscontactada. Típicamente, la mezcla poscontactada
10 puede dejarse permanecer en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de poscontacto, antes de iniciarse el proceso de polimerización. En un aspecto, los tiempos de poscontacto entre el activador-soporte de óxido sólido tratado y la mezcla precontactada típicamente varían
15 del tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, y de 0.1 a aproximadamente 1 hora es típico. Los tiempos de poscontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos también son típicos.

En otro aspecto de esta invención, cualquier
20 combinación de diversos componentes catalizadores puede ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras la reacción de polimerización está procediendo. De manera alternativa, cualesquier dos o más de estos componentes catalizadores pueden "precontactarse"
25 en un recipiente o tubo antes de su entrada en la zona de

reacción. Esta etapa de precontacto puede ser un proceso continuo, en el cual el producto precontactado se suministra continuamente al reactor, o puede ser un proceso gradual o por lotes en el cual un lote de producto precontactado puede agregarse para elaborar una composición catalizadora. Esta etapa de precontacto puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede variar de unos cuantos segundos a tanto como varios días, o por más tiempo. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar en forma típica de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. También en este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar en forma típica de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

De manera alternativa, el proceso de precontacto puede llevarse a cabo en etapas múltiples, en lugar de una sola etapa, en las cuales se preparan múltiples mezclas, cada una comprendiendo un conjunto diferente de componentes catalizadores. Por ejemplo, por lo menos dos componentes catalizadores pueden ponerse en contacto formando una primera mezcla, seguido por poner en contacto la primera mezcla con por lo menos otro componente catalizador formando una segunda mezcla, y así sucesivamente.

Múltiples etapas de precontacto pueden llevarse a cabo en un solo recipiente o en recipientes múltiples.

b67

Además, múltiples etapas de precontacto pueden llevarse a cabo en serie (en secuencia), en paralelo o una combinación de los mismos. Por ejemplo, una primera mezcla de dos componentes catalizadores puede formarse en un primer
5 recipiente, una segunda mezcla que comprende la primera mezcla más un componente catalizador adicional puede formarse en el primer recipiente o en un segundo recipiente, el cual típicamente se coloca corriente abajo del primer recipiente.

10 En otro aspecto, uno o más de los componentes catalizadores puede dividirse y usarse en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, parte de un componente catalizador puede suministrarse en un primer recipiente de precontacto para precontactarse con por lo
15 menos otro componente catalizador, mientras el resto de ese mismo componente catalizador puede suministrarse en un segundo recipiente de precontacto para precontactarse con por lo menos otro componente catalizador, o puede suministrarse directamente en el reactor o una combinación
20 de los mismos. El precontacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tales como tanques, tanques de mezcla agitada, diversos dispositivos de mezclado estático, un tubo, un matraz, un recipiente de cualquier tipo o cualquier combinación de los mismos.

25 En un aspecto, por ejemplo, una composición

OST

catalizadora de esta invención puede prepararse al poner en contacto 1-hexeno, triisobutilaluminio o tri-n-butilaluminio, y un primer metaloceno y un segundo metaloceno durante por lo menos aproximadamente 30 minutos, 5 seguido por poner contacto esta mezcla precontactada con un activador-soporte de alúmina sulfatada durante por lo menos aproximadamente 10 minutos hasta una hora para formar el catalizador activo.

La etapa de precontacto típicamente incrementa la 10 productividad del polímero en comparación con la misma composición catalizadora que se prepara sin esta etapa de precontacto. La composición catalizadora de actividad intensificada de esta invención puede usarse para la homopolimerización de un monómero de α -olefina tal como 15 etileno, o la copolimerización de una α -olefina y un comonómero. Sin embargo, ni una etapa de precontacto ni una etapa de poscontacto se requiere para esta invención.

La mezcla poscontactada puede calentarse a una temperatura y durante un plazo suficiente para permitir la 20 adsorción, impregnación o interacción de la mezcla precontactada y el activador-soporte de óxido sólido tratado, de tal manera que una porción de los componentes de la mezcla precontactada se inmovilice, adsorba o deposite sobre el mismo. Por ejemplo, la mezcla 25 poscontactada puede calentarse de entre aproximadamente -

17.77°C (0°F) a aproximadamente 65.55°C (150°F). Las temperaturas entre aproximadamente 4.44°C (40°F) a aproximadamente 35°C (95°F) son típicas si la mezcla se calienta del todo.

5 En un aspecto, la relación molar de la combinación de primer y segundo compuestos de metalloceno al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10,000. En otro aspecto, la relación molar de la combinación de primer y segundo
10 compuestos de metalloceno al compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000 y en otro aspecto, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación del primer y segundo compuestos combinados de metalloceno a la
15 cantidad total de compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla precontactada como la mezcla poscontactada combinada.

 Cuando se usa una etapa de precontacto, generalmente, la relación molar de monómero de olefina a
20 los primer y segundo compuestos combinados de metalloceno en la mezcla precontactada puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100,000:1, o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1,000:1.

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

152

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

En un aspecto adicional de esta invención, la relación de peso de la combinación de primer y segundo metallocenos a activador-soporte de óxido sólido tratado 10 puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,000,000. Todavía otro aspecto de esta invención es la relación de peso del primer y segundo metallocenos combinados a activador-soporte de óxido sólido tratado, la cual puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 15 1:100,000, y en otro aspecto, de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Un aspecto de esta invención es que no se requiere aluminóxano para formar la composición catalizadora descrita en la presente, una característica 20 que permite costos inferiores de producción de polímeros. Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención puede usar compuestos de organoaluminio tipo AlR_3 y un activador-soporte de óxido sólido tratado en ausencia de aluminóxanos. Adicionalmente, no se requieren compuestos 25 costosos de borato o $MgCl_2$ para formar la composición

25

catalizadora de esta invención, aunque aluminóxano, compuestos de borato, MgC_{12} o cualquier combinación de los mismos puede usarse opcionalmente en la composición catalizadora de esta invención. Además, en un aspecto, 5 pueden usarse cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes o cualquier combinación de los mismos como cocatalizadores con un primer metaloceno, un segundo metaloceno, un activador-soporte y un compuesto de organoaluminio. Sin 10 embargo, las composiciones catalizadoras de la presente invención son activas en ausencia sustancial de cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes o cualquier combinación de los mismos.

15 De esta manera, en un aspecto, esta invención proporciona un proceso para producir una composición catalizadora, que comprende poner en contacto por lo menos un primer metaloceno, por lo menos un segundo metaloceno y por lo menos un co-catalizador, en donde por lo menos un 20 primer metaloceno, por lo menos un segundo metaloceno, y por lo menos un co-catalizador se describen en la presente. En este aspecto, por lo menos un cocatalizador puede comprender por lo menos un compuesto de organoaluminio y por lo menos un activador-soporte, como se describe en la 25 presente.

EST

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para producir una composición catalizadora, que comprende

5 poner en contacto por lo menos un primer metaloceno, por lo menos un segundo metaloceno, opcionalmente, por lo menos una olefina y por lo menos un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo para formar una mezcla precontactada que comprende por lo menos un primer
10 metaloceno precontactado, por lo menos un segundo metaloceno precontactado, por lo menos un compuesto de organoaluminio precontactado y, opcionalmente, por lo menos una olefina precontactada; y

poner en contacto la mezcla precontactada con
15 por lo menos un activador-soporte y opcionalmente compuesto de organoaluminio adicional durante un segundo periodo de tiempo para formar una mezcla poscontactada que comprende por lo menos un primer metaloceno poscontactado, por lo menos un segundo
20 metaloceno poscontactado, por lo menos un compuesto de organoaluminio poscontactado, opcionalmente, por lo menos una olefina poscontactada y por lo menos un activador-soporte poscontactado.

En un aspecto, la actividad catalítica del
25 catalizador de esta invención típicamente es mayor de o

551

igual a aproximadamente 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado gP/(gCTSO·hr)). En otro aspecto, el catalizador de esta invención puede caracterizarse por una actividad de más de
5 o igual a aproximadamente 250 gP/(gCTSO·hr), y en otro aspecto, una actividad de más de o igual a aproximadamente 500 gP/(gCTSO·hr). Aún en otro aspecto, el catalizador de esta invención puede caracterizarse por una actividad de más de o igual a aproximadamente 1000 gP/(gCTSO·hr), y en
10 otro aspecto, una actividad de más de o igual a aproximadamente 2000 gP/(gCTSO·hr). Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización de suspensión, usando isobutano como el diluyente, y con una temperatura de polimerización de aproximadamente 75°C a aproximadamente
15 100 °C, y una concentración de etileno de aproximadamente 5 % molar a aproximadamente 20 % molar. En un aspecto, esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización de suspensión, usando isobutano como el diluyente, y con una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C, y
20 una presión de etileno de aproximadamente 39.7 kgf/cm² (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente indicación de ninguna escala en pared, recubrimiento u otras formas de contaminación al hacer estas mediciones.

Utilidad de la Composición catalizadora en Procesos de Polimerización.

Los catalizadores de la presente invención se pretenden para cualquier método de polimerización de olefinas conocido en la técnica, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden referirse como reactores de lotes, suspensión, fase de gas, solución, alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores en fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga intermitente o continua del producto. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la

157

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 fases en por lo menos dos reactores
5 separados de polimerización, interconectados por un dispositivo de transferencia haciendo posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones deseadas de polimerización en uno de los reactores pueden
10 ser diferentes a las condiciones de operación de los otros reactores. De manera alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores subsecuentes para una polimerización continuada. Los sistemas de reactores
15 múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitada a, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples de gas, una combinación de reactores de bucle y gas, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con los de bucle y/o gas. Los
20 reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender por lo menos un reactor de suspensión en bucle. Tales reactores se conocen en la técnica y pueden comprender bucles
25 verticales u horizontales. El monómero, diluyente,

050

catalizador y opcionalmente cualquier comonómero pueden suministrarse continuamente a un reactor de bucles donde se presenta la polimerización. Generalmente, 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 desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede descargarse para remover el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Diversas tecnologías pueden usarse para esta etapa de separación incluyendo pero no limitadas a, la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición térmica y reducción de presión; separación por acción ciclónica ya sea en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un proceso típico de polimerización de suspensión (también conocido como el proceso de forma de partícula), el cual se conoce bien en la técnica se describe, por ejemplo, en las Patentes Norteamericanas 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 se incorpora para referencia en su totalidad en la presente.

Diluyentes adecuados usados en la polimerización de suspensión se conocen bien en la técnica e incluyen,

159

pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, 5 ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden presentarse bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en las Patente 10 Norteamericana No. 5,455,314, la cual se incorpora para referencia en la presente en su totalidad.

De acuerdo todavía con otro aspecto de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor en fase de gas. Tales sistemas se 15 conocen en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede retirarse 20 del lecho fluidizado y reciclarse nuevamente en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede retirarse del reactor y puede agregarse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores en fase de gas pueden comprender un proceso para 25 polimerización en fase de gas de etapas múltiples de

olefinas, en el cual las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas independientes de polimerización en fase de gas mientras se suministra un polímero que contiene catalizador, formado en una primera
5 zona de polimerización, a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase de gas se describe en las Patentes Norteamericanas Nos. 5,352,749, 4588,790 y 5,436,304, cada una de las cuales se incorpora para referencia en su totalidad en la presente.

10 De acuerdo aún con otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, las cuales se conocen en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se agrega
15 monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalizadores pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra
20 zona del reactor. Las corrientes de gas pueden entremezclarse para la polimerización. El calor y presión pueden emplearse apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

De acuerdo todavía con otro aspecto de la
25 invención, el reactor de polimerización puede comprender un

reactor de polimerización en solución en donde el monómero se pone en contacto con la composición catalizadora por agitación adecuada u otro medio. Puede emplearse un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede llevarse en la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de temperatura y para mantener mezclas uniformes de polimerización a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores se conocen en la técnica.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención además pueden comprender cualquier combinación de por lo menos un sistema de suministro de materia prima, por lo menos un sistema de suministro para catalizador o componentes catalizadores y/o por lo menos un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas de reactores adecuados para la presente invención además pueden comprender sistemas para purificación de materia prima, almacenamiento y preparación de catalizadores,

extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos.

Las condiciones que se controlan para eficiencia de polimerización y para proporcionar propiedades de resinas incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactantes. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, peso molecular del polímero y distribución del peso molecular.

La temperatura adecuada de polimerización puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de energía Libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el reactor y tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle típicamente es menor a aproximadamente 71.34 kgf/cm² (1000 psig). La presión para polimerización en fase de gas usualmente es de aproximadamente 15.09 (200) a aproximadamente 36.187 kgf/cm² (500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave generalmente se ejecuta de aproximadamente

1,407.17 (20,000) a aproximadamente 5,274.057 kgf/cm² (75,000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que se presenta generalmente en temperaturas y presiones más altas. La
5 operación por arriba del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de diversos reactantes puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades
10 físicas y mecánicas. El producto propuesto de uso final que se formará por la resina y el método para formar ese producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas elásticas, flexionales, de impacto, fluencia, relajamiento por tensión
15 y dureza. Las propiedades físicas incluyen mediciones de densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, fusión de temperatura de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de grietas, ramificaciones
20 de cadena larga y reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donadores de electrones son importantes para producir estas propiedades de resinas. Se usa comonómero para controlar la densidad
25 del producto. Se usa hidrógeno para controlar el peso

167

molecular del producto. Pueden usarse co-catalizadores para alquilar, buscar venenos y controlar el peso molecular. Pueden usarse modificadores para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan la
5 estereoregularidad. Además, la concentración de venenos debe minimizarse dado que impactan en las reacciones y propiedades del producto.

El polímero o resina puede formarse en diversos artículos, incluyendo, pero no limitados a, botellas,
10 cilindros, juguetes, recipientes domésticos, utensilios, productos de película, cilindros, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Diversos procesos pueden usarse para formar estos artículos, incluyendo, pero no limitados a, moldeado por soplado, moldeado por
15 extrusión, moldeado rotacional, termomodelado, moldeado por vaciado y similares. Después de la polimerización, pueden agregarse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la elaboración y para las propiedades deseadas en el producto final. Los
20 aditivos incluyen de superficie tales como agentes de deslizamiento, antibloqueadores, espesantes; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; ayudantes de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales
25 tales como retardantes de flama, antiestáticos,

limpiadores, elementos de absorción, intensificadores de olor y agentes de degradación.

Polímeros de Etileno Preparados de Acuerdo con esta
5 **Invención.**

En un aspecto, los polímeros y copolímeros de etileno producidos usando la composición catalizadora de esta invención pueden caracterizarse por una distribución bimodal o multimodal del peso molecular, ejemplos de lo
10 cual se ilustran en las FIGURAS 2 y 3. Se observa que el componente de alto peso molecular se forma con el primero, o componente de *ansa*-metaloceno, mientras se observa que el componente de bajo peso molecular se forma con el segundo componente de metaloceno. En cuanto al componente de alto
15 peso molecular, se observan niveles inferiores a los esperados de ramificaciones de cadena larga (LCB), típicamente, en comparación con polímeros producidos usando *ansa*-metalocenos sin una porción que contiene olefina enlazada a un ligando tipo ciclopentadienilo, incluso
20 cuando el metaloceno comparativo comprende por lo menos un grupo arilo enlazado al átomo de puente del ligando de puente. En un aspecto adicional, el polímero de alto peso molecular se caracteriza típicamente por pesos más altos moleculares de los que se observan usualmente cuando se usa
25 un compuesto de *ansa*-metaloceno fuertemente puenteado sin

por lo menos un grupo arilo enlazado al átomo de puente del ligando de puente, incluso cuando el metalloceno comparativo comprende una porción que contiene olefina enlazada a un ligando tipo ciclopentadienilo.

5 La FIGURA 2 proporciona cromatogramas de permeación en gel (GPCs) de comparación para homopolímeros y copolímeros de etileno de los Ejemplos 1-6 (E1-E6), preparados como se proporciona en la Tabla 1, y la FIGURA 3 proporciona cromatogramas de permeación en gel (GPCs) de
10 comparación para copolímeros de etileno preparados de acuerdo con los Ejemplos 7- 13 (E7-E13), preparados como se proporciona en la Tabla 2. La distribución bimodal del peso molecular como es evidente en estos cromatogramas es útil para aplicaciones de tuberías y películas. Como se ilustra
15 por estas FIGURAS, se observa que las resinas producidas por los catalizadores inventivos tienen distribuciones amplias de pesos moleculares. Otra indicación de esta distribución del peso molecular es los grandes valores de M_w/M_n , como se proporcionan en las Tablas 1 y 2. Los
20 componentes de bajo peso molecular, como se observa en el pico de GPC de bajo peso molecular de las FIGURAS 2 y 3, son suficientemente bajos en el peso molecular para proporcionar buen flujo de fusión sin la presencia de colas de peso molecular muy bajo, una característica que puede
25 contribuir al ahumado durante el procesamiento. Además, los

297

componentes de alto peso molecular, indicados por M_w y M_z de las Tablas 1 y 2, son suficientes para proporcionar alta fortaleza física a los productos finales.

5 Definiciones.

Con el fin de definir más claramente los términos usados en la presente, se proporcionan las siguientes definiciones. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente para referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionado en la presente, controla la definición o uso proporcionado en la presente.

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

El término "cocatalizador" se usa generalmente en la presente para referirse a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalizadora, pero también se refiere a los componentes opcionales de la composición catalizadora incluyendo, pero no limitados a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organoborato o compuestos

iónicos ionizantes, como se describe en la presente. En un aspecto, los cocatalizadores pueden ser compuestos de organoaluminio de la fórmula $\text{Al}(\text{X}^{13})_n(\text{X}^{14})_{3-n}$, en donde (X^{13}) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^{14}) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales teniendo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusivo. El término cocatalizador puede usarse independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual el compuesto puede operar.

El término mezcla "precontactada" se usa en la presente para describir una primera mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una mezcla "poscontactada" o segunda de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de por lo menos un metaloceno, opcionalmente por lo menos un monómero de olefina y por lo menos un compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el activador-soporte y opcionalmente el compuesto de organoaluminio adicional. De esta manera, "precontactado" describe componentes que se usan para ponerse en contacto

entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla poscontactada. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla precontactada y
5 ese componente después de que la mezcla se ha preparado. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible para el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se pone en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina opcional, haber reaccionado para formar por lo
10 menos un compuesto químico, formulación o estructura diferente al compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, se describe que el compuesto o componente de organoaluminio precontactado comprende un compuesto de organoaluminio que
15 se usó para preparar la mezcla precontactada.

De manera similar, el término mezcla "poscontactada" se usa en la presente para describir una segunda mezcla de componentes catalizadores que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un
20 constituyente del cual es la mezcla "precontactada" o primera de componentes catalizadores que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "poscontactada" se usa en la presente para describir la mezcla de metaloceno, monómero de
25 olefina, compuesto de organoaluminio y activador-soporte,

formados a partir de poner en contacto la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con los cualesquier componentes adicionales agregados para conformar la mezcla poscontactada. Generalmente, el
5 componente adicional agregado para conformar la mezcla poscontactada es el activador de óxido sólido, y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio, el mismo o diferente al compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla precontactada, como se describe en
10 la presente. Por consiguiente, esta invención también puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla poscontactada y ese componente después de que la mezcla se ha preparado.

El término *ansa-metaloceno fuertemente puenteado*
15 describe un compuesto de metaloceno en el cual los dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula se enlazan por una porción de puente, en donde el enlace más corto entre los dos ligandos tipo η^5 -cicloalcadienilo comprende un átomo. De esta manera, la longitud del puente o la
20 cadena entre los dos ligandos tipo ciclopentadienilo es un átomo único, aunque este átomo de puente se sustituye. De esta manera, los metalocenos de esta invención son compuestos puenteados tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo), en donde las porciones η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos
25 ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y

T
L
T

similares, incluyendo análogos sustituidos y análogos parcialmente saturados de los mismos. Posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención incluye ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado y similares. En algunos contextos, el metalloceno se refiere simplemente como el "catalizador", mucho en la misma forma en que el término "cocatalizador" se usa en la presente para referirse al compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición catalizadora," "mezcla catalizadora," y similares no dependen del producto real de la reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador de aluminio, ansa-metalloceno, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada o el activador de óxido sólido después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos composición catalizadora, mezcla catalizadora y similares incluyen tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

El término "hidrocarbilo" se usa para especificar

un grupo 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
5 derivados sustituidos de heteroátomos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales de los mismos. A menos que se especifique de otra manera, los grupos hidrocarbilo de esta invención comprenden de manera típica hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los
10 grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono.

El término grupo "hidrocarbiloóxido" se usa genéricamente para referirse colectivamente a grupos
15 alcóxido y arilóxido. A menos que se especifique de otra manera, los grupos hidrocarbiloóxido de esta invención comprenden de manera típica hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbiloóxido pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de
20 carbono o hasta 6 átomos de carbono.

El término grupo "hidrocarbiloamino" se usa genéricamente para referirse colectivamente a grupos
alquilamino (NHR), arilamino (NHR), dialquilamino (NR₂) y diarilamino (NAr₂). A menos que se especifique de otra
25 manera, los grupos hidrocarbiloamino de esta invención

comprenden de manera típica 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.

5 El término "alqueno" se usa ampliamente para especificar un grupo hidrocarbilo que comprende una porción alqueno, independientemente de la regioquímica particular de la porción alqueno y abarcando todos los isómeros estereoquímicos. De esta manera, por ejemplo, el término
10 alqueno tiene la intención de incluir cualquier grupo alquilo sustituido con $\text{CH}=\text{CH}_2$ o sustituido con $\text{CH}=\text{CMe}_2$, independientemente de donde se presenta la sustitución dentro del grupo alquilo. Términos tales como grupo hidrocarbilo que contiene olefina o grupo pendiente que
15 contiene olefina se usan típicamente de manera intercambiable con grupo alqueno, nuevamente ilustrando que estos términos no pretenden unirse por la ubicación particular del enlace doble $\text{C}=\text{C}$ dentro del grupo. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alqueno de
20 esta invención comprenden de manera típica hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos alqueno pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono o hasta 6 átomos de carbono.

Los términos activador-soporte de óxido sólido,
25 activador-soporte ácido, activador-soporte, óxido sólido

421

tratado, activador-soporte de óxido sólido tratado, compuesto de óxido sólido tratado y similares se usan en la presente para indicar a óxido inorgánico tratado, sólido, de porosidad relativamente alta, el cual exhibe 5 comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted, el cual se ha tratado con un componente para retiro de electrones, típicamente un anión, y el cual se calcina. El componente para retiro de electrones típicamente es un compuesto de fuente de aniones para retiro de electrones. De esta 10 manera, el compuesto de óxido sólido tratado comprende el producto de contacto calcinado de por lo menos un compuesto de óxido sólido con por lo menos un compuesto de fuente de aniones para retiro de electrones. Típicamente, el activador-soporte o "compuesto de óxido sólido tratado" 15 comprende por lo menos un compuesto de óxido sólido ácido ionizante. Los términos soporte o activador-soporte no se usan para implicar que estos componentes son inertes, y este componente no debe interpretarse como un componente inerte de la composición catalizadora.

20 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 componente de metalloceno; y 2) un componente que proporciona un ligando que puede activarse tal como un 25 ligando alquilo o hidruro para el metalloceno, cuando el

SLT

compuesto de metalloceno no comprende ya tal ligando; en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se usa independientemente de si un activador ioniza el metalloceno, sustrae un ligando aniónico para formar un par
5 de iones, debilita un enlace metal-ligando en el metalloceno, simplemente coordina a un ligando aniónico o cualquier otro mecanismo. Como se describe en la presente, el producto de contacto comprende por lo menos un activador, el cual puede seleccionarse independientemente
10 de: i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión para retiro de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte intercambiable en iones o cualquier combinación de los mismos; ii) un compuesto de organoaluminóxano; iii) un compuesto de organoboro o uno de
15 organoborato; o iv) cualquier combinación de estos componentes.

El término "arcilla" se usa en la presente para referirse a ese componente de la composición catalizadora, una porción sustancial de la cual constituye un mineral de
20 arcilla o una mezcla de minerales de arcilla que se han pretratado ya sea al intercambiar cationes, pilarizar o simplemente humedecer, que pueden usarse como un activador-soporte en la composición catalizadora descrita en la presente. El compuesto de metal de transición y
25 cocatalizador de organometal se hacen reaccionar con el

activador-soporte de arcilla para formar el catalizador activo. Mientras no se pretenda limitarse por la siguiente afirmación, el componente de arcilla de la composición catalizadora de esta invención probablemente funcione como
5 un activador-soporte para el compuesto de metal de transición, así como un cocatalizador desde el punto de vista que es un contacto íntimo físico químico con el componente de metal de transición.

Como se usa en la presente, el término colectivo
10 "mineral de arcilla" se usa en la presente para describir el gran grupo de minerales de arcilla tipo lámina finamente-cristalinos, que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de textura fina, rocas sedimentarias y similares. Los minerales de arcilla son una clase de
15 minerales hidratados de silicato y aluminosilicato con estructuras tipo lámina y áreas de superficie muy altas. Este término también se usa para describir silicatos hidratados de magnesio con una estructura de filosilicato. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen a los grupos
20 de arcillas de caolinita, montmorilonita o illita. De esta manera, el término "mineral de arcilla" no se usa en la presente para referirse al suelo de textura fina que consiste de partículas minerales, no necesariamente minerales de arcilla, que son menores a aproximadamente
25 0.002 mm de tamaño.

El término "arcilla pilarizada" se usa en la presente para referirse a un componente de la composición catalizadora que comprende minerales de arcilla, típicamente del grupo de esmectita y otros filosilicatos
5 además de sepiolitas y paligorskitas, que se han intercambiado en iones con grandes cationes de complejos de metales altamente cargados, típicamente polinucleares. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin los cuales pueden tener cargas tal como 7+,
10 diversos polioxometalatos y otros iones grandes. De esta manera, el término pilarización se refiere a una simple reacción de intercambio en la cual los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con grandes iones altamente cargados, tales como iones Keggin.
15 Estos cationes poliméricos entonces se inmovilizan dentro de las intercapas 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. Ejemplos de pilarización y arcillas pilarizadas se
20 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 Norteamericana No. 4,452,910; Patente Norteamericana No. 5,376,611; y Patente
25 Norteamericana No. 4,060,480; cada uno de los cuales se

incorpora en la presente en su totalidad.

Aunque cualesquier métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en la presente pueden usarse 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 pueden usarse en relación con la invención actualmente descrita. Las publicaciones discutidas en lo anterior y a lo largo del texto se proporcionan solamente por su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente debe interpretarse como una admisión de que los inventores no tienen derecho a antedatar tal descripción en virtud de la invención anterior.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, estereoisómeros y similares, que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos ya sea en formas

enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo requiera el contexto.

La presente invención además se ilustra por los siguientes ejemplos, los cuales no deben interpretarse de ninguna manera como que imponen limitaciones con el alcance
5 de la misma. Por el contrario, debe entenderse claramente que puede tenerse recurso a algunos otros aspectos, modalidades, modificaciones y equivalentes de la misma los cuales, después de leer la descripción en la presente,
10 pueden sugerir por sí mismos a alguien con experiencia ordinaria en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique de otra manera, las síntesis y preparaciones
15 descritas en la presente se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte tales como nitrógeno y/o argón. Los solventes se adquirieron de fuentes comerciales y típicamente se secaron sobre alúmina activada antes de su
20 uso. A menos que se especifique de otra manera, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.

Los procedimientos generales de prueba, caracterización y procedimientos sintéticos se proporcionan en la presente. Los métodos sintéticos para preparar los
25 metallocenos, óxidos sólidos tratados y otros reactivos de

esta invención también se proporcionan en la presente .

Procedimientos Generales de Prueba.

El índice de fundido (MI, g/10 min) se determinó
5 conforme a ASTM D 1238 condición F a 190°C con un peso de
2,160 gramos.

El índice de fundido de carga alta (HLMI, g/10
min) se determinó conforme a ASTM D 1238 condición E a
190°C con un peso de 21,600 gramos.

10 La densidad del polímero se determinó en gramos
por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por
compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora y
acondicionada durante aproximadamente 40 horas a
temperatura ambiente conforme a ASTM D 1505 y ASTM D 1928,
15 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
refractivo diferencial y tres columnas de 7.5 mm x 300 mm
20 20 um Mixed A-LS (Polymer Labs) que funcionan a 145 °C. La
tasa 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 soluciones de
polímero generalmente se mantuvo en el intervalo de 1.0-1.5
25 mg/mL, dependiendo de los pesos moleculares. La preparación

de muestras se condujo a 150 °C durante 4 h con agitación ocasional y suave antes de que las soluciones se transfirieran a viales de muestra para su inyección. Con el fin de minimizar el pico desbalanceado de solvente, el solvente con la misma composición que la fase móvil se usó para la preparación de soluciones. El método de calibración integral se empleó para deducir los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular usando un polietileno lineal amplio de Chevron Phillips Chemicals Company, Marlex BHB5003, como el estándar amplio. La tabla integral del estándar amplio se pre-determinó en un experimento separado con SEC-MALS.

Preparación de un Activador-Soporte de Alúmina Sulfatada.

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

Una alúmina comercial vendida como W.R. Grace Alumina A se sulfató por impregnación con una solución acuosa que contiene aproximadamente 15-20% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o H_2SO_4 . Esta alúmina sulfatada se calcinó a 550 °C en aire (240 °C/h tasa de rampa), con un periodo de reposo de 3 h a esta temperatura. Posteriormente, la alúmina se recolectó y

almacenó bajo nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

Preparaciones de Metaloceno.

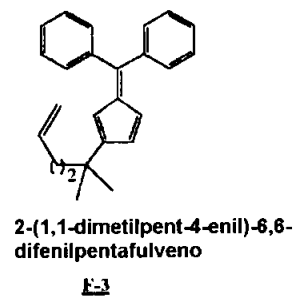
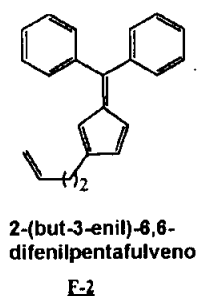
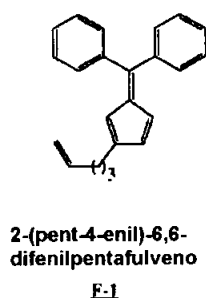
5 Todas las manipulaciones que implican reactivos sensibles al aire y materiales se realizaron bajo nitrógeno al usar técnicas estándar de línea Schlenk o caja seca. A menos que especificado de otra manera, los reactivos se obtuvieron típicamente de Aldrich Chemical Company y se
10 usaron tal como se recibieron. 2,7-Di-ter-butilfluoreno se adquirió de fuentes comerciales incluyendo Degussa y Aldrich Chemical Company y el reactivo de Grignard CpMgCl (1M en THF) se adquirió de Boulder Scientific Company, y el cloruro de hafnio(IV) se adquirió de Strem. El solvente THF
15 se destiló a partir de potasio, mientras el dietiléter anhidro, cloruro de metileno, pentano y tolueno (Fisher Scientific Company) se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los solventes se desgasificaron y almacenaron bajo nitrógeno. El cloruro de zirconio(IV) (99.5%) y n-butilitio
20 se adquirieron de Aldrich Chemical Company y se usaron tal como se recibieron. Dicloruro de bis(η^5 -indenyl)zirconio (**M-B**) y dicloruro de bis(η^5 -n-butilciclopentadienil]zirconio (**M-D**) se adquirieron de fuentes comerciales tales como, por ejemplo, Strem
25 Chemicals, Boulder Scientific y Crompton. Los productos de

307

reacción se analizaron por espectroscopía ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , referenciada contra el pico de protón residual a 7.24 ppm para CHCl_3 , o TMS a 0 ppm) o ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , referenciado contra la línea central de CDCl_3 a 77.00 ppm).

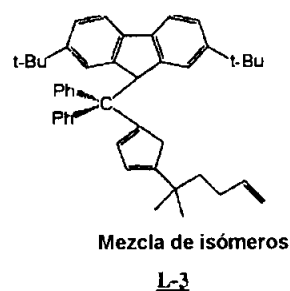
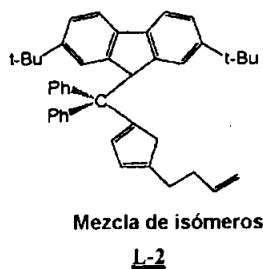
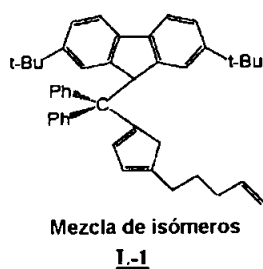
Los siguientes fulvenos, **F-1** hasta **F-3**, se prepararon como se describe en la presente y se usaron para preparar los ligandos **L-1** hasta **L-3** como se proporciona en la presente.

10



Los siguientes ligandos **L-1** hasta **L-3** se prepararon como se describe en la presente.

15



20

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

A 5-bromo-1-penteno (100 g de 95 % en peso, 0.637 mol) se agregó cloruro de ciclopentadienilmagnesio (700 mL de solución 1 M en THF, 0.7 mol) a 0 °C en una hora.

Después de agitar durante 30 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, la reacción se extinguió 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 remoción del solvente bajo vacío a temperatura ambiente dio un líquido amarillo-café (98 g, pent-4-enilciclopentadieno sin purificar). Al pent-4-enilciclopentadieno sin purificar (89 g) disuelto en THF (500 mL) se agregó n-BuLi (60 mL de 10 M en hexanos, 0.6 mol) a -78 °C. La mezcla se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución de aniones se agregó a benzofenona (110 g, 0.604 mol) disuelta en THF (500 mL) a 0 °C en 25 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se extinguió con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La remoción del solvente bajo vacío a 40 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recolectó al lavar el gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl en heptano. La remoción del solvente dio el producto deseado (145 g, 84% de rendimiento con base en 5-bromo-1-penteno) como un aceite viscoso rojo oscuro. ¹H NMR (300

MHz, CDCl_3) 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); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 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.

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

A 2,7-di-ter-butilfluoreno (125.1 g, 0.45 mol) disuelto en Et_2O (700 mL) se agregó n-BuLi (47 mL de 10 M en hexanos, 0.47 mol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución de aniones se agregó a 2-(pen-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno (**F-1**) (145 g, 0.487 mol) disuelto en Et_2O (300 mL) a -78 °C en 10 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se extinguió con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con Et_2O . La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La remoción del solvente bajo vacío dio un sólido café pálido. El sólido se lavó con heptano y se secó bajo vacío. Una mezcla de isómeros para el producto deseado

(191.7 g, 74% de rendimiento) se obtuvo como un sólido blanco.

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

5 A 4-bromo-1-buteno (100 g de 97 % en peso, 0.719 mol) se agregó cloruro de ciclopentadienilmagnesio (800 mL de solución 1 M en THF, 0.8 mol) a 0 °C en 50 minutos. Después de agitar durante 15 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar
10 durante la noche, la reacción se extinguió 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 remoción del solvente bajo vacío a temperatura ambiente dio un líquido café (94.2 g, but-3-
15 enilciclopentadieno sin purificar). Al but-3-enilciclopentadieno sin purificar (94.2 g) disuelto en THF (500 mL) se agregó n-BuLi (70 mL de 10 M en hexanos, 0.7 mol a -78 °C. La mezcla se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución de
20 aniones se agregó a benzofenona (133.8 g, 0.735 mol) disuelta en THF (400 mL) a 0 °C en 35 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se extinguió con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con pentano. La
25 capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de

sodio anhidro. La remoción del solvente bajo vacío a 40 °C dio un aceite viscoso rojo oscuro. El aceite se disolvió en heptano y se filtró a través de gel de sílice. El producto se recolectó al lavar el gel de sílice con 5-10% de CH₂Cl en heptano. La remoción del solvente dio el producto deseado (152g, 74.4% de rendimiento con base en 4-bromo-1-butenos) como un aceite viscoso rojo oscuro. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.29-7.41 (m, 10H), 6.50-6.53 (dd, J = 5.2 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.29-6.31 (dd, J = 5.2 Hz, 1.4 Hz, 1H), 6.02-6.05 (m, 1H), 5.82-5.98 (m, 1H), 4.94- 5.16 (m, 2H), 2.53-2.60 (m, 2H), 2.33-2.43 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 148.59, 147.67, 143.18, 140.86, 140.78, 137.85, 133.48, 131.38, 131.36, 127.85, 127.82, 127.18, 127.13, 124.75, 118.35, 114.29, 33.36, 30.20.

15

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

A 2,7-di-ter-butilfluoreno (91.7 g, 0.33 mol) disuelto en Et₂O (500 mL) se agregó n-BuLi (35 mL de 10 M en hexanos, 0.35 mol) a 0 °C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La solución de aniones se agregó a 2-(but-3-enil)-6,6-difenilpentafulveno (compuesto F-2) (104 g, 0.366 mol) disuelto en Et₂O (200 mL) a 0 °C en 35 minutos. Después de agitar durante 30 minutos adicionales a 0 °C, la mezcla se

OOT

calentó a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se extinguió con una mezcla de hielo y solución acuosa de HCl al 10%. La mezcla se extrajo con CH₂Cl₂. La capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La remoción del solvente bajo vacío dio un sólido café pálido. El sólido se lavó con heptano y se secó bajo vacío. Una mezcla de isómeros para el producto deseado (142 g, 76.5% de rendimiento) se obtuvo como un sólido blanco.

10

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 metilitio (75 mL de 1.6 M en éter, 120 mmol) mientras se enfriaba en hielo seco. Después de agitar durante 20 horas y calentar a temperatura ambiente, la solución amarilla se agregó gradualmente a una solución de benzofenona (21.87 g, 120 mmol) in THF (50 mL) mientras se enfriaba en hielo. Un color rojo se formó inmediatamente y, después de 4 horas, el análisis de una alícuota mostró que la reacción fue casi completa. Después de una hora adicional, la mezcla se enfrió mientras se agregó una solución de ácido clorhídrico

25

687

concentrado (20 mL) en agua (200 mL). Después de la adición de pentano (150 mL), la capa orgánica se lavó con agua y se secó sobre sulfato de sodio. El solvente se removió bajo vacío y el líquido rojo se enfrió a -15 °C durante la
5 noche. El producto cristalino rojo se lavó con metanol frío y se secó bajo vacío hasta un sólido rojo (32.8 g, 84% de rendimiento). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.22-7.40 (m, 10H), 6.56-6.58 (dd, *J* = 5.1 Hz, 1.8 Hz, 1H), 6.24-6.26 (dd, *J* = 5.1 Hz, 1.8 Hz, 1H), 5.91-5.93 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 5.70-
10 5.85 (m, 1H), 4.84- 5.00 (m, 2H), 1.88-2.00 (m, 2H), 1.52-1.60 (m, 2H), 1.17 (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.16, 148.39, 143.20, 140.96, 140.92, 138.98, 131.61, 131.43, 131.39, 127.81, 127.77, 127.24, 127.14, 124.88, 116.30, 113.45, 41.96, 35.86, 29.90, 27.90.

15

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

Una solución de 2,7-di-ter-butilfluoreno (27.8 g, 100 mmol) en Et₂O (200 mL) se enfrió en hielo seco y n-BuLi
20 (68 mL de 1.6 M en hexanos, 0109 mmol) se agregó por goteo. La suspensión se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 24 horas. La solución oscura se enfrió en hielo seco y una solución de 2-(1,1-dimetilpent-4-enil)-6,6-difenilpentafulveno (compuesto **F-3**) (32.8 g, 54.3 mmol) en
25 Et₂O (100 mL) se agregó entonces rápidamente. La mezcla se

067

calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 20 horas. Después enfriar 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 capa orgánica se separó y lavó con agua. Después de secar sobre sulfato de sodio y filtrar, el solvente se removi6 bajo vacío dejando un sólido vidrioso. El sólido se calentó con metanol (100 mL) y la solución de metanol caliente se decantó. Este proceso se realizó de nuevo cuatro veces. El sólido se disolvió entonces en pentano caliente, el cual se removi6 luego bajo vacío mientras se calentaba. El sólido se rompió, se secó bajo vacío y entonces se calentó con etanol (70 mL). Después de enfriar, el sólido se filtró y secó. Una mezcla de isómeros para el producto deseado (18.1 g, 30% de rendimiento) se obtuvo como un sólido blanco.

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

A 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-ter-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto L-1) (45.3 g, 78.6 mmol) disuelto 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 agitó durante la noche y entonces se agregó mediante cánula

a HfCl_4 (26.8 g, 83.6 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (450 mL) y Et_2O (30 mL) a 0 °C en 30 minutos. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante dos días. La suspensión se concentró y centrifugó. El líquido se decantó. El sólido restante se lavó una segunda vez con pentano (100 mL), entonces se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad bajo vacío para dar un sólido amarillo (46.4 g, 71.7%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.88-7.98 (m, 3H), 7.78-7.88 (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, 2H), 1.46-1.60 (m, 2H), 0.98 (s, 18H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 149.41, 149.21, 144.47, 144.24, 137.71, 132.69, 129.08, 128.83, 128.45, 128.39, 128.22, 126.50, 126.46, 126.13, 125.97, 123.70, 123.46, 123.40, 123.34, 119.89, 119.66, 119.01, 118.86, 118.82, 118.53, 114.75, 114.39, 111.11, 100.92, 100.69, 76.88, 57.88, 35.29, 35.27, 33.75, 31.04, 31.02, 29.48, 29.31.

Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden $\{\eta^5$ -[3-(but-3-enil)ciclopentadien-1-iliden]}\mathbf{[}\eta^5-(2,7-di-ter-butylfluoren-9-iliden)]hafnio (M-2).

A 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-
ter-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 2.5 M en hexanos, 13 mmol) a 0 °C. La
5 mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante
la noche y entonces se agregó mediante cánula a HfCl₄ (2.1
g, 6.5 mmol) suspendido en una mezcla de pentano (30 mL) y
Et₂O (5 mL) a 0 °C en 10 minutos. La mezcla se calentó a
temperatura ambiente y se agitó durante dos días. La
10 suspensión se concentró y centrifugó. El líquido se
decantó. El sólido restante se lavó una segunda vez con
pentano (80 mL), entonces se extrajo con cloruro de
metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad
bajo vacío para dar un sólido amarillo (3.1 g, 67.4% de
15 rendimiento). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.87-7.98 (m, 3H),
7.79-7.86 (m, 3H), 7.43-7.49 (m, 2H), 7.30-7.38 (dt, J =
7.5 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.14-7.29 (m, 4H), 6.24-6.27 (d, J =
0.6 Hz, 1H), 6.20-6.24 (d, J = 0.6 Hz, 1H), 5.87-5.92 (t, J
= 2.7 Hz, 1H), 5.62-5.77 (m, 1H), 5.42-5.47 (t, J = 2.7 Hz,
20 1H), 5.18-5.23 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 4.85-4.98 (m, 2H),
2.35-2.55 (m, 2H), 2.13-2.22 (m, 2H), 0.96 (s, 18H); ¹³C
NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.52, 149.33, 144.51, 144.30,
137.33, 132.16, 129.13, 128.89, 128.51, 128.45, 128.30,
128.26, 126.58, 126.53, 126.24, 126.06, 123.77, 123.54,
25 123.42, 123.36, 119.97, 119.75, 119.08, 118.90, 118.58,

193

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{ η^5 -[3-(pent-4-
5 enil)ciclopentadien-1-iliden]}[η^5 -(2,7-di-ter-butilfluoren-
9-iliden)]zirconio (M-3).

A 1-(3-(pent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-
ter-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto L-1) (34.7
g, 60.2 mmol) disuelto en Et₂O (300 mL) se agregó
10 lentamente n-BuLi (52 mL de 2.5 M en hexanos, 130 mmol) a 0
°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó
durante la noche y entonces se agregó mediante cánula a
ZrCl₄ (14.7 g, 63.1 mmol) suspendido en una mezcla de
pentano (250 mL) y Et₂O (20 mL) a 0 °C en 30 minutos. La
15 mezcla se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante
un día y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en
pentano (200mL) y se centrifugó. El sobrenadante se
descartó. El sólido restante se lavó una segunda vez con
pentano (50 mL), entonces se extrajo con cloruro de
20 metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad
bajo vacío para dar un sólido rojo (33.5 g, 75.6%). ¹H NMR
(300 MHz, CDCl₃) δ 7.94-7.99 (m, 2H)], 7.89-7.94 (m, 1H),
7.77-7.87 (m, 3H), 7.47-7.53 (m, 2H), 7.32-7.39 (dt, J =
7.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.15-7.29 (m, 4H), 6.23 (amplio s,
25 1H), 6.19 (amplio s, 1H), 5.94-5.98 (t, J = 2.7 Hz, 1H),

194

5.62-5.76 (m, 1H), 5.50-5.54 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 5.24-5.29 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 4.82-4.96 (m, 2H), 2.23-2.43 (m, 2H), 1.97-2.05 (m, 2H), 1.48-1.61 (m, 2H), 0.97 (s, 18H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 149.85, 149.65, 144.27, 144.03, 137.79, 134.18, 129.11, 128.85, 128.51, 128.46, 128.34, 126.59, 126.55, 126.18, 126.03, 124.04, 123.79, 123.54, 123.47, 121.09, 120.89, 120.32, 120.06, 119.46, 119.26, 115.61, 114.44, 108.51, 103.36, 103.29, 76.69, 58.13, 35.39, 35.37, 33.78, 31.06, 31.03, 29.61, 29.33.

10

Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden $\{\eta^5$ -[3-(but-3-enil)ciclopentadien-1-iliden] $\}[\eta^5$ -(2,7-di-ter-butilfluoren-9-iliden)]zirconio (M-4).

A 1-(3-(but-3-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-ter-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (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 entonces se agregó mediante 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 durante un día y se evacuó a sequedad. El residuo se agitó en pentano (300mL) y se centrifugó. El sobrenadante se descartó. El solido restante se lavó una segunda vez con

pentano (100 mL), entonces se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad bajo vacío para dar un sólido rojo (38.1 g, 73.3% de rendimiento). ^1H NMR (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, 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 NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 149.85, 149.65, 144.23, 144.01, 137.27, 133.51, 129.08, 128.84, 128.50, 128.45, 128.33, 128.30, 126.58, 126.54, 126.18, 126.01, 124.04, 123.81, 123.55, 123.48, 121.08, 120.89, 120.31, 120.03, 119.43, 119.24, 115.71, 114.86, 108.44, 103.37, 103.18, 76.66, 58.10, 35.38, 35.36, 33.98, 31.05, 31.02, 29.46.

Síntesis de dicloruro de difenilmetiliden $\{\eta^5$ -[3-(1,1-dimetilpent-4-enil)ciclo-pentadien-1-iliden] $\}$ $[\eta^5$ -(2,7-di-ter-butilfluoren-9-iliden)]zirconio (M-5).

Una suspensión de 1-(3-(1,1-dimetilpent-4-enil)ciclopentadienil)-1-(2,7-di-ter-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano (compuesto L-3) (10.8 g, 17.9 mmol) en Et_2O (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 durante 48 horas a temperatura ambiente. La mezcla se agregó a ZrCl_4 (4.37 g, 18.8 mmol) suspendido en pentano (50 mL) mientras se enfriaba en hielo. La suspensión se agitó durante 65 horas a temperatura ambiente. La suspensión se concentró hasta que espesó y se agregó pentano (70 mL). La suspensión se agitó durante la noche y el líquido se decantó. El sólido se lavó una segunda vez con pentano y entonces se extrajo con cloruro de metileno y se centrifugó. La solución se llevó a sequedad bajo vacío para dar un sólido rojo (11.65 g, 85.2% de rendimiento). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 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 NMR (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, 118.88, 114.16, 113.84, 108.10, 104.30, 100.60, 77.19, 57.65, 46.43, 36.32, 35.38, 35.36, 31.06, 31.03, 29.47, 26.99, 24.19.

Síntesis de dicloruro de bis[(η^5 -1-(3-fenilpropil)indenil)]zirconio (M-A).

Este metalloceno se preparó de acuerdo con el método preparativo general para metallocenos bis(indenil) sustituidos reportado en: Alt, H G., et.al. *J Organomet. Chem.* **2000**, 599, 275; y Alt, H G., et.al. *J Organomet. Chem.* **2001**, 621, 304. Los métodos preparativos generales para formar metallocenos bis(indenil) sustituidos se reportan en una serie de referencias.

10

Síntesis de bis(η^5 -indenil)zirconiobencilo (M-C).

Este metalloceno se preparó de acuerdo con el método preparativo general para formar metallocenos hidrocarbilo-sustituidos por reacciones de sustitución, tales como cloruros de metalloceno de alquilación, como se reporta en: Resconi, L., et. al. *J Organomet. Chem.* **2003**, 683, 2; Basset, J.-M., et. al. *J Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3520; Marks, T. J. *Ace. Chem. Res.*, **1992**, 25, 57; y Marks, T. J. *Organometallics*, **2002**, 21, 1788. Los métodos preparativos generales para formar metallocenos hidrocarbilo-sustituidos se reportan en una serie de referencias.

20

Síntesis de dicloruro de { η^5 -[1-(prop-2-enil)indenil]}[η^5 -(n-butilciclopentadienil)]-zirconio (M-E).

Un matraz de 500 mL Schlenk se cargó con (n-

25

$\text{BuC}_5\text{H}_4\text{)ZrCl}_3$ (20.0 g, 62.7 mmol; preparado por la reacción de $(n\text{-BuC}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_3$ y ZrCl_4 en tolueno en reflujo) y aproximadamente 400 mL de dietiléter. La suspensión resultante se enfrió a 0°C , después de cuyo tiempo se
 5 agregó $\text{Li}(1\text{-alilindeno})$ (10.7 g, 66.0 mmol) mediante cánula como una solución etérea. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiental y el solvente se removió *in vacuo*. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para remover el LiCl . La remoción
 10 del solvente *in vacuo* produjo un sólido amarillo-café el cual se disolvió en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió a -35°C durante un par de horas. La suspensión resultante se filtró, y el precipitado se secó bajo presión reducida (0.1 mm, 1 h) para rendir el producto como un
 15 sólido amarillo (17.0g, 62%). ^1H NMR (CDCl_3 , δ) 0.87 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, CH_3), 1.50-1.22 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.58-2.42 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3.77-3.62 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.10- 5.02 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.78-5.76 (m, 1, C_5H_4), 5.87-5.83 (m, 2, C_5H_4), 5.99-5.91 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6.04-6.00 (m, 1, C_5H_4), 6.39-6.37
 20 (m, 1, C_9H_6), 6.63 (d, $J = 3.0\text{Hz}$, 1, C_9H_6), 7.28-7.18 (m, 2, C_9H_6), 7.60-7.56 (m, 2, C_9H_6).

EJEMPLOS 1-6

Ejecuciones Catalíticas en Escala de Mesa que Varían el
 25 *Metaloceno, Activador-Soporte y Condiciones.*

667

Los Ejemplos 1-6 en la Tabla 1 ilustran los datos de ejecución de polimerización y datos de caracterización de polímeros para homopolímero de etileno y copolímero de etileno-1-hexeno preparados usando las composiciones catalizadoras descritas en la presente. Las ejecuciones de polimerización se condujeron en un reactor de acero inoxidable de 3.785 litros (un galón). Dos litros de isobutano y cocatalizador/buscador de alquilaluminio se usaron en todos los ejemplos. El hidrógeno, cuando se agregó, se agregó lentamente a lo largo de la ejecución y se midió como la caída de presión en un cilindro de acero de 340 mL. Las soluciones de metaloceno (1mg/mL) se prepararon usualmente al disolver 30 mg de metaloceno en 30 mL de tolueno.

Un procedimiento típico de polimerización es como sigue: Alquilaluminio, SSA y la solución de metaloceno se agregaron en ese orden a través de una lumbrera de carga mientras se ventilaba vapor de isobutano. La lumbrera de carga se cerró y dos litros de isobutano se agregaron. Los contenidos del reactor se agitaron y calentaron a la temperatura deseada de ejecución. Hexeno, cuando se agregó, se descargó en el reactor a medida que el etileno se agregó inicialmente. El etileno se suministró a solicitud para mantener la presión especificada para la duración especificada de la ejecución de polimerización. El reactor

se mantuvo a la temperatura deseada de ejecución a través de la ejecución por un sistema automatizado de calentamiento-enfriamiento

La FIGURA 2 proporciona cromatogramas de permeación en gel (GPCs) de comparación para homopolímeros y copolímeros de etileno de los Ejemplos 1-6 (E1-E6), preparados como se proporciona en la Tabla 1. Las fórmulas para los metallocenos particulares usados en los Ejemplos 1-6 se ilustran en la FIGURA 1.

10

EJEMPLOS 7-13

Ejecuciones Catalíticas en Escala de Planta Piloto que Varían el Metaloceno, Activador-Soporte y Condiciones.

Los Ejemplos 7-13 (E7-E13) en la Tabla 2 ilustran los datos de ejecución de polimerización y datos de caracterización de polímeros para copolímero de etileno-1-hexeno preparado usando las composiciones catalizadoras descritas en la presente. Las ejecuciones de polimerización se condujeron como sigue. Un reactor de bucle en suspensión de 115 litros (27.3 galones) se empleó como el reactor de polimerización. Las ejecuciones de polimerización se llevaron a cabo bajo condiciones de proceso de forma continua de partícula en el reactor de bucle (también conocido como un proceso de suspensión) al poner en contacto una solución de isobutano de un primer metalloceno,

20

25

que tiene la fórmula indicada en la FIGURA 1, y un segundo metaloceno, que tiene la fórmula indicada en la FIGURA 1, ya sea con triisobutilaluminio o tributilaluminio y un activador-soporte de alúmina sulfatada en una autoclave
5 agitada de 0.5 L con salida continua al reactor de bucle.

El precontacto se llevó a cabo de la siguiente forma. Solución de triisobutilaluminio o tributilaluminio y soluciones de metaloceno en isobutano se suministraron como corrientes separadas en un colector corriente arriba de la
10 salida del alimentador activador de sólido donde se contactan entre sí y se combinaron con descarga de isobutano. El activador sólido se descargó con la solución combinada en el autoclave, brevemente contactando el triisobutilaluminio o tributilaluminio/mezcla de
15 metalocenos/activador sólido justo antes de entrar al autoclave. La descarga de solución combinada usada para transportar el activador sólido en el autoclave se ajustó a una tasa que puede resultar en un tiempo de residencia de aproximadamente 6-24 minutos en el autoclave al ajustar la
20 tasa de flujo de isobutano. El flujo total del autoclave entonces entró al reactor de bucle.

El etileno usado fue etileno grado polimerización (obtenido de Union Carbide Corporation) el cual se purificó a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F)
25 en nitrógeno. El 1-hexeno usado fue 1-hexeno grado

202

polimerización (obtenido de Chevron Chemicals Company) el cual se purificó además por destilación y subsecuentemente se hizo pasar a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F) en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle de relleno líquido de 15.2 cm de diámetro que tiene un volumen de 103.3 litros (27.3 galones). Se usó isobutano líquido como el diluyente. Una parte de hidrógeno se agregó para regular el peso molecular del componente de bajo peso molecular del producto de polímero. El isobutano usado fue isobutano grado polimerización (obtenido de Phillips Petroleum Company, Borger, Tex.) que se purificó además por destilación y subsecuentemente se hizo pasar a través de una columna de alúmina activada a 250°C (482°F) en nitrógeno.

Las condiciones del reactor incluyeron una presión de alrededor de 4 MPa (580 psi), y una temperatura de aproximadamente 77-95°C (170-203°F) como se indica en la Tabla 2. También, el reactor se operó para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1.1 horas. El activador sólido se agregó a través de un 0.35 cc alimentador de verificación por balón en circulación y se suministró al autoclave de 0.5 Litros como se describe en lo anterior. Las concentraciones de metalloceno en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 1.32 a 3.58 partes por millón (ppm) del diluyente en el reactor de

polimerización. El polímero se removi6 del reactor a la tasa de aproximadamente 9.9-12.2 kg (22-27 lbs) por hora y se recuper6 en una c6mara de vaporizaci6n. Un secador Vulcan se us6 para secar el polímero bajo nitr6geno a
5 aproximadamente 60-80°C (140-176°F).

El cocatalizador (TIBA o TNBA) se agreg6 en una concentraci6n en un intervalo de aproximadamente 110 a 201 partes por mill6n del diluyente en el reactor de polimerizaci6n. Para prevenir acumulaci6n est6tica del
10 reactor, una pequeña cantidad (menos de 5 ppm, en peso, de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como "Stadis 450" se agreg6 usualmente. Las diversas resinas se prepararon de acuerdo con el procedimiento anterior, como se especifica en la Tabla 2.

15 La FIGURA 3 proporciona cromatogramas de permeaci6n en gel (GPCs) de comparaci6n para homopolímeros y copolímeros de etileno de los Ejemplos 7-13 (E7-E13), preparados como se proporciona en la Tabla 2. Las f6rmulas para los metallocenos particulares usados en los Ejemplos 7-
20 13 se ilustran en la FIGURA 1.

204

Tabla 1. Condiciones de polimerización y resultados de polimerización de laboratorio

Ejemplo No.	Primer Metaloceno ¹	Segundo Metaloceno ¹	Tiempo (min)	Tiempo (°C)	Proceso de Reactor (kgf/cm ²) (psi)	H ₂ recipiente de Δ 340 mL (kgf/cm ²) (psi)	1-Hexeno (g)	Soporte-Activador	Peso de Soporte-Activador (mg)	R ₃ Al ² (mmol)	PE Sólido (g)	MI	HL MI	M _n /1000	M _w /1000	M _z /1000	HI
E1	1 mg M-B	2.1 mg M-1	30	95	29.52 (420)	2.5 (30)	0.0	Alúmina Sulfatada	200	0.25 TIBA	351	0.0	3.40	19.24	540.77	2194.97	28.11
E2	1 mg M-B	1.5 mg M-1	60	95	31.63 (450)	2.5 (30)	0.0	Alúmina Sulfatada	100	0.25 TIBA	472	0.0	0.62	26.55	748.46	3815.97	28.19
E3	1.5 mg M-A	1.5 mg M-1	60	90	31.63 (450)	2.5 (30)	10.0	Alúmina Sulfatada	100	0.25 TIBA	270	0.0	1.48	11.28	640.72	3240.33	56.8
E4	1.5 mg M-E	1.5 mg M-1	60	90	31.63 (450)	2.5 (30)	0.0	Alúmina Sulfatada	100	0.25 TIBA	421	0.0	1.65	20.68	523.35	2185.03	25.31
E5	1 mg M-B	2.1 mg M-1	30	95	29.52 (420)		0.0	Alúmina Sulfatada	200	0.25 TIBA	206	0.0	0.03	98.95	1269.04	3823.54	12.83
E6	1.5 mg M-D	1.5 mg M-1	30	95	31.63 (450)	0	0.0	Alúmina Sulfatada	91	0.5 TIBA	139	0.0	0.008	78.21	900.05	3182.16	12.83

¹ Las fórmulas de metaloceno se ilustran en la FIGURA 1.

² TIBA, triisobutilaluminio

Tabla 2. Condiciones de polimerización y resultados de polimerización en planta piloto.

Ejemplo No.	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
Activador-Soporte	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada
Metaloceno S ¹	M-1 + M-E	M-1 + M-E	M-1 + M-E	M-1 + M-E	M-4 + M-C	M-4 + M-C	M-4 + M-E
Metaloceno a Reactor (ppm)	M-1: 2.51 M-E: 1.07	M-1: 2.25 M-E: 1.02	M-1: 2.37 M-E: 1.06	M-1: 2.51 M-E: 1.05	M-4: 0.27 M-C: 0.79	M-4: 0.27 M-C: 0.78	M-4: 0.49 M-C: 0.83
Tiempo de Residencia en Autoclave (Min)	15.57	14.68	14.37	14.17	22.91	23.22	6.13
Tipo de Cocatalizador ²	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA	TNBA	TNBA	TNBA
Cocatalizador (precontactador + reactor) (ppm)	20.02 + 181.48	19+168.5	20.02 + 174.5	19.69 + 89.5	87.82 + 44.58	87.26 + 45.14	85.7 + 40.16
Temperatura de Reacción (°C) (°F)	94.94 (202.9)	94.94 (202.9)	94.88 (202.8)	94.88 (202.8)	82.05 (179.7)	82.05 (179.7)	76.44 (169.6)
Etileno (% mol)	15.15	13.93	14.42	15.12	13.85	13.64	15.22
1-hexeno (% mol)	0.55	0.49	0.45	0.44	0.79	0.79	0.75
C6=C2= (Relación Molar)	0.04	0.04	0.03	0.03	0.06	0.06	0.05
H2 (g/hr) (mlb/hr)	2.72 (6)	3.62 (8)	3.62 (8)	3.62 (8)	2.08 (4.6)	2.08 (4.6)	3.62 (8)
C2= Tasa de Suministro (kg/hr) (lb/hr)	13.43 (29.61)	13.42 (29.59)	13.39 (29.53)	13.42 (29.60)	14.19 (31.30)	14.19 (31.30)	14.56 (32.1)
Tasa de Suministro de 1-Hexeno (kg/hr) (lb/hr)	0.25 (0.56)	0.27 (0.61)	0.27 (0.61)	0.27 (0.61)	0.54 (1.21)	0.56 (1.24)	0.45 (1.01)
Tasa de Flujo de iC4 Total (kg/hr) (lb/hr)	26.89 (59.3)	27.88 (61.48)	27.26 (60.1)	27.24 (60.07)	26.25 (57.88)	26.26 (57.89)	28.42 (62.67)
Concentración de Sólidos % en peso	24.63	24.22	24.23	24.3	28.25	28.61	26.09
Producción de Polímero (kg/hr) (lb/hr)	10.19 (22.48)	10.28 (22.67)	10.12 (22.33)	10.17 (22.42)	11.79 (26.00)	11.94 (26.33)	11.53 (25.44)
Densidad (gránulos) (g/cc)	0.9533	0.9517	0.952	0.9529	0.9497	0.9493	0.953
Pm/1000 (gránulos)	317.04	292.07	276.43	264.06	283.45	281.93	261.8
Mn/1000 (gránulos)	13.48	8.59	8.31	8.09	13.03	14.44	10.1
Pm/Mn (gránulos)	23.5	34	33.3	32.6	21.8	19.5	25.9

¹ Las fórmulas de metalloceno se ilustran en la FIGURA 1.

² TIBA, triisobutilaluminio; TNBA, tri-n-butilaluminio

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito la presente invención se considera como novedad y por lo tanto se reclama como propiedad lo descrito en las siguientes reivindicaciones.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; y 3) al menos un activador, caracterizado porque:

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



M^1 es titanio, zirconio 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 de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X) como (X) , 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;

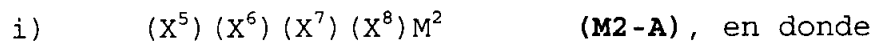
207

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo sustituido o no 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; o 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 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) al menos un segundo metaloceno comprende un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

200

(X⁵) y (X⁶) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X⁷) y (X⁸) 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^B₂ o SO₃R^B, en donde R^B es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) (X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-A), en donde M³ es titanio, zirconio o hafnio;

(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de

209

carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X¹¹) y (X¹²) 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

o 4) OBR^C₂ o SC₃R^C, en donde R^C 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 o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos;

25

y

210

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un
5 mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

10 iv) cualquier combinación de los mismos.

2. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el metalloceno $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ (M2-A) tiene la fórmula:

$(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ (M2-B), en donde

15 M^2 es zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) son independientemente un grupo
20 hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH_4 , o un haluro; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una
25 combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de

los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono.

3. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el metalloceno $(X^9)(X^{10})(X^{11})(X^{12})M^3$ (**M3-A**) tiene la fórmula:

5 $(X^9)(X^{10})(X^{11})(X^{12})M^3$ (**M3-B**), en donde

M^3 es zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de
10 carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta
15 20 átomos de carbono; y

(X^{11}) y (X^{12}) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH_4 , o un haluro.

4. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la
20 fórmula:

i) $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ (**M2-B**), en donde

M^2 es zirconio o hafnio;

25 (X^5) y (X^6) son independientemente un

242

ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X⁷) y (X⁸) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄,
 5 o un haluro; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de
 10 los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

ii) (X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-B), en donde
 M³ es zirconio o hafnio;

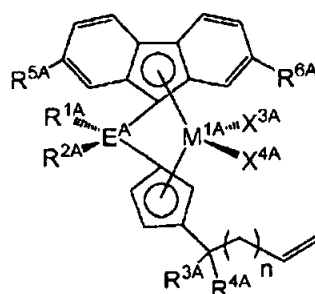
(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo
 15 alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos
 20 alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; y

(X¹¹) y (X¹²) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄,
 o un haluro;

iii) cualquier combinación de los mismos.

5. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un primer metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



(IA), en donde

10 M^{1A} es zirconio o hafnio;

X^{3A} y X^{4A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo;

E^A es C o Si;

R^{1A} y R^{2A} 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^{1A} o R^{2A} es un grupo arilo;

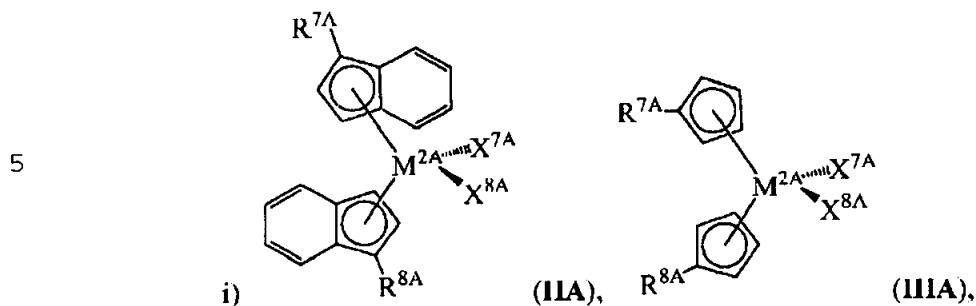
R^{3A} y R^{4A} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

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

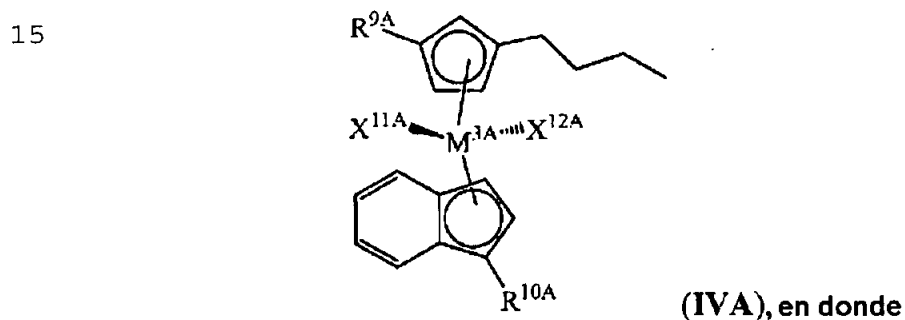
R^{5A} y R^{6A} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno.

25 6. Una composición de conformidad con la

reivindicación 1, caracterizada porque al menos un segundo metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



o cualquier combinación de los mismos, en donde M^{2A} es, independientemente, zirconio o hafnio; X^{7A} y X^{8A} , en cada caso, son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo; y R^{7A} y R^{8A} , en cada caso, son independientemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, $CH_2CH_2CH_2Ph$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, o $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$;



20 M^{3A} es zirconio, o hafnio;
 R^{9A} es H o CH_3 ;
 R^{10A} es H, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2Ph$, o $CH_2CH_2CH_2CH_3$; y
 X^{11A} y X^{12A} son independientemente F, Cl, Br, I,
 25 bencilo, fenilo, o metilo; o

iii) cualquier combinación de los mismos.

7. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un activador es un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, en donde:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstatos, titanio, zirconio, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y el anión de retiro de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

8. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un activador es un activador-soporte, además que comprende un metal o ión metálico seleccionado de zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño, o cualquier combinación de los mismos.

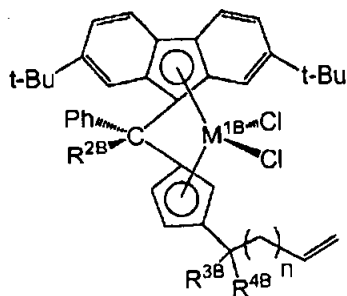
9. Una composición de conformidad con la

216

reivindicación 1, caracterizada porque al menos un activador es un activador-soporte seleccionado de un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato no en capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato no en capas, o cualquier combinación de los mismos.

10. Una composición de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el mineral de arcilla comprende un alófono, una esmectita, una montmorilonita, una nontronita, una hectorita, una laponita, una haloisita, una vermiculita, una mica, una fluoromica, un cloruro, una arcilla en capas mezclada, una arcilla fibrosa, una sepiolita, una atapulgita, una paligorskita, una arcilla en serpentina, una ilita, una saponita, o cualquier combinación de los mismos.

11. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un primer metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



(IB), en donde

M^{1B} es zirconio o hafnio;

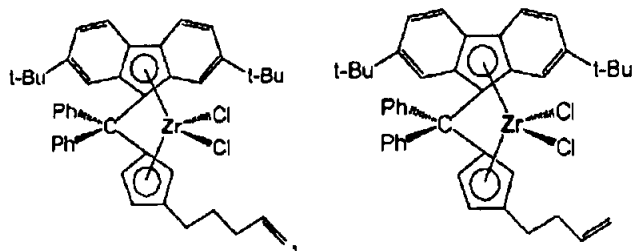
R^{2B} es metilo o fenilo;

R^{3B} y R^{4B} son independientemente H o CH_3 ; y

n es un número entero de 0 a 5, inclusive.

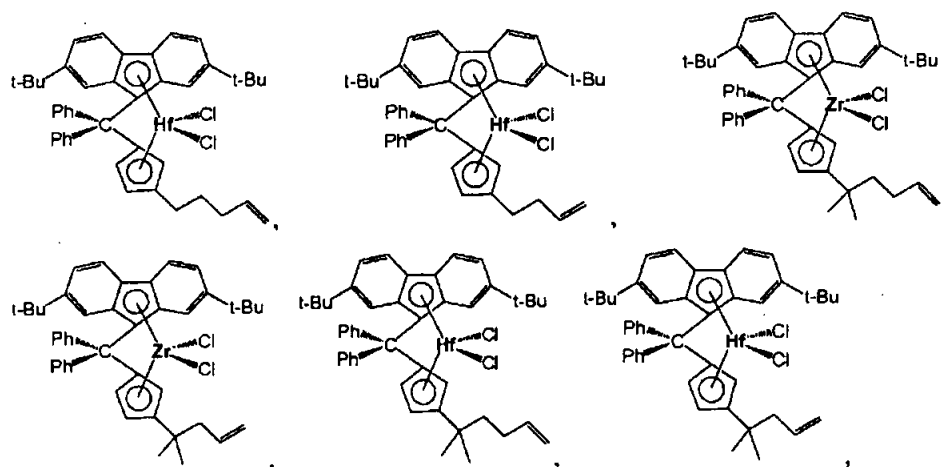
5 12. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un primer

10



metaloceno se selecciona de

15

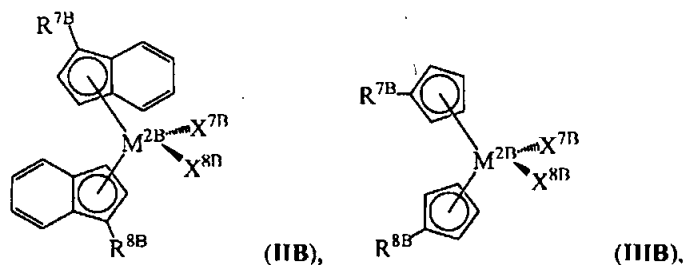


20 combinación de los mismos.

13. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un segundo metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:

25

218



5

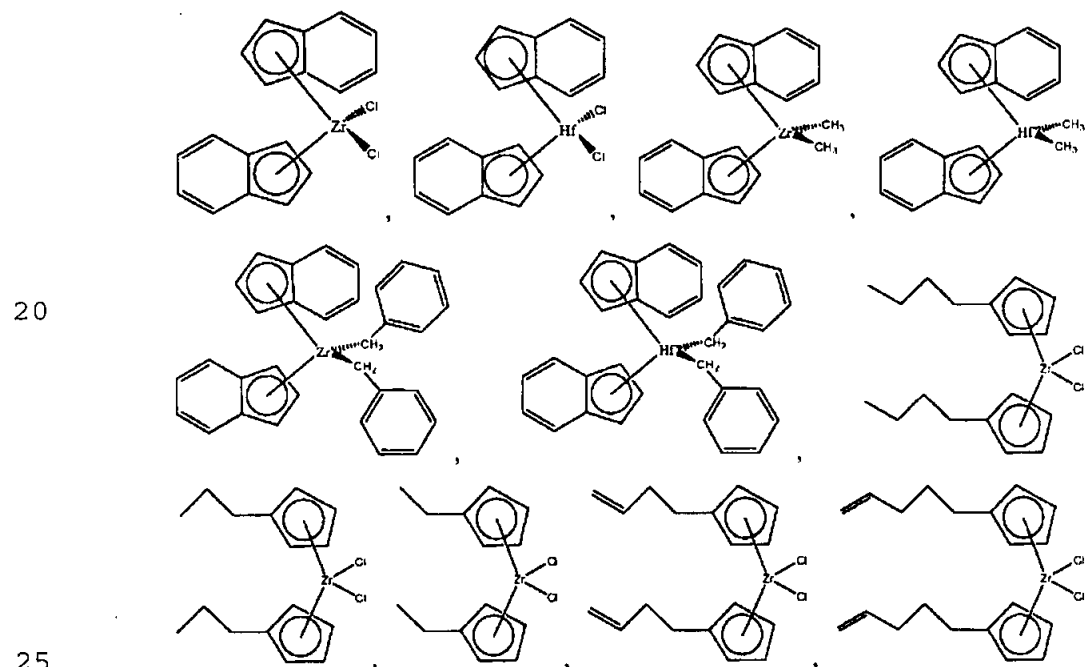
o cualquier combinación de los mismos, en donde

M^{2B} es zirconio o hafnio;

X^{7B} y X^{8B} son independientemente bencilo, Cl, o metilo; y

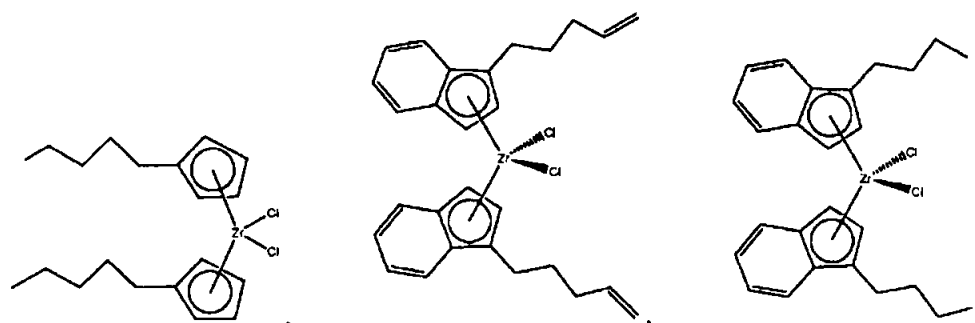
10 R^{7B} y R^{8B} son independientemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, o $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$.

14. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un segundo
15 metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:

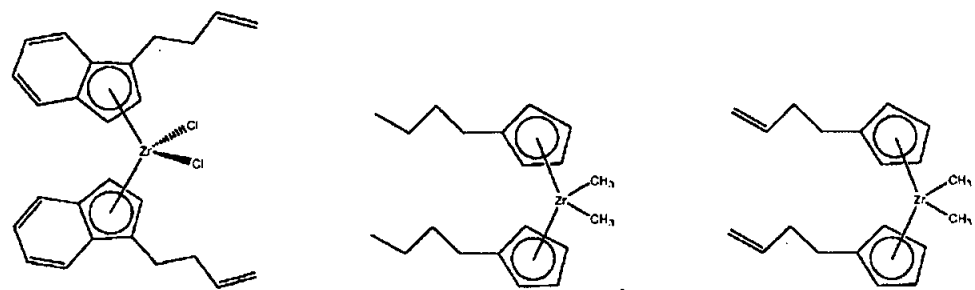


219

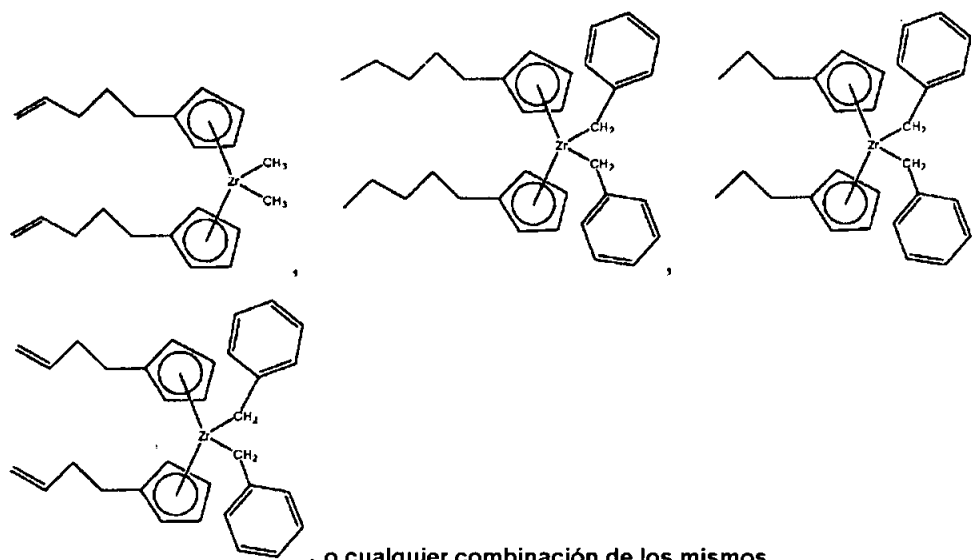
5



10



15



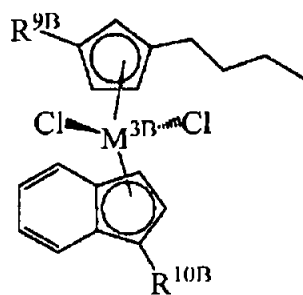
, o cualquier combinación de los mismos

20 o cualquier combinación de los mismos.

15. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un segundo metalloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:

25

220

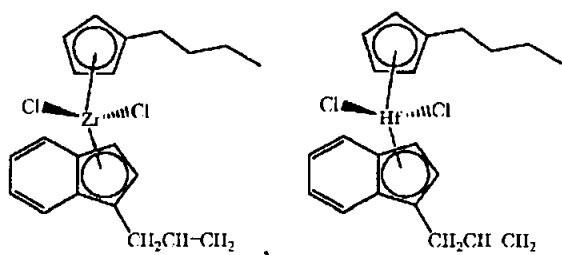


(IVB), en donde

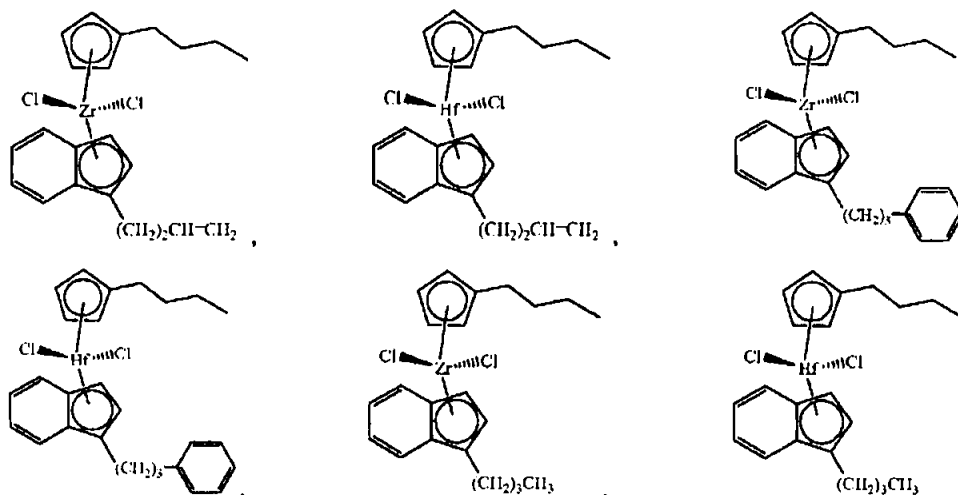
 M^{3B} es zirconio, o hafnio; R^{9B} es H o CH_3 ; y

R^{10B} es H, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2Ph$, o $CH_2CH_2CH_2CH_3$.

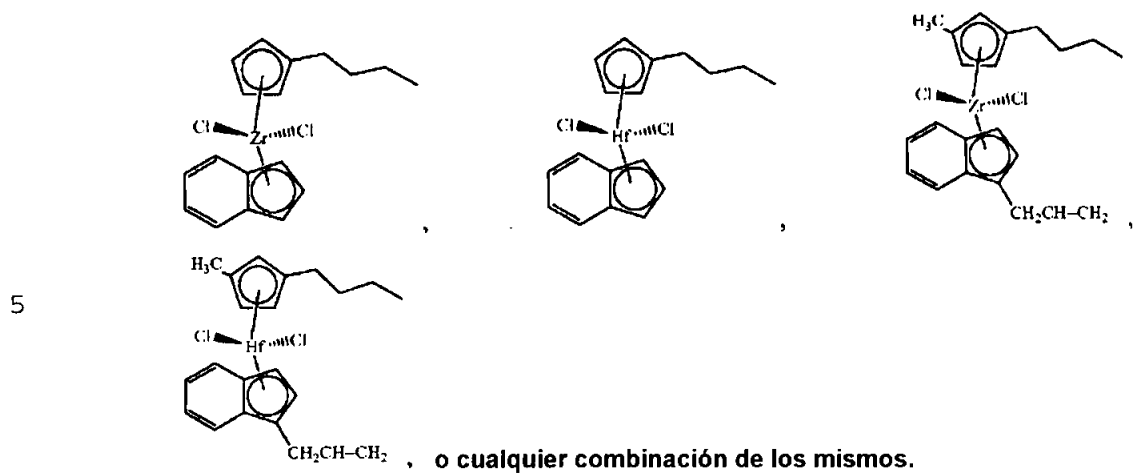
16. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque al menos un segundo



metaloceno se selecciona de

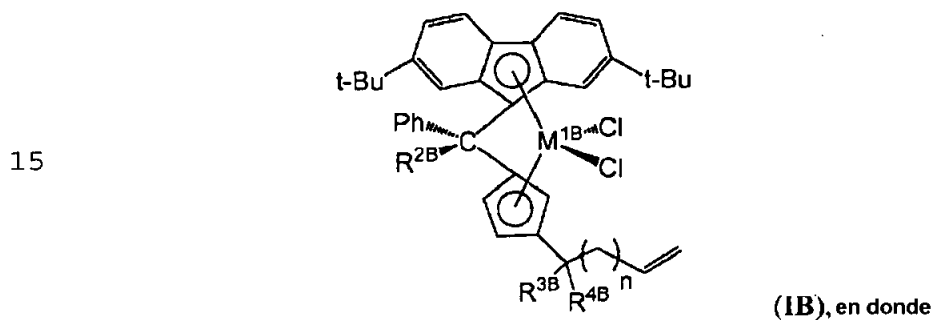


221



17. Una composición de conformidad con la
10 reivindicación 1, caracterizada porque:

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



M^{1B} es zirconio o hafnio;

R^{2B} es metilo o fenilo;

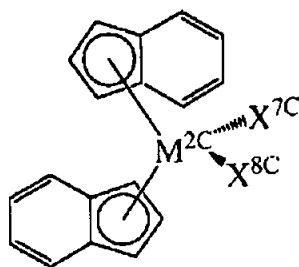
20 R^{3B} y R^{4B} son independientemente H o CH₃; y

n es un número entero de 0 a 5, inclusive;

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

25

222



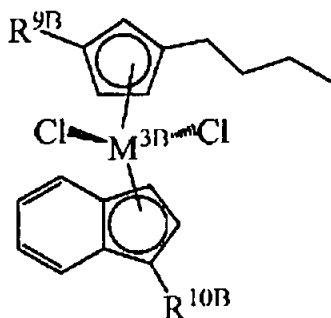
(IIC), en donde

5

i)

M^{2C} es zirconio o hafnio; y

X^{7C} y X^{8C} son independientemente bencilo, Cl, o metilo;



(IVB), en donde

10

M^{3B} es zirconio, o hafnio;

15

R^{9B} es H o CH_3 ; y

R^{10B} es H, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2Ph$, o $CH_2CH_2CH_2CH_3$;

o

iii) cualquier combinación de los mismos.

20

18. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la relación molar de al menos un primer metaloceno a al menos un segundo metaloceno en la composición catalizadora es de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.

25

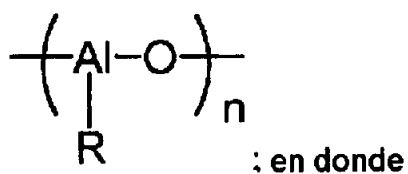
19. Una composición de conformidad con la

223

reivindicación 1, caracterizada porque al menos un activador es un activador-soporte seleccionado de cloruro de alúmina, fluoruro de alúmina, fluoruro de aluminofosfato, sulfato de alúmina, fluoruro de sílice-
 5 alúmina, una arcilla pilarizada, o cualquier combinación de los mismos.

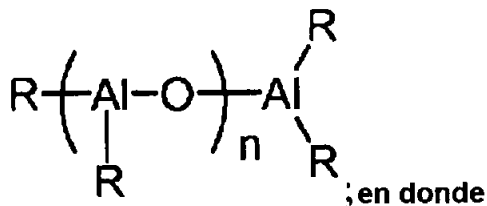
20. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto organoaluminoxano comprende

10 un aluminoxano cíclico que tiene la fórmula:



R es un alquilo lineal o ramificado de 1 a 10
 15 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10;

un aluminoxano lineal que tiene la fórmula:



20

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

un aluminoxano en jaula que tiene la fórmula

25 $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$, en donde m es 3 ó 4 y α es $= n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} +$

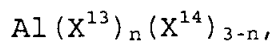
227

$n_{O(4)}$; en donde $n_{Al(3)}$ es el número de tres átomos de aluminio coordinados, $n_{O(2)}$ es el número de dos átomos de oxígeno coordinados, $n_{O(4)}$ es el número de 4 átomos de oxígeno coordinados, R^t representa un grupo alquilo terminal, y R^b representa un grupo alquilo puenteado; en donde R es un alquilo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono; o

cualquier combinación de los mismos.

21. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto organoboro o el compuesto organoborato se selecciona de tris(pentafluorofenil)boron, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boron, tetrakis(pentafluorofenil)borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, o cualquier mezcla de los mismos.

22. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el producto de contacto además comprende: 4) al menos un compuesto organoaluminio que tiene la fórmula:



en donde (X^{13}) es un hidrocarbilo que tiene de 1

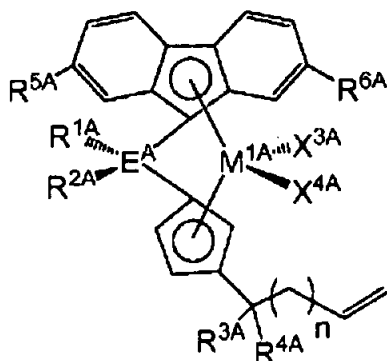
225

a 20 átomos de carbono; (X^{14}) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

5 23. Una composición de conformidad con la reivindicación 22, en donde al menos un compuesto organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, dietilaluminio etóxido, 10 hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

24. Una composición de conformidad con la reivindicación 22, caracterizada porque:

15 a) al menos un primer metalloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



(IA), en donde

M^{1A} es zirconio o hafnio;

X^{3A} y X^{4A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo;

25 E^A es C o Si;

226

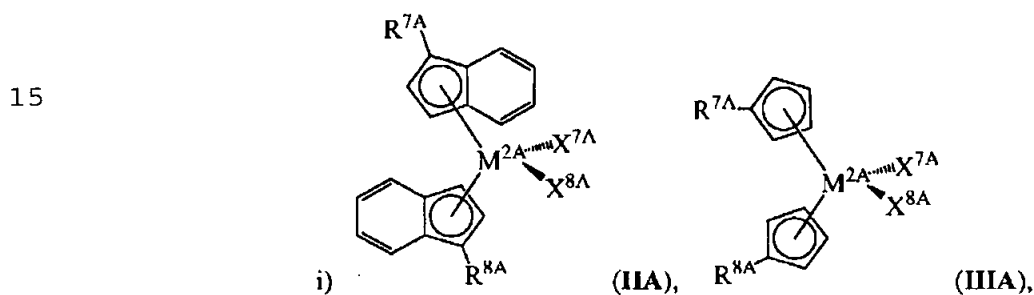
R^{1A} y R^{2A} son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^{1A} o R^{2A} es un grupo arilo;

5 R^{3A} y R^{4A} 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^{5A} y R^{6A} son independientemente un grupo
10 hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

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



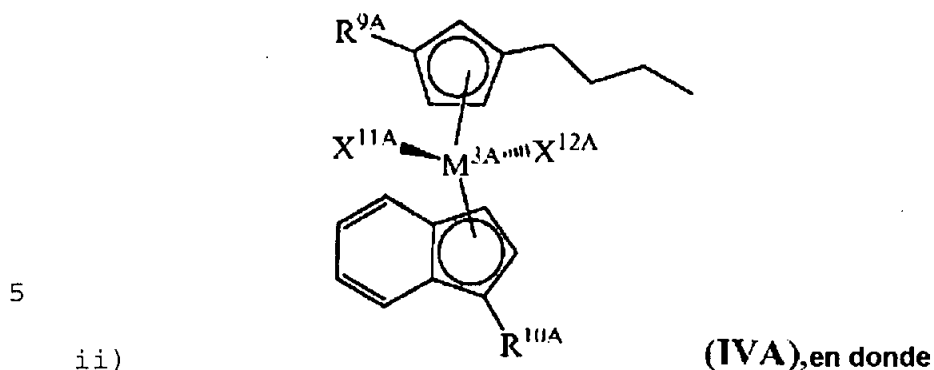
o cualquier combinación de los mismos, en donde

20 M^{2A} es, independientemente, zirconio o hafnio;

X^{7A} y X^{8A} , en cada caso, son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo; y

R^{7A} y R^{8A} , en cada caso, son independientemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, $CH_2CH_2CH_2Ph$,
25 $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, o $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$;

227



M^{3A} es zirconio, o hafnio;

R^{9A} es H o CH_3 ;

R^{10A} es H, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$,
 10 $CH_2CH_2CH_2Ph$, o $CH_2CH_2CH_2CH_3$; y

X^{11A} y X^{12A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo;

o

iii) cualquier combinación de los mismos;

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

d) al menos un activador es un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión extraído del electrón, en donde:

el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de
 25

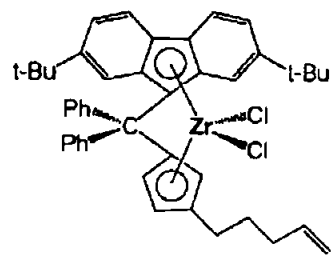
2200

zinc, heteropolitungstos, titanio, zirconio, magnesio, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquier combinación de los mismos, y

el anión de retiro de electrones es fluoruro, 5 cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, o 10 cualquier combinación de los mismos

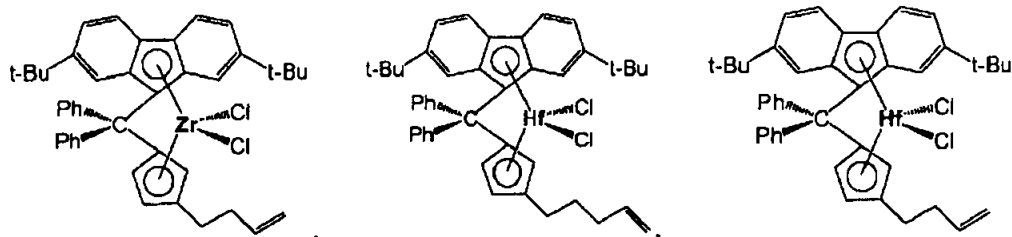
25. Una composición de conformidad con la reivindicación 22, caracterizada porque:

15

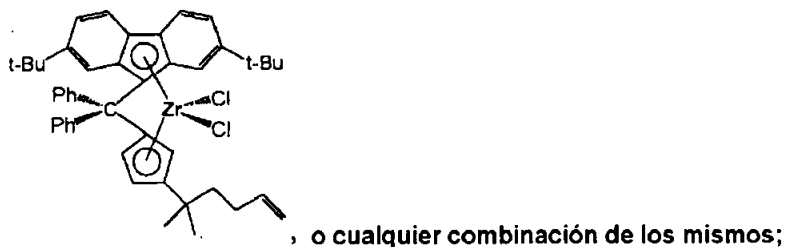


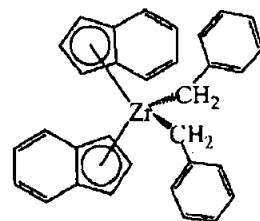
a) al menos un primer metalloceno comprende

20



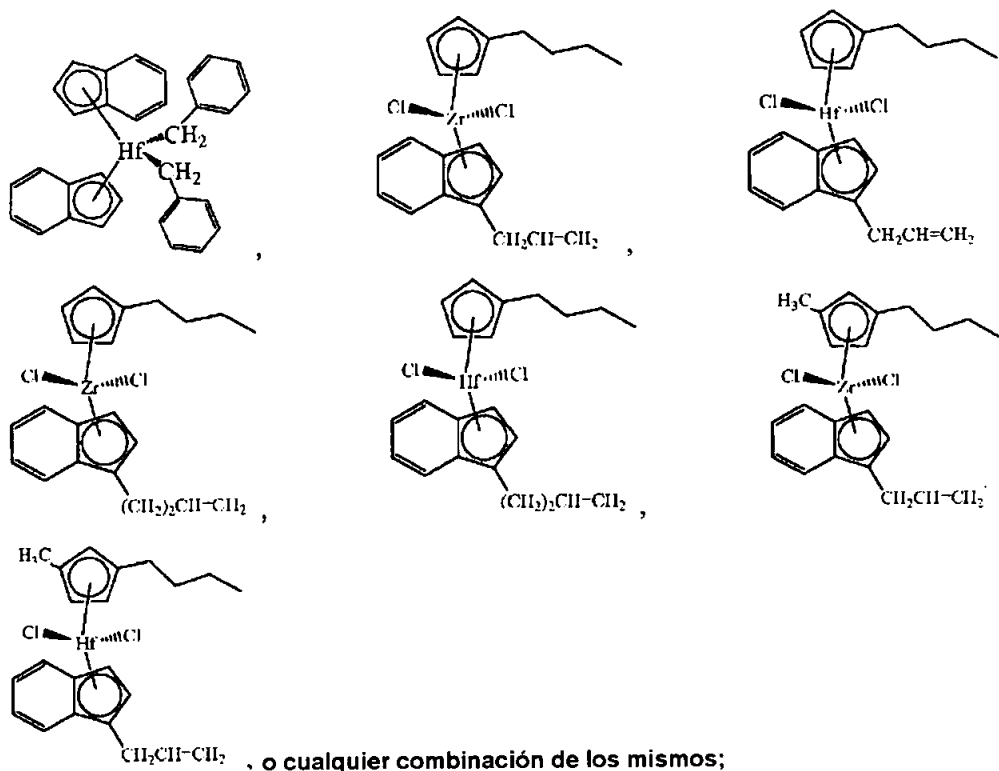
25





5

b) al menos un segundo metaloceno comprende



10

15

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

d) al menos un activador-soporte comprende un sulfato de óxido sólido.

26. Una composición de conformidad con la reivindicación 22, caracterizada porque:

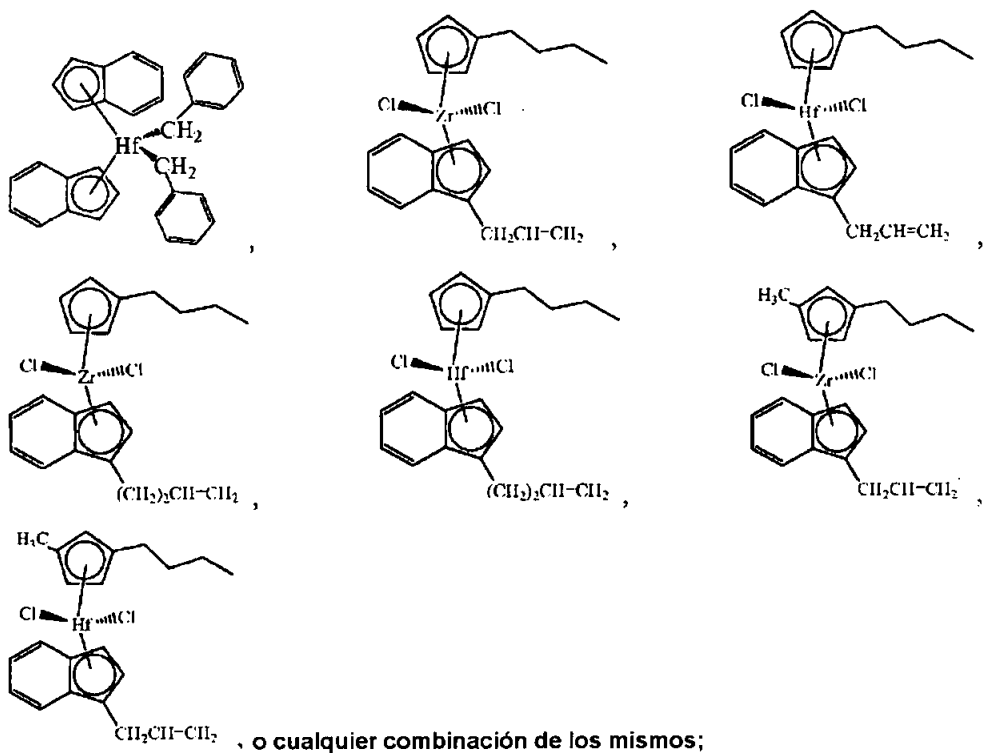
25

a) al menos un primer metaloceno es seleccionado

2

de

5

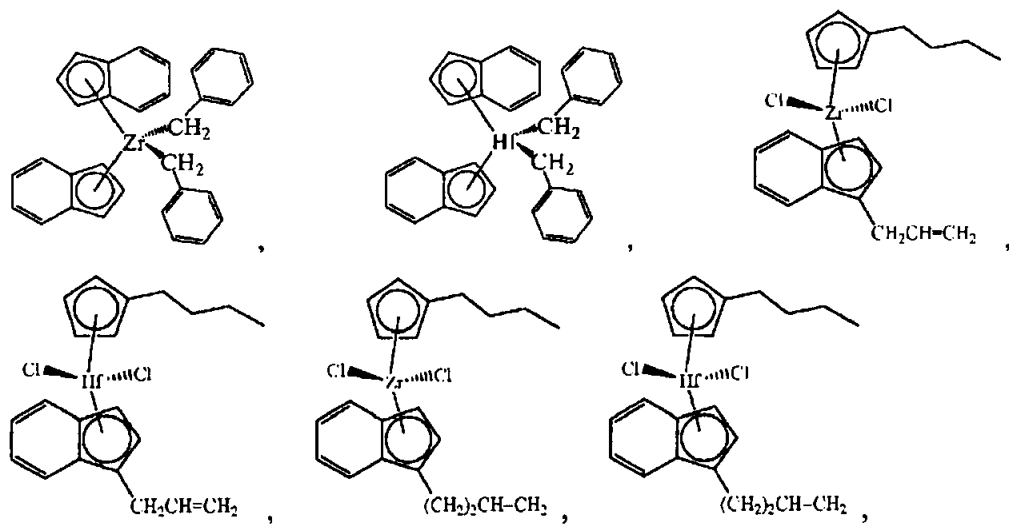


10

b) al menos un segundo metaloceno es seleccionado

de

15



20

o cualquier combinación de los mismos;

c) al menos un compuesto organoaluminio comprende
 25 trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio,

o cualquier combinación de los mismos; y

d) al menos un activador comprende un sulfato de alúmina.

27. Una composición de conformidad con la
 5 reivindicación 1, caracterizada porque el producto de
 contacto además comprende: 5) un compuesto iónico de
 ionización seleccionado de tetrakis(p-tolil)borato de
 tri(n-butil)amonio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-
 butil)amonio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-
 10 butil)amonio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-
 butil)amonio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato
 de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de
 tri(n-butil)amonio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-
 dimetilanilinio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-
 15 dimetilanilinio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-
 dimetilanilinio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-
 dimetilanilinio, tetrakis[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 20 tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(m-
 tolil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis(3,5-
 dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetrakis[3,5-
 bis(trifluoro-metil)fenil]borato de trifenilcarbenio,
 25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio,

232

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

tetrakis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(m-
 tolil)aluminato de tropilio, tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetrakis(pentafluoro-
 5 fenil)aluminato de tropilio,
 tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis-
 (fenil)aluminato de litio, tetrakis(p-tolil)aluminato de
 litio, tetrakis(m-tolil)aluminato de litio, tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de litio, tetrakis(3,5-
 10 dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de
 litio, tetrakis(pentafluoro-fenil)aluminato de sodio,
 tetrakis(fenil)aluminato de sodio, tetrakis(p-tolil)-
 aluminato de sodio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sodio,
 tetrakis(2,4-dimetilfenil)-aluminato de sodio,
 15 tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio,
 tetrafluoroaluminato de sodio,
 tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrakis-
 (fenil)aluminato de potasio, tetrakis(p-tolil)aluminato de
 potasio, tetrakis(m-tolil)-aluminato de potasio,
 20 tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio,
 tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio,
 tetrafluoroaluminato de potasio, tris(2,2',2''-
 nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio,
 tetrakis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de
 25 plata, o tetrakis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, o

cualquier combinación de los mismos.

28. Una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metalloceno; 2) al menos un segundo metalloceno; 3) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 4) al menos un activador, en donde: a) al menos un primer metalloceno comprende un *ansa*-metalloceno que tiene la fórmula:



M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

10 (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 de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (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;

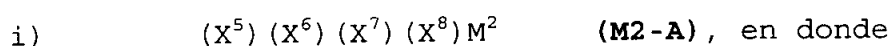
al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de

235

carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 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; y cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) 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

hidrocarbilamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^{B}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{B}}$, en donde R^{B} es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) $(\text{X}^9)(\text{X}^{10})(\text{X}^{11})(\text{X}^{12})\text{M}^3$ (M3-A), en donde M^3 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{11}) y (X^{12}) son independientemente: 1) F, Cl,

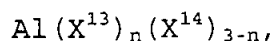
Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; 5 o 4) OBR^{C}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{C}}$, en donde R^{C} es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es 10 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de 15 los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos;

c) al menos un compuesto organoaluminio comprende 20 un compuesto que tiene la fórmula:



en donde (X^{13}) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{14}) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos 25 de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3,

230

inclusive; y

d) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminosiloxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos;

en donde al menos un compuesto organoaluminio es opcional cuando al menos exista una de las siguientes condiciones:

1) a) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; b) al menos uno de (X) y (X) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y c) al menos uno de (X^{11}) y (X^{12}) 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 organoaluminosiloxano; o

3) ambas condiciones existentes 1 y 2.

29. Una composición catalizadora caracterizada porque comprende el producto de contacto de: 1) al menos un

239

primer metalloceno; 2) al menos un segundo metalloceno; y 3) al menos un activador, en donde: a) al menos un primer metalloceno comprende un ansa-metalloceno que tiene la fórmula:

5 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ (M1-B), en donde

M^1 es titanio, zirconio 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 de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un
15 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 sustituido o no 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;

240

o 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 un (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o

5 BH_4 ; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o grupo alquenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático,

10 un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o

15 hidrógeno;

b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:

i) $(\text{X}^5)(\text{X}^6)(\text{X}^7)(\text{X}^8)\text{M}^2$ (M2-C), en donde M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

20 (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de

25 carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo

271

hidrocarbilamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^{B}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{B}}$, en donde R^{B} es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X^7) y (X^7) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) $(\text{X}^9)(\text{X}^{10})(\text{X}^{11})(\text{X}^{12})\text{M}^3$ (M3-C), en donde M^3 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos,

242

cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X¹¹) y (X¹²) 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^C₂ o SO₃R^C, en donde R^C es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X¹¹) y (X¹²) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido

243

sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminoxano;

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

iv) cualquier combinación de los mismos.

30. Una composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 29, caracterizada porque el
10 metaloceno $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ (M2-C) tiene la fórmula:

$(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ (M2-D), donde

M^2 es zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo
15 sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH_4 , o un haluro, en donde al menos uno de (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH_4 ; y

20 cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono.

25 31. Una composición catalizadora de conformidad

244

con la reivindicación 29, caracterizada porque el metaloceno $(X^9)(X^{10})(X^{11})(X^{12})M^3$ (M3-C) tiene la fórmula:



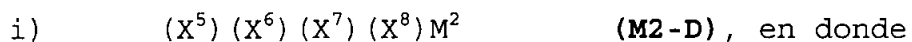
M^3 es zirconio o hafnio;

5 (X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde
10 cualquier sustituyente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; y

(X^{11}) y (X^{12}) son independientemente un grupo
15 hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH_4 , o un haluro, en donde al menos uno de (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH_4 .

32. Una composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 29, caracterizada porque al menos un
20 segundo metaloceno comprende un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^2 es zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un
25 ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo

245

sustituido, o un indenilo sustituido;

(X⁷) y (X⁸) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄, o un haluro, en donde al menos uno de (X⁷) y (X⁸) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH₄; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

ii) (X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-D), en donde M³ es zirconio o hafnio;

(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 12 átomos de carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en donde cualquier sustituyente es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; y

(X¹¹) y (X¹²) son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, H, BH₄, o un haluro, en donde al menos uno de (X⁷) y (X⁸) es un grupo hidrocarbilo, H, o BH₄;

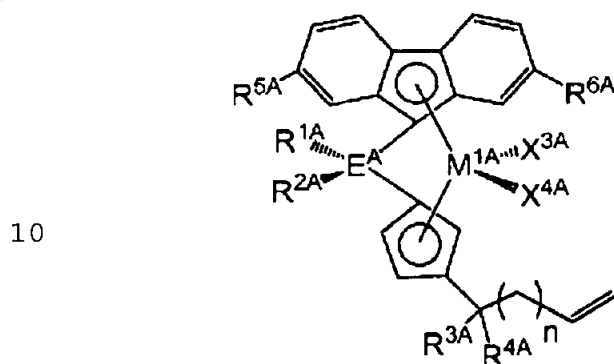
246

o

iii) cualquier combinación de los mismos.

33. Una composición catalizadora de conformidad con la reivindicación 29, caracterizada porque:

5 a) al menos un primer metaloceno comprende un compuesto que tiene la fórmula:



(IA-1), en donde

M^{1A} es zirconio o hafnio;

15 X^{3A} y X^{4A} son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, en donde al menos uno de X^{3A} y X^{4A} es bencilo, fenilo, o metilo;

E^A es C o Si;

20 R^{1A} y R^{2A} son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomo de carbono, o hidrógeno, en donde al menos uno de R^{1A} o R^{2A} es un grupo arilo;

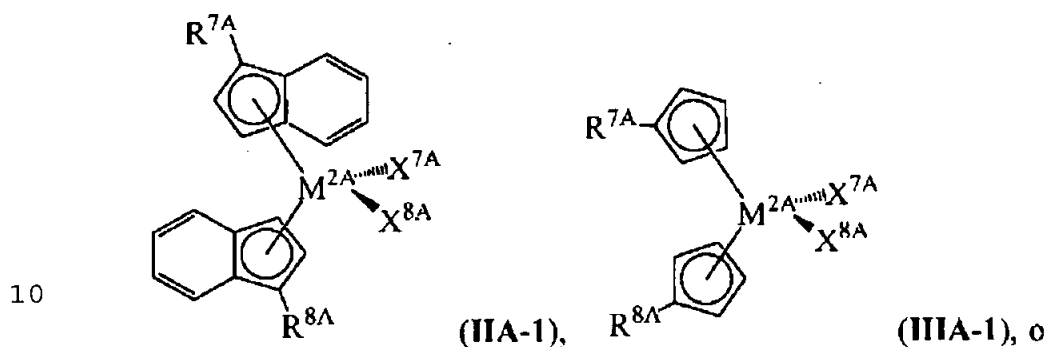
R^{3A} y R^{4A} son independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o hidrógeno;

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

247

R^{5A} y R^{6A} son independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o hidrógeno;

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

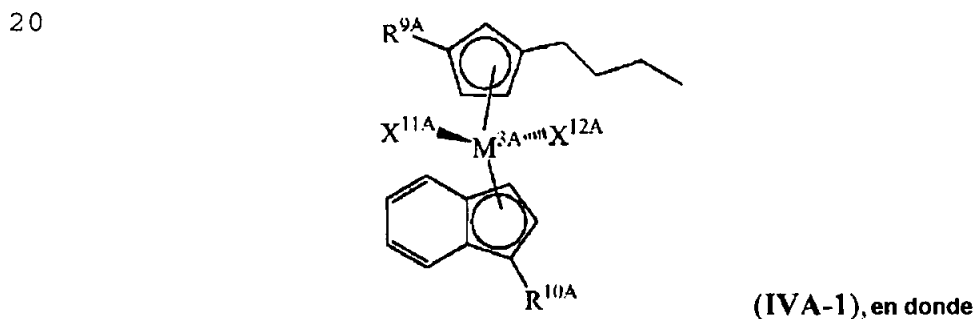


o cualquier combinación de los mismos, en donde

M^{2A} es, independientemente, zirconio o hafnio;

X^{7A} y X^{8A} , en cada caso, son independientemente F, Cl, Br, I, bencilo, fenilo, o metilo, en donde al menos uno de X^{7A} y X^{8A} es bencilo, fenilo, o metilo;

R^{7A} y R^{8A} , en cada caso, son independientemente H, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, $CH_2CH_2CH_2Ph$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, o $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$;



25 M^{3A} es zirconio, o hafnio;

240

R^{9A} es H o CH_3 ;

R^{10A} es H, $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$,
 $CH_2CH_2CH_2Ph$, o $CH_2CH_2CH_2CH_3$; y

X^{11A} y X^{12A} son independientemente F, Cl, Br, I,
 5 bencilo, fenilo, o metilo, en donde al menos uno de X^{11A} y
 X^{12A} es bencilo, fenilo, o metilo;

o

iii) cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un activador es un activador-soporte
 10 que comprende un óxido sólido tratado con un anión de
 retiro de electrones, en donde:

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

el anión de retiro de electrones es fluoruro,
 cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato,
 sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato,
 20 fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato,
 fluorotitanato, permanganato, alcansulfonato sustituido o
 no sustituido, arensulfonato sustituido o no sustituido, o
 cualquier combinación de los mismos.

34. Un proceso para producir una composición
 25 caracterizado porque comprende poner en contacto: 1) al

249

menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; y 3) al menos un activador, en donde:

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

5 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ (M1-A), en donde

M^1 es titanio, zirconio 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 de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X^1) como (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un
15 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 sustituido o no sustituido que tiene hasta
20 12 átomos de carbono;

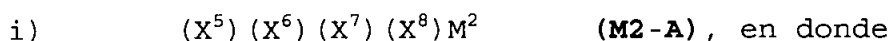
(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo,
25 cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

250

o 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; y

cualquier sustituyente adicional en el
 5 ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, fluorenilo sustituido, o 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
 10 nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) al menos un segundo metalloceno comprende un
 15 metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un
 ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo
 20 sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) 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;

251

o 4) OBR^{B}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{B}}$, en donde R^{B} es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de
 10 los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) $(\text{X}^9)(\text{X}^{10})(\text{X}^{11})(\text{X}^{12})\text{M}^3$ (M3-A), en donde

M^3 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en
 15 donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde
 20 un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{11}) y (X^{12}) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos
 25 de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un

252

grupo hidrocarbamilamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^{C}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{C}}$, en donde R^{C} 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 o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminóxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

253

iv) cualquier combinación de los mismos.

35. Un proceso para producir una composición catalizadora de polimerización caracterizado porque comprende poner en contacto: 1) al menos un primer
5 metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; 3) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 4) al menos un activador, en donde:

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

10 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^M)^{M^1}$ (M1-A), en donde

M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

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

15 un sustituyente en (X^1) y (X^2) es un grupo de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X^1) y (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo
20 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;

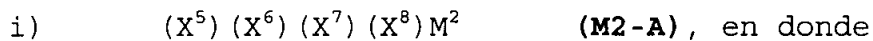
al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene hasta
25 12 átomos de carbono;

257

(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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 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, fluorenilo sustituido, o 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) al menos un segundo metaloceno comprende un metaloceno sin puente que tiene la fórmula:



M² es titanio, zirconio o hafnio;

(X⁵) y (X⁶) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

25

(X⁷) y (X⁸) 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; o 4) OBR^B2 o SO₃R^B, en donde R^B es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) (X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-A), en donde

M³ es titanio, zirconio o hafnio;

(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático,

256

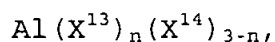
o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X¹¹) y (X¹²) 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^C₂ o SO₃R^C, en donde R^C 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 o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos;

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



en donde (X¹³) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X¹⁴) es un alcóxido o un

257

arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

d) al menos un activador se selecciona
5 independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

10 ii) un compuesto organoaluminoxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos;

en donde al menos un compuesto organoaluminio es
15 opcional cuando al menos exista una de las siguientes condiciones:

1) a) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; b) al menos uno de (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo
20 que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y c) al menos uno de (X^{11}) y (X^{12}) 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

25 3) ambas condiciones existentes 1 y 2.

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

poner en contacto etileno y un comonómero α -olefina opcional con una composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero;

en donde la composición catalizadora comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; 3) opcionalmente, al menos un compuesto organoaluminio; y 4) al menos un activador, en donde:

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



M^1 es titanio, zirconio 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 de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (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

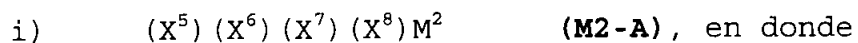
25

es un grupo arilo;

al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

- 5 (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 trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
- 10 o 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 grupo alquenilo sustituido es
- 15 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de
- 20 los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



25 M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

260

(X⁵) y (X⁶) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X⁷) y (X⁸) 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^B₂ o SO₃R^B, en donde R^B es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) (X⁹) (X¹⁰) (X¹¹) (X¹²) M³ (M3-A), en donde

M³ es titanio, zirconio o hafnio;

(X⁹) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de

267

carbono;

(X¹⁰) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

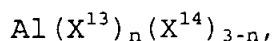
(X¹¹) y (X¹²) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^C₂ o SO₃R^C, en donde R^C 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 o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos;

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

262



en donde (X^{13}) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^{14}) es un alcóxido o un arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

d) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminóxano;

iii) un compuesto organoboro o un compuesto organoborato; o

iv) cualquier combinación de los mismos;

en donde al menos un compuesto organoaluminio es opcional cuando al menos exista una de las siguientes condiciones:

1) a) al menos uno de (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; b) al menos uno de (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y c) al menos uno de (X^{11}) y (X^{12}) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ;

263

2) al menos un activador comprende al menos un compuesto organoaluminoxano; o

3) ambas condiciones existentes 1 y 2.

37. Un polímero producido por el método de conformidad con la reivindicación 36.

38. Un artículo caracterizado porque comprende un polímero producido por el método de conformidad con la reivindicación 36.

39. Un proceso para producir una composición catalizadora de polimerización caracterizado porque comprende poner en contacto: 1) al menos un primer metaloceno; 2) al menos un segundo metaloceno; y 3) al menos un activador, en donde:

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



M^1 es titanio, zirconio 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 de puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (X^1) y (X^2) , y en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo o un grupo

267

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
5 grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene hasta 12 átomos de carbono;

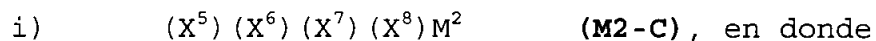
(X^3) y (X^4) son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo
10 hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OR^A o SO_3R^A , 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 un (X^3) y (X^4) es un grupo
15 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 grupo alquenilo sustituido es
20 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de
25 los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o

265

hidrógeno;

b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:



5 M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) son independientemente: 1) F, Cl, Br,
 10 o I; 2) un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^B o SO_3R^B , en donde R^B es un grupo alquilo o un
 15 grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X^7) y (X^8) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un
 20 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de
 25 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

ii) $(X^9)(X^{10})(X^{11})(X^{12})M^3$ (M3-C), en donde

M^3 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo
5 aromático, o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático,
10 o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

(X^{11}) y (X^{12}) 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
15 grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^C o SO_3R^C , en donde R^C es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X^{11}) y (X^{12}) es un grupo
20 hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático,
25 un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y

267

cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o
5 hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

10 i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminoxano;

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

iv) cualquier combinación de los mismos.

40. Un método de polimerización de olefinas, caracterizado porque comprende: poner en contacto etileno y
20 un comonómero α -olefina opcional con una composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero;

en donde la composición catalizadora comprende el producto de contacto de: 1) al menos un primer metaloceno;
25 2) al menos un segundo metaloceno; y 3) al menos un

269

activador, en donde:

a) al menos un primer metalloceno comprende un ansa-metalloceno que tiene la fórmula:



5 M^1 es titanio, zirconio 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 de
10 puente que tiene la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicón, un átomo de germanio, o un átomo de estaño, y E se une tanto a (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
15 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 sustituido o no 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 o 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un

269

grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X^3) y (X^4) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; y

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

15 b) al menos un segundo metalloceno comprende un metalloceno sin puente que tiene la fórmula:

i) $(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2$ ($M2-C$), en donde

M^2 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^5) y (X^6) son independientemente un
20 ciclopentadienilo, un indenilo, un ciclopentadienilo sustituido, o un indenilo sustituido;

(X^7) y (X^8) 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
25 hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo,

270

cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;
 o 4) OBR^{B}_2 o $\text{SO}_3\text{R}^{\text{B}}$, en donde R^{B} es un grupo alquilo o un
 grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos
 de carbono; en donde al menos un (X^7) y (X^7) es un grupo
 5 hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o
 BH_4 ; y

cualquier sustituyente en el ciclopentadienilo
 sustituido o indenilo sustituido es independientemente un
 grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una
 10 combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo
 oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo
 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo
 sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de
 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

15 ii) $(\text{X}^9)(\text{X}^{10})(\text{X}^{11})(\text{X}^{12})\text{M}^3$ (M3-C), en donde

M^3 es titanio, zirconio o hafnio;

(X^9) es un grupo ciclopentadienilo sustituido, en
 donde un sustituyente es un grupo alifático, un grupo
 aromático, o una combinación de grupos alifáticos y
 20 cíclicos, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de
 carbono;

(X^{10}) es un grupo indenilo sustituido, en donde
 un sustituyente es un grupo alifático, un grupo aromático,
 o una combinación de grupos alifáticos y cíclicos,
 25 cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono;

271

(X¹¹) y (X¹²) 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 hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^C₂ o SO₃R^C, en donde R^C es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un (X¹¹) y (X¹²) es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, H, o BH₄; y

cualquier sustituyente adicional en el ciclopentadienilo sustituido o indenilo 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 fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo sílice, o un grupo boro, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

o

iii) cualquier combinación de los mismos; y

c) al menos un activador se selecciona independientemente de:

i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión de retiro de electrones, un

272

mineral en capas, activador-soporte intercambiable en iones, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto organoaluminosiloxano;

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

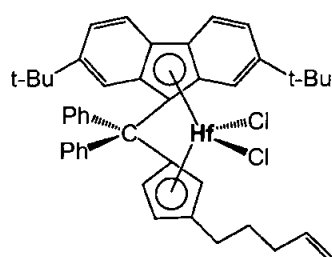
iv) cualquier combinación de los mismos.

41. Un polímero producido por el método de conformidad con la reivindicación 40.

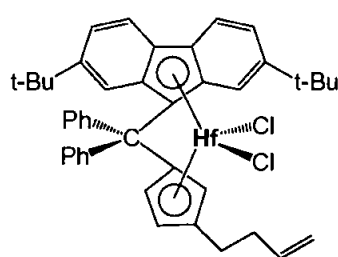
42. Un artículo caracterizado porque comprende un
10 polímero producido por el método de conformidad con la reivindicación 40.

273

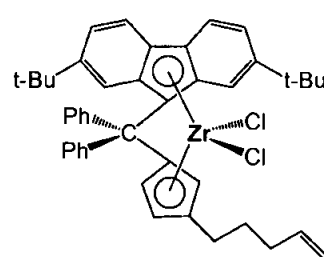
1/3



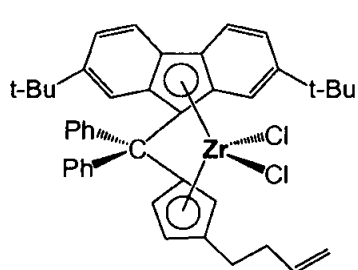
M-1



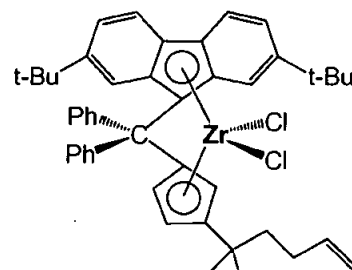
M-2



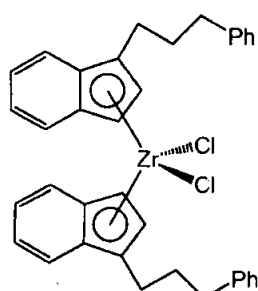
M-3



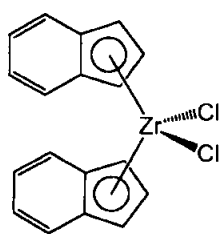
M-4



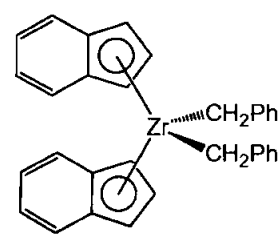
M-5



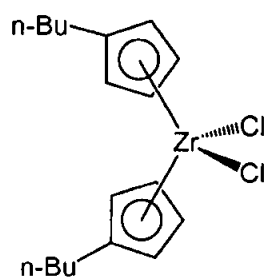
M-A



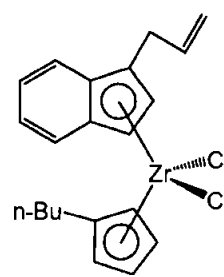
M-B



M-C

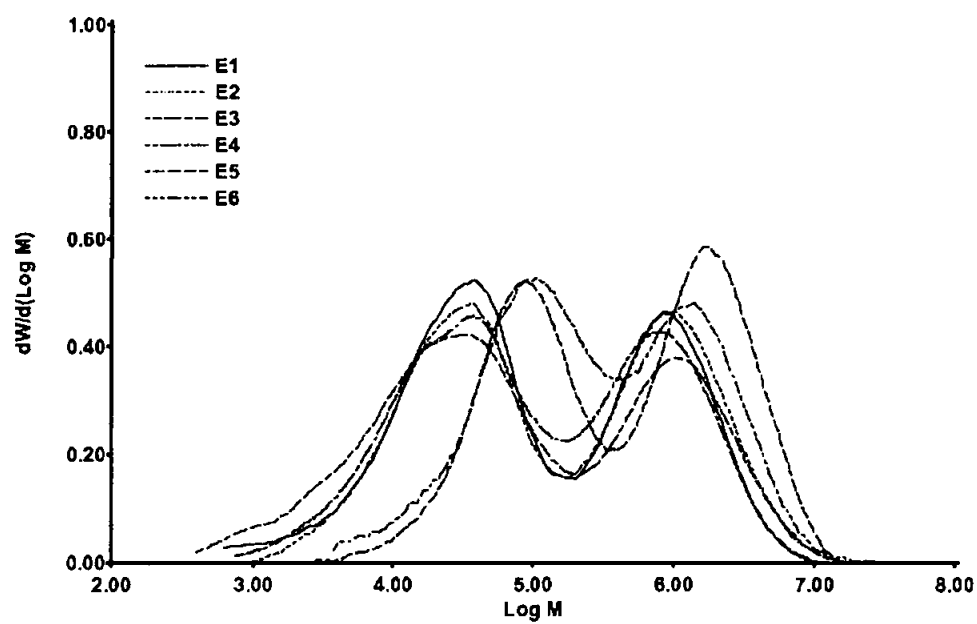


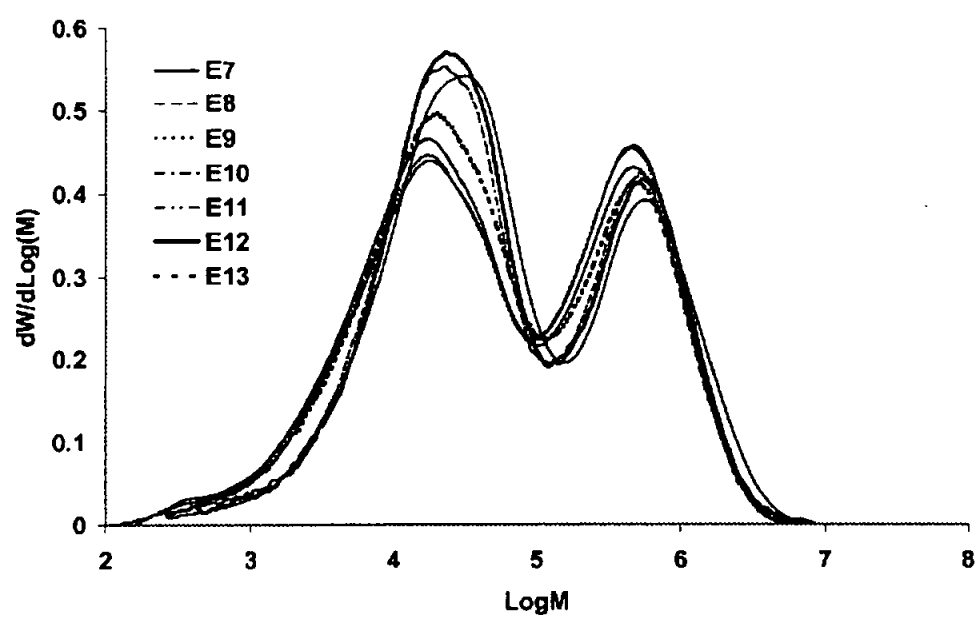
M-D



M-E

274





2716

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
7 September 2007 (07.09.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/101053 A1

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

Tony R. [US/US]; 474 Rd 30, Niotaze, Kansas 67355 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/062555

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

(22) International Filing Date:
22 February 2007 (22.02.2007)

(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.

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/359,972 22 February 2006 (22.02.2006) 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). JAYARATNE, Kumudini C. [LK/US]; 1609 SE King's Drive, #724, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). JENSEN, Michael D [US/US]; 10329 Scaggsville Road, Laurel, Maryland 20723 (US). MCDANIEL, Max P. [US/US]; 1601 Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). MARTIN, 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). LANIER, Jerry T. [US/US]; 1215 Arbor Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). CRAIN,

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

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: DUAL METALLOCENE CATALYSTS FOR POLYMERIZATION OF BIMODAL POLYMERS

(57) Abstract: This invention relates to catalyst compositions, methods, and polymers encompassing at least one first Group 4 metallocene compound comprising bridging η^5 -cyclopentadienyl-type ligands, in combination with at least one second Group 4 metallocene with non-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 a bimodal molecular weight distribution.

WO 2007/101053 A1

27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/062555

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 2005/159300 A1 (JENSEN MICHAEL D [US] ET AL) 21 July 2005 (2005-07-21)	41, 42
Y		1-40
X	US 5 886 202 A (JUNG MICHAEL [DE] ET AL) 23 March 1999 (1999-03-23)	41, 42
Y	tables 2,5,6	1-40
X	US 2005/153830 A1 (JENSEN MICHAEL D [US] ET AL) 14 July 2005 (2005-07-14) claims 9,11	41, 42
	----- -/--	



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

26 July 2007

Date of mailing of the international search report

02/08/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 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

2700

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/062555

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALT, HELMUT G. ET AL: "C1-Bridged fluorenylidene-indenyli- dene 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 -----	1-42
A	EP 0 853 086 A (PHILLIPS PETROLEUM CO [US]) 15 July 1998 (1998-07-15) examples 3-5 -----	1-42
A	ALT, HELMUT G. ET AL: "ansa-Metallocene complexes of type (C13H8-SiR2-C9H6-nR'n)ZrC12 (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 -----	1-42
A	US 6 340 651 B1 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, USA PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, USA) 22 January 2002 (2002-01-22) example 1 -----	1-42
A	WO 99/48934 A (BP CHEM INT LTD [GB]; CLUTTON EDWARD QUENTIN [GB]; HOPE PHILIP STEPHEN) 30 September 1999 (1999-09-30) example 4 -----	1-42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/062555

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005159300	A1	21-07-2005	AU 2005206563 A1 BR PI0507047 A CA 2553993 A1 CN 1930196 A EP 1706437 A1 US 2006229420 A1 WO 2005070977 A1	04-08-2005 12-06-2007 04-08-2005 14-03-2007 04-10-2006 12-10-2006 04-08-2005
US 5886202	A	23-03-1999	NONE	
US 2005153830	A1	14-07-2005	AU 2005205527 A1 BR PI0506769 A CA 2552748 A1 CN 1922220 A EP 1711543 A2 US 2006025546 A1 WO 2005068519 A2	28-07-2005 22-05-2007 28-07-2005 28-02-2007 18-10-2006 02-02-2006 28-07-2005
EP 0853086	A	15-07-1998	AU 697506 B2 AU 4851697 A BR 9803274 A CA 2225197 A1 CN 1188768 A EG 21217 A HU 9800017 A2 ID 20635 A JP 11001489 A NO 980074 A SG 70617 A1 US 6329541 B1 ZA 9800015 A	08-10-1998 16-07-1998 18-01-2000 08-07-1998 29-07-1998 28-02-2001 28-10-1998 04-02-1999 06-01-1999 09-07-1998 22-02-2000 11-12-2001 08-07-1998
US 6340651	B1	22-01-2002	US 2002065190 A1	30-05-2002
WO 9948934	A	30-09-1999	AT 365177 T AU 3045299 A EP 1080121 A1 JP 2002507637 T US 6489427 B1	15-07-2007 18-10-1999 07-03-2001 12-03-2002 03-12-2002

200

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference 210762PCT1	FOR FURTHER ACTION See item 4 below	
International application No. PCT/US2007/062555	International filing date (day/month/year) 22 February 2007 (22.02.2007)	Priority date (day/month/year) 22 February 2006 (22.02.2006)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP		

- This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).
- This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

- This report contains indications relating to the following items:

- | | | |
|-------------------------------------|--------------|---|
| ☒ | Box No. I | Basis of the report |
| ☐ | Box No. II | Priority |
| ☐ | Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| ☐ | Box No. IV | Lack of unity of invention |
| ☒ | Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| ☐ | Box No. VI | Certain documents cited |
| ☐ | Box No. VII | Certain defects in the international application |
| ☒ | Box No. VIII | Certain observations on the international application |

- The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Date of issuance of this report 26 August 2008 (26.08.2008)
	Authorized officer Masashi Honda e-mail: pt08.pct@wipo.int

Form PCT/IB/373 (January 2004)

281

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2007/062555

International filing date (day/month/year)
22.02.2007

Priority date (day/month/year)
22.02.2006

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C08F10/00 C08F4/659 C07F15/00

Applicant
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



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

Date of completion of
this opinion

See form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Parry, Julian

Telephone No. +31 70 340-1032



282

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2007/062555

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

283

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2007/062555

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-40</u>
	No: Claims	<u>41,42</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-42</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-42</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

208

Re Item V

Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

D1: US 2005/159300 A1 (JENSEN MICHAEL D [US] ET AL) 21 July 2005 (2005-07-21)

D2: US-A-5 886 202 (JUNG MICHAEL [DE] ET AL) 23 March 1999 (1999-03-23)

D3: US 2005/153830 A1 (JENSEN MICHAEL D [US] ET AL) 14 July 2005 (2005-07-14)

1. D2 describes catalysts of the type $X-(\text{Ind-R})\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ which are used in conjunction with MAO for ethylene polymerisation, where Flu = fluorenyl and Ind = indenyl; $X = \text{Ph}_2\text{Si}-$ and $R = \text{propenyl}$ or hexenyl ; $X = \text{PhMe-C}$ and $R = \text{propenyl}$, butenyl , pentenyl or hexenyl ; $X = \text{PhMeSi}-$ for $R = \text{butenyl}$, or pentenyl . Polyolefins are produced therewith hence present claims 41 and 42 are not novel.

2. D1 describes catalysts similar to those of D2 of the type $R-X-(\text{Ind})\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, corresponding to present metallocene 1 where the unsaturated alkenyl group R resides instead on the bridging group X. They are used in conjunction with metallocene 2 such as $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ etc which corresponds to present metallocene 2 as found in the present worked examples. D1 is thus considered the closest prior art at this time. D3 is very similar to D1. These systems are used to produce polyolefins, thus present claims 41 and 42 are not novel.

3. D1 describes the above-mentioned catalysts systems from which present claims 1-40 differ in that the group R is attached to the cyclopentadienyl-derived ring (feature 1). The effect of this difference has not been demonstrated over D1 as there are not present comparative examples. The problem to be solved can therefore only be formulated as to provide alternative catalysts and processes for olefin polymerisation. The solution cannot be considered as inventive as feature 1 is described in D2. It is therefore trivial for the skilled person to combine the teachings of D1 and D2 to solve the present problem. Hence claims 1-40 are not inventive.

Re Item VIII

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/US2007/062555

Certain observations on the international application

The following objections are made under Art. 6 (PCT):

1. The independent polyolefin product claims claim 41 and 42 are product by process claims. All the other independent catalyst product claims are actually formulated in terms of processes of contacting components.

2. In claim 28, etc, the organoaluminum cannot be distinguished from the alumoxane as both comprise C-Al bonds.

286

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HUSEMAN, Cheryl L.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380
ETATS-UNIS D'AMERIQUEDate of mailing (day/month/year)
01 November 2007 (01.11.2007)Applicant's or agent's file reference
210762PCT1International application No.
PCT/US2007/062555

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
22 February 2007 (22.02.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380
United States of America

State of Nationality

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☐ the address ☒ the nationality ☐ the residence

Name and Address

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380
United States of America

State of Nationality

US

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the International Preliminary Examining Authority☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Chevallay-Worley Madeleine

e-mail pt08.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 08

Facsimile No. +41 22 338 70 10

Form PCT/IB/306 (October 2005)

I/DFU05TY20

287

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-092439- -00000-0000

Fecha: 2008-09-03 15:07:44 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 287

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

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

COMPLETA ☐

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 ☐

Sandra Rodríguez
Firma Responsable

Fecha SAP 0308

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

289

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D^a ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.

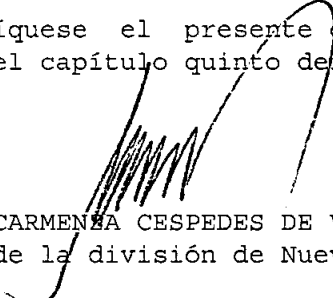
REFERENCIA	Radicación No.	8 92439
	Solicitud internacional	PCT/US2007/062555
	Fecha inicio fase nacional	22/09/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	12294

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMEN CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 03 OCT. 2008
jfernand