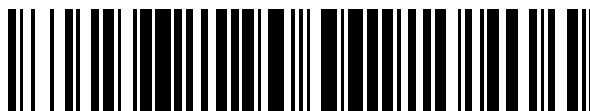


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 938**

51 Int. Cl.:  
**C08F 4/659** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07759695 .5**  
96 Fecha de presentación: **29.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2010577**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2009**

54 Título: **CATALIZADORES DE POLIMERIZACIÓN PARA PRODUCIR POLIMEROS CON BAJOS NIVELES DE RAMIFICACIÓN DE CADENA LARGA.**

30 Prioridad:  
**31.03.2006 US 395961**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.08.2012**

73 Titular/es:  
**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
10001 SIX PINES DRIVE  
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:  
**YANG, Qing;  
MCDANIEL, Max, P.;  
JENSEN, Michael, D.;  
THORN, Matthew, G.;  
MARTIN, Joel, L.;  
YU, Youlu y  
ROHLFING, David, C.**

74 Agente/Representante:  
**Urizar Anasagasti, José Antonio**

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

ES 2 385 938 T3

**CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al campo de composiciones organometálicas, composiciones catalizadoras de polimerización olefínica, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas que utilizan una composición catalizadora, y poliolefinas.

5      **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Se sabe que las mono-1-olefinas ( $\alpha$ -olefinas), que incluyen etileno, pueden polimerizarse con composiciones catalizadoras que emplean titanio, circonio, vanadio, cromo, u otros metales, a menudo combinados con un óxido sólido y en presencia de cocatalizadores. Estas composiciones catalizadoras pueden ser útiles para la homopolimerización de etileno, así como  
10 la copolimerización de etileno con comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, u otras  $\alpha$ -olefinas superiores. Por ello, existe una búsqueda constante de desarrollo de nuevos catalizadores de polimerización olefínica, procesos de activación de catalizadores, y métodos de fabricación y utilización de catalizadores que proporcionarán actividades catalíticas aumentadas y materiales poliméricos ajustados a usos finales específicos.

15 El polietileno (PE) producido por cualquier número de métodos generalmente contiene cantidades pequeñas a moderadas de moléculas ramificadas de cadena larga. En algunos casos, se desea la ramificación de cadena larga (LCB) para mejorar la estabilidad de las burbujas durante la fabricación de películas por soplado o para aumentar la procesabilidad de resinas preparadas con catalizadores de metaloceno. Sin embargo para muchos usos, la  
20 presencia de LCB es considerada no deseable debido al aumento de elasticidad que típicamente imparte a las resinas. Por ello la capacidad de controlar el nivel de LCB en el polietileno al utilizar catalizadores a base de metaloceno es un objetivo deseable.

Un ejemplo de esta necesidad se ve en el uso de catalizadores de *ansa*-metaloceno o con puente, los cuales son catalizadores deseables para algunos propósitos, pero que pueden  
25 tender a producir polímero con niveles de LCB que son perjudiciales para el rendimiento de la película. Por ello, son un objetivo deseable las composiciones catalizadoras y métodos nuevos que permitan un mejor control de los niveles de LCB dentro de un intervalo de especificación deseado.

**RESUMEN DE LA INVENCION**

30 La presente invención abarca composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras y métodos para polimerizar olefinas. En el transcurso del examen de catalizadores de polimerización olefínica a base de metaloceno, se descubrió que el contenido de ramificación de cadena larga (LCB) de las resinas de PE fabricadas con dichos catalizadores estaba relacionado con, entre otras cosas, el tipo de catalizador de metaloceno  
35 empleado, y también estaba relacionado con el activador particular, que incluye el activador de óxido sólido particular o "activador-soporte" que puede constituir un componente de la composición catalizadora.

En la presente invención, por ejemplo, se descubrió que ciertos sistemas catalizadores a

base de metalloceno pueden producir polietileno de alto peso molecular con bajos niveles de LCB, aún en condiciones de temperatura relativamente alta. Los metallocenos útiles en la preparación de composiciones catalizadoras de la presente invención son *ansa*-metallocenos o metallocenos con puente que comprenden un resto insaturado colgante unido al puente del ligando puente.

5 Este resto insaturado colgante es un grupo funcional olefínico, por ello el resto insaturado colgante es denominado como un grupo alquenilo (que contiene olefina).

En un aspecto, la composición catalizadora de la presente invención comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metalloceno; 2) opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador; en donde:

10 a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:  $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M$ , en donde

M es titanio, circonio, o hafnio;

$(X^1)$  y  $(X^2)$  son independientemente un fluorenilo sustituido o un indenilo sustituido; un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que

15 posee la fórmula  $CH_2CH[(CH_2)_nCH=CH_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

$(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee 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 posee hasta 12 átomos de carbono; y

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

b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende un compuesto que posee la fórmula:

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

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

c) el al menos un activador se selecciona independientemente de:

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

ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

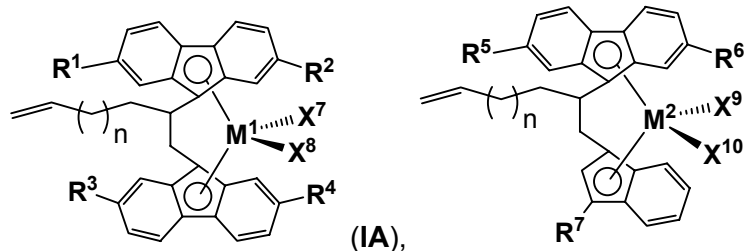
iii) cualquier combinación de los mismos;

en donde el al menos un compuesto de organoaluminio es opcional cuando al menos uno de  $X^3$  y  $X^4$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ .

Por consiguiente, en un aspecto de la presente invención, el al menos un compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando al menos uno de  $X^3$  y  $X^4$  del metaloceno  $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M$  descrito inmediatamente más arriba es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ . De ese modo, aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, será reconocido por aquel con experiencia común que una composición a base de metaloceno que exhibe actividad de polimerización catalítica típicamente comprende el producto de contacto de: 1) un componente de metaloceno; 2) un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprende aún dicho ligando; y 3) un componente activador. En algunos casos, un componente puede funcionar como el componente que proporciona un ligando activable y el componente activador, por ejemplo, un organoaluminoxano. En otros casos, estas dos funciones pueden ser proporcionadas por dos componente separados, tales como un compuesto de organoaluminio que puede proporcionar un ligando alquilo activable para el metaloceno, y un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones que puede proporcionar la función del activador. Además, en algunos casos, el compuesto de metaloceno ya puede comprender un ligando activable tal como un ligando alquilo, por ello, no se requiere un componente que proporcione un ligando activable, pero puede ser un componente opcional del producto de contacto. Por ello, al diseñar el al menos un compuesto de organoaluminio como "opcional" en el producto de contacto, se intenta reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando no es necesario que imparta actividad catalítica a la composición que comprende el producto de contacto, según lo entendido por aquel con experiencia común.

En otro aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; 2) opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador; en donde:

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



(IIA), o una combinación de las

mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo,

cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive;

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

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

el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

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

a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:  $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M$ , en donde

M es titanio, circonio, o hafnio;

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

un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que

posee la fórmula  $CH_2CH[(CH_2)_nCH=CH_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

$(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee 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 posee hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un  $(X^3)$  y  $(X^4)$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; y

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

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

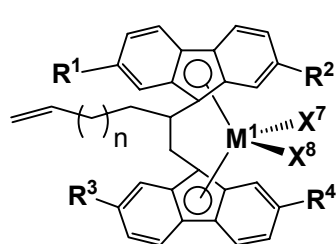
i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos;

5 ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

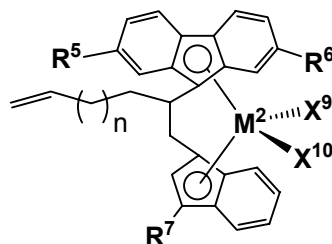
iii) cualquier combinación de los mismos.

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

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



(IA-1),



(IIA-1), o una combinación

de las mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; en

15 donde al menos uno de  $X^7$  y  $X^8$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; y en donde al menos uno de  $X^9$  y  $X^{10}$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

$n$ , en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive; y

20 b) el al menos un activador comprende un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, en donde

el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos,

25 o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

30 En otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, en donde el óxido sólido comprende o en donde el óxido sólido es seleccionado de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los

mismos, o mezclas de los mismos. En este aspecto, el anión atrayente de electrones puede comprender fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, sulfonato sustituido, sulfonato no sustituido, o cualquier combinación de los mismos. Además, el activador-soporte además puede comprender un metal o ion metálico tal como zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño, o cualquier combinación de los mismos. También en este aspecto, el anión atrayente de electrones puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, y similares, lo que incluye cualquier combinación de los mismos.

Aún en otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte puede seleccionarse de un mineral en capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos. En este aspecto, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato sin capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato sin capas, o cualquier combinación de estos materiales.

En otro aspecto, la presente invención además proporciona un proceso para producir una composición de catalizador de polimerización que comprende poner en contacto: al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador; para producir la composición, en donde el al menos un *ansa*-metaloceno, el al menos un compuesto de organoaluminio, y el al menos un activador se definen en la presente memoria. Aún en otro aspecto, la presente invención proporciona un método para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto etileno y un comonómero de  $\alpha$ -olefina opcional con una composición catalizadora en condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero; en donde la composición catalizadora se proporciona según lo descrito en la presente memoria.

En un aspecto de la presente invención, la actividad de las composiciones catalizadoras de la presente invención puede potenciarse poniendo en contacto previamente algunos de los componentes de la reacción de polimerización para formar una primera mezcla, durante un primer período de tiempo, antes de que esta mezcla sea contactada entonces con los componentes remanentes de la reacción de polimerización, formando una segunda mezcla, durante un segundo período de tiempo. Por ejemplo, el compuesto de *ansa*-metaloceno puede precontactarse con otros componentes de la reacción de polimerización, lo que incluye, pero sin limitarse a, por ejemplo, un monómero de  $\alpha$ -olefina y un cocatalizador de organoaluminio, durante algún período de tiempo antes de que esta mezcla sea contactada con los componentes remanentes de la reacción de polimerización, lo que incluye, pero sin limitarse a, un activador-soporte de óxido sólido. La primera mezcla típicamente se denomina la mezcla

“precontactada” y comprende componentes precontactados, y la segunda mezcla típicamente se denomina la mezcla “postcontactada” y comprende componentes postcontactados. Por ejemplo, la mezcla de al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un monómero de olefina, y al menos un compuesto cocatalizador de organoaluminio, antes de que esta mezcla sea contactada con el activador-soporte, es un tipo de mezcla “precontactada”. La mezcla de *ansa*-metaloceno, monómero, cocatalizador de organoaluminio, y activador-soporte ácido, formada a partir del contacto de la mezcla precontactada con el activador-soporte ácido, de ese modo se denomina mezcla “postcontactada”. Esta terminología se utiliza sin importar qué tipo de reacción, si la hubiere, se produce entre los componentes de las mezclas. Por ejemplo, conforme a esta descripción, es posible para el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que se mezcla con el metaloceno o metalocenos y el monómero de olefina, tener una formulación química y estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto utilizado para preparar la mezcla precontactada.

La presente invención también comprende métodos para fabricar composiciones catalizadoras que utilizan al menos un catalizador de *ansa*-metaloceno, opcionalmente al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador. Los métodos de la presente invención incluyen poner en contacto previamente cualquier componente catalizador seleccionado, por ejemplo, el catalizador de metaloceno y un cocatalizador de organoaluminio con una olefina, típicamente pero no necesariamente, un monómero a ser polimerizado o copolimerizado, previo a poner en contacto esta mezcla precontactada con cualquier componente catalizador remanente, en este ejemplo, el activador-soporte de óxido sólido.

Aún en otro aspecto, la presente invención además comprende nuevas composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras, y métodos para polimerizar olefinas que pueden dar como resultado productividad mejorada. En un aspecto, estos métodos pueden llevarse a cabo sin la necesidad de utilizar grandes concentraciones en exceso de catalizador de organoaluminóxano costoso tal como aluminóxano de metilo (MAO), o la composición catalizadora puede estar sustancialmente libre de aluminóxanos tales como MAO. Es decir, las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden tener actividad de polimerización en ausencia sustancial de aluminóxanos.

Adicionalmente, la presente invención incluye un proceso que comprende poner en contacto al menos un monómero y la composición catalizadora en condiciones de polimerización para producir el polímero. De ese modo, la presente invención comprende métodos para polimerizar olefinas que utilizan las composiciones catalizadoras preparadas según lo que se describe en la presente memoria.

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



## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La FIGURA 1 ilustra las estructuras de *ansa*-metalocenos específicos utilizados en los Ejemplos.

La FIGURA 2 proporciona un gráfico de viscosidad de corte cero versus peso molecular, específicamente,  $\log(\eta_0)$  versus  $\log(M_w)$  para polímeros preparados conforme a los Ejemplos inventivos 1-2.

La FIGURA 3 ilustra datos obtenidos del análisis SEC-MALS del copolímero soluble producido en el Ejemplo comparativo 3 (gráfico de  $R_g$  versus  $M_w$ ).

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona nuevas composiciones catalizadoras, métodos para preparar composiciones catalizadoras y métodos para utilizar las composiciones catalizadoras para polimerizar olefinas. En un aspecto, la presente invención incluye una composición catalizadora que comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno o con puente que posee un grupo colgante que contiene olefina (o alquenilo) unido al puente del ligando puente; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador. En otro aspecto, la presente invención comprende métodos para fabricar la composición catalizadora descrita en la presente memoria, y aún en otro aspecto, la presente invención comprende métodos para polimerizar olefinas que emplean la composición catalizadora descrita en la presente memoria. Según lo que se describe más arriba, la designación de el al menos un compuesto de organoaluminio como componente opcional en el producto de contacto, intenta reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando no es necesario que imparta actividad catalítica a la composición que comprende el producto de contacto, según lo entendido por aquel con experiencia común. Sigue una descripción detallada de los componentes del producto de contacto.

### Composición catalizadora y componentes

#### *Los compuestos de metaloceno*

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno o con puente que comprende un grupo alquenilo colgante unido al puente del ligando puente; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador, según lo que además se describe en la presente memoria.

Según lo utilizado en la presente memoria, el término *ansa*-metaloceno o con puente se refiere simplemente a un compuesto de metaloceno en el que los dos ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo en la molécula están conectados por un resto puente. Una clase de *ansa*-metalocenos útiles contienen puentes con dos carbonos, es decir, los dos ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo están conectados por un grupo puente en donde la conexión más corta del resto puente entre los ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo es dos átomos de carbono, aunque el resto puente está sustituido. Los metalocenos de la presente invención son por ello compuestos

de tipo bis( $\eta^5$ -cicloalcdienil) con puente, en donde las porciones de  $\eta^5$ -cicloalcdienilo pueden comprender dos ligandos fluorenilo sustituido, dos ligandos indenilo sustituido, o una combinación de un ligando fluorenilo sustituido y un ligando indenilo sustituido, en donde un sustituyente en estos ligandos es un grupo puente que posee la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  
 5 o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive, en donde cualquier sustituyente es según lo proporcionado en la presente memoria. De ese modo, en este aspecto, un sustituyente en el ligando tipo bis( $\eta^5$ -ciclopentadienilo) puente es el mismo grupo puente que está unido a ambos ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcdienilo, que posee la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  
 10  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2]$ , o un análogo sustituido del mismo. Este resto se denomina en la presente memoria como "grupo alquenilo," sin importar la regioquímica de la funcionalidad alqueno. En este aspecto, el grupo hidrocarbilo que contiene olefina está unido al puente entre los ligandos de tipo ciclopentadienilo, en donde el enlace olefínico es distal a los átomos puente,  
 15 y por ello puede describirse como un grupo alquenilo colgante.

Aún en otro aspecto, el grupo alquenilo puede estar sustituido o no sustituido. Por ejemplo, cualquier sustituyente en el grupo alquenilo, cuando está presente, puede seleccionarse independientemente de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos cíclicos y alifáticos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo  
 20 nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, o un derivado sustituido o un análogo sustituido del mismo, cualquiera de los cuales posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno. Si bien el hidrógeno está detallado como un sustituyente posible en el grupo alquenilo, se debe entender que el hidrógeno puede sumarse a un sustituyente insaturado que sea un sustituyente en el grupo  
 25 alquenilo, y no al enlace doble carbono-carbono del mismo grupo alquenilo. De ese modo, el hidrógeno es un posible sustituyente en cualquier resto insaturado dentro del grupo alquenilo siempre que no se añada a través del resto olefina necesario para que este grupo sea considerado un grupo alquenilo. Además, esta descripción de otros sustituyentes en el átomo del grupo alquenilo puede incluir análogos de estos restos sustituidos, no sustituidos, ramificados,  
 30 lineales, o sustituidos con heteroátomo.

Además de estar sustituido con un grupo puente que contiene alquenilo que posee la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]$  según lo estipulado en la presente memoria, los ligandos de tipo ciclopentadienilo también pueden tener otros sustituyentes. Por ejemplo, cualquier sustituyente adicional puede seleccionarse independientemente de los mismos grupos químicos o restos que  
 35 pueden servir como sustituyentes en el grupo puente de la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]$  descrita en la presente memoria. De ese modo, cualquier sustituyente adicional en los ligandos de tipo ciclopentadienilo puede seleccionarse independientemente de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos cíclicos y alifáticos, un grupo

oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, o un derivado sustituido o análogo de los mismos, cualquiera de los cuales posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno; siempre que estos grupos no finalicen la actividad de la composición catalizadora.

5 Además, la lista incluye sustituyentes que pueden categorizarse en más de una de estas categorías tales como bencilo. Esta lista también incluye hidrógeno, por ello la noción de un indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados lo que incluye, pero sin limitarse a, grupos tetrahydroindenilo, grupos tetrahydrofluorenilo, y grupos octahydrofluorenilo.

10 Los ejemplos de cada uno de estos grupos sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes grupos. En cada ejemplo presentado más abajo, a menos que se especifique lo contrario, R se selecciona independientemente de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, lo que incluye pero sin limitarse a, un derivado o análogo del mismo sustituido con haluro, 15 alcóxido, amida; cualquiera de los cuales posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o hidrógeno. También están incluidos en estos grupos cualquier análogo no sustituido, ramificado o lineal de los mismos.

Los ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un 20 grupo alcadieno, un grupo cíclico, y similares, e incluye todos los análogos sustituidos, no sustituidos, ramificados y lineales o derivados de los mismos, en cada caso que posee de uno a aproximadamente 20 átomos de carbono. De ese modo, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como parafinas y alquenos. Por ejemplo, los grupos alifáticos según lo utilizado en la presente memoria incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, 25 sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, penteno, buteno, y similares.

Los ejemplos de grupos aromáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antraceno, y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos, en cada caso que posee de 6 a aproximadamente 25 carbonos. Los derivados sustituidos de compuestos 30 aromáticos incluyen, pero no se limitan a, tolilo, xililo, mesitilo, y similares, lo que incluye cualquier derivado de los mismos sustituido con heteroátomos.

Los ejemplos de grupos cíclicos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tales como fenilo, grupos bicíclicos y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos, en cada caso que posee de 35 aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. De ese modo los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos tales como furanilo están incluidos en la presente memoria.

En cada caso, los grupos cíclicos y alifáticos son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, grupos tales

como:  $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_q\text{R}_{5-q}$  en donde m es un número entero de 1 a aproximadamente 10, y q es un número entero de 1 a 5, inclusive;  $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_q\text{R}_{11-q}$  en donde m es un número entero de 1 a aproximadamente 10, y q es un número entero de 1 a 11, inclusive; o  $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_5\text{H}_q\text{R}_{9-q}$  en donde m es un número entero de 1 a aproximadamente 10, y q es un número entero de 1 a 9, inclusive.

5 En cada caso y según lo definido más arriba, R se selecciona independientemente de: un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, lo que incluye pero sin limitarse a, un análogo o derivado de los mismos sustituido con haluro, alcóxido, o amida; cualquiera de los cuales posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos cíclicos y alifáticos incluyen, pero no se limitan a:  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ;  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2$ ; cualquier regioisómero de los mismos, y cualquier derivado sustituido de los mismos.

15 Los ejemplos de haluros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

En cada caso, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, cuyos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, grupos alcoxi o ariloxi (-OR) y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos, en donde R es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

20 Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi (-OR) grupos incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi sustituido, y similares.

En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, cuyos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, -SR y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

25 En cada caso, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, -NR<sub>2</sub> o grupos piridilo, y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

30 En cada caso, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo, que incluyen, pero no se limitan a, -PR<sub>2</sub>, y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

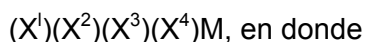
35 En cada caso, los grupos arsénico son grupos que contienen arsénico, que incluyen, pero no se limitan a, -AsR<sub>2</sub>, y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos, en donde R en cada caso es alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, o aralquilo sustituido que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

En cada caso, los grupos carbono son grupos que contienen carbono, que incluyen, pero no se limitan a, grupos haluro de alquilo que comprenden grupos sustituidos con haluro-alquilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos alquenilo haluro de alquenilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos aralquilo o haluro de aralquilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y similares, lo que incluye derivados sustituidos de los mismos.

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

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

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



M es titanio, circonio, o hafnio;

$(X^1)$  y  $(X^2)$  son independientemente un fluorenilo sustituido o un indenilo sustituido; un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que posee la fórmula  $CH_2CH[(CH_2)_nCH=CH_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

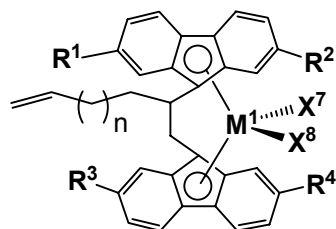
$(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee hasta 20 átomos de carbono; o 4)  $OBR^A_2$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

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

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

hasta 12 átomos de carbono. Aún en otro aspecto, ( $X^3$ ) y ( $X^4$ ) son independientemente seleccionados de un hidrocarbilo que posee de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un haluro. En otro aspecto, ( $X^3$ ) y ( $X^4$ ) son independientemente seleccionados de fluoruro, cloruro, bromuro, o yoduro. Aún en otro aspecto, ( $X^3$ ) y ( $X^4$ ) son cloruro. Aún en otro aspecto, ( $X^3$ ) y ( $X^4$ ) son independientemente un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ .

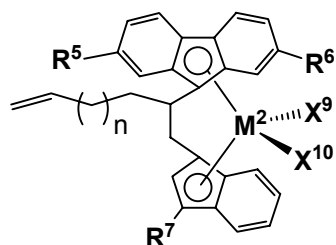
Otro aspecto de la invención estipula que el al menos un *ansa*-metaloceno de la presente invención comprende un compuesto que posee la fórmula:



(IA), en donde

10  $M^1$  es circonio o hafnio;  
 $X^7$  y  $X^8$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^4$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y  
 $n$  es un número entero de 0 a 7, inclusive.

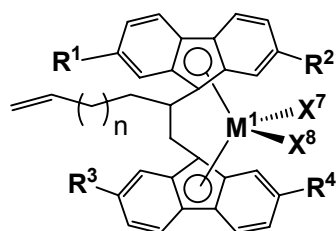
15 En aún en otro aspecto, el al menos un *ansa*-metaloceno de la presente invención comprende un compuesto que posee la fórmula:



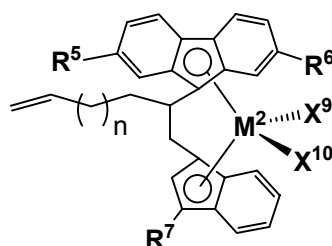
(IIA), en donde

20  $M^2$  es circonio o hafnio;  
 $X^9$  y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;  
 $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y  
 $n$  es un número entero de 0 a 7, inclusive.

Otro aspecto de la presente invención proporciona al menos un *ansa*-metaloceno que comprende un compuesto que posee la fórmula:



(IA-1),



(IIA-1), o una combinación

25

de las mismas, en donde

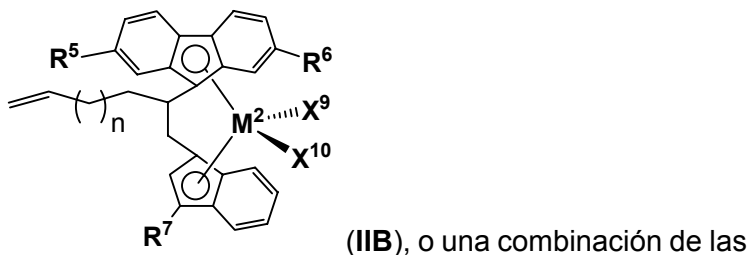
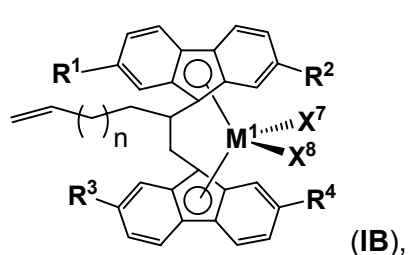
$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; en donde al menos uno de  $X^7$  y  $X^8$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; y en donde al menos uno de  $X^9$  y  $X^{10}$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive.

Aún otro aspecto de la presente invención proporciona al menos un *ansa*-metaloceno que comprende un compuesto que posee la fórmula:



mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente Cl, Br, metilo, o bencilo;

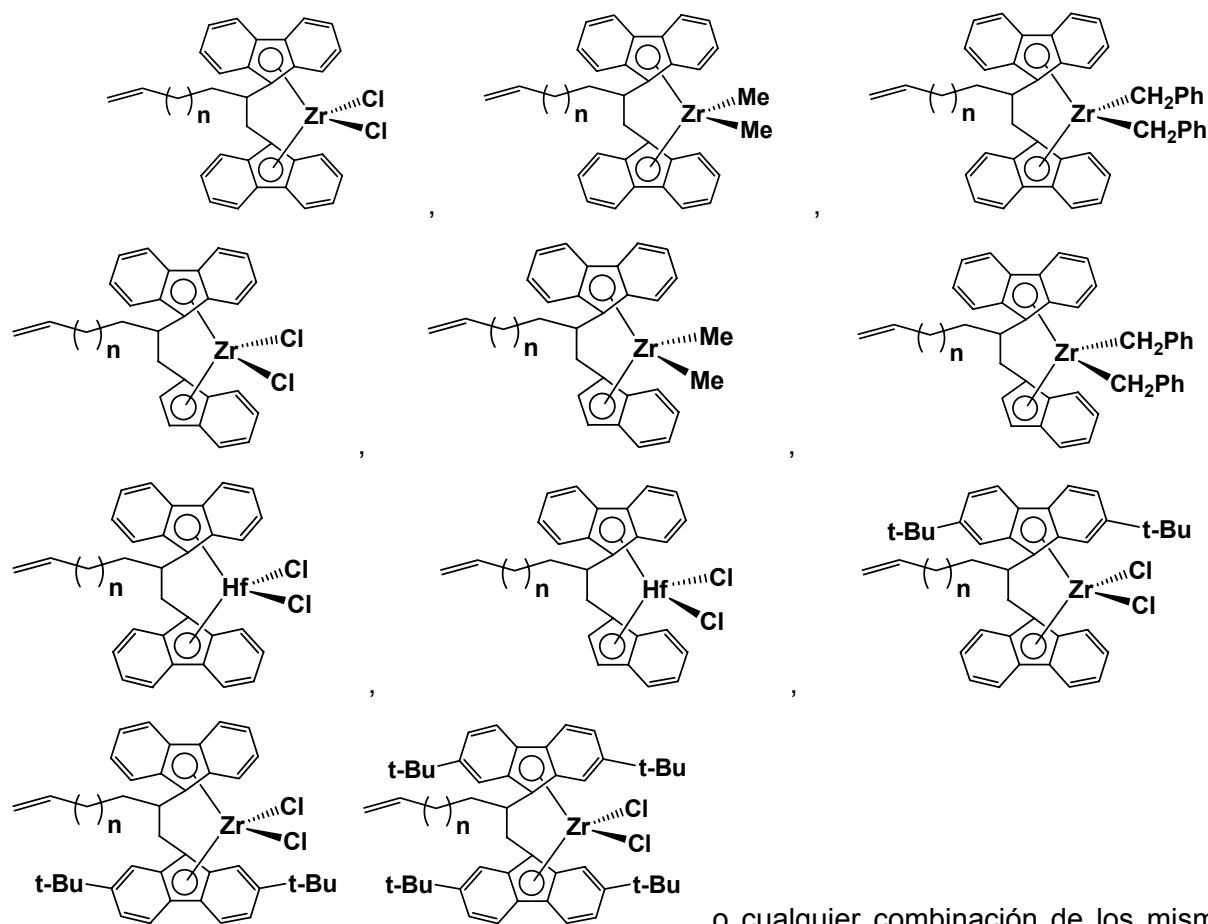
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  son independientemente t-butilo o hidrógeno;

$R^7$  es H, metilo, etilo, n-propilo, o n-butilo, y

n, en cada caso, es un número entero de 1 a 5, inclusive.

En otro aspecto, el al menos un *ansa*-metaloceno de la presente invención comprende, o es seleccionado de, un compuesto que posee la fórmula:

20



5 en donde n en cada caso es un número entero de 1 a 5, inclusive.

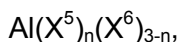
Se han informado numerosos procesos para preparar los compuestos de metalloceno que puede emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses N° 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 10 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.578, 5.705.579, 6.187.880, y 6.509.427 describen dichos métodos. Se han informado otros procesos para preparar el compuesto de metallocenos que pueden emplearse en la presente invención en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A.* **2001**, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, **1986**, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 153-181; Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 15 87-112; Jung, M., Doctoral Dissertation, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1997; Piefer, B., Doctoral Dissertation, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1995; y Zenk, R., Doctoral Dissertation, Universidad de Bayreuth, Bayreuth, Alemania, 1994. Los siguientes tratados también describen dichos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; Nueva York, 1974. ; 20 Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; Nueva York, 1986.



*El compuesto de organoaluminio*

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno que posee un grupo alqueno colgante unido al puente del ligando puente; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador. De ese modo, la designación de el al menos un compuesto de organoaluminio como opcional intenta reflejar que el compuesto de organoaluminio puede ser opcional cuando no es necesario que imparta actividad catalítica a la composición que comprende el producto de contacto, según lo entendido por aquel con experiencia común, por ejemplo, cuando el *ansa*-metaloceno comprende un hidrocarbilo, H, o ligando BH<sub>4</sub>.

Los compuestos de organoaluminio que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos con la fórmula:



en donde (X<sup>5</sup>) es un hidrocarbilo que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X<sup>6</sup>) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X<sup>5</sup>) es un alquilo que posee de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos de restos (X<sup>5</sup>) incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo, y similares. En otro aspecto, los ejemplos de restos (X<sup>5</sup>) 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<sup>6</sup>) puede seleccionarse independientemente de fluoruro, cloruro, bromuro, metóxido, etóxido, o hidruro. Aún en otro aspecto, (X<sup>6</sup>) puede ser cloruro.

En la fórmula Al(X<sup>5</sup>)<sub>n</sub>(X<sup>6</sup>)<sub>3-n</sub>, n es un número de 1 a 3 inclusive, y típicamente, n es 3. El valor de n no está limitado a ser un número entero, por ello esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro, otros compuestos del grupo de organoaluminio, y similares.

Generalmente, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de dialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos de organoaluminio que son útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos. Si el isómero particular de alquilo no está especificado, el compuesto tiene como objetivo incluir todos los isómeros que pueden surgir de un grupo alquilo particular especificado. De ese modo, en otro aspecto, los ejemplos de compuestos de organoaluminio que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio,

trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, la presente invención comprende poner en contacto previamente el *ansa*-metaloceno con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla precontactada, previo al contacto de esta mezcla precontactada con el activador-soporte de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalizadora se prepara de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla precontactada y otra porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla postcontactada preparada cuando la mezcla precontactada entra en contacto con el óxido sólido activador. Sin embargo, todos los compuestos de organoaluminio pueden utilizarse para preparar el catalizador en la etapa de precontacto o postcontacto. Alternativamente, todos los componentes catalizadores pueden ponerse en contacto en una única etapa.

Además, puede utilizarse más de un compuesto de organoaluminio, en la etapa de precontacto o de postcontacto, o en cualquier procedimiento en el que los componentes catalizadores entren en contacto. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio utilizado en ambas mezclas precontactadas y postcontactadas, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por ello, se describen las cantidades totales de compuestos de organoaluminio, sin importar si se utiliza un único compuesto de organoaluminio, o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, los compuestos de organoaluminio típicos utilizados en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, trietilaluminio (TEA), tri-*n*-butilaluminio, triisobutilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

#### *El activador*

En un aspecto, la presente invención incluye una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno según lo descrito en la presente memoria; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y al menos un activador. El al menos un activador puede ser un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones; un mineral en capas; un activador-soporte ion intercambiable; un compuesto de organoaluminóxano; un compuesto de organoboro; un compuesto de organoborato; o cualquier combinación de cualquiera de estos activadores, cada uno de los cuales se proporciona en la presente memoria.

#### *Activador-Soportes de óxido sólido tratados químicamente*

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

atrayente de electrones; en donde el óxido sólido puede ser óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, y similares, o cualquier mezcla o combinación de los mismos; y en donde el anión atrayente de electrones puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, 5 triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fluorofosfatos, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de anión atrayente de electrones. En un 10 aspecto, el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. El óxido sólido puede ser opcionalmente calcinado previo a contactar la fuente de anión atrayente de electrones. El producto de contacto también puede calcinarse durante o después de que el compuesto de óxido sólido entre en contacto con la fuente de anión atrayente de electrones. En este aspecto, el 15 compuesto de óxido sólido puede estar calcinado o no calcinado. En otro aspecto, el activador-soporte puede comprender el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido calcinado y al menos una fuente de anión atrayente de electrones.

Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente exhibe actividad potenciada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. Este tipo 20 activador-soporte también funciona como activador de catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como compuesto de soporte de óxido sólido con una función de ionización, polarización o debilitamiento de enlace adicional, colectivamente denominada función "activadora", debilitando el enlace metal-ligando entre un 25 ligando aniónico y el metal en el metaloceno. De ese modo, se considera que el activador soporte de óxido sólido tratado químicamente exhibe una función "activadora", sin importar si ioniza el metaloceno, sustrae un ligando aniónico para formar un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, simplemente se coordina a un ligando aniónico cuando entra en contacto con el activador-soporte, o cualquier otro mecanismo por el que se pudiera producir 30 ionización, polarización, o debilitamiento de enlace. En la preparación de la composición catalizadora a base de metaloceno de la presente invención, típicamente se utiliza óxido sólido tratado químicamente junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, lo que incluye pero sin limitarse a al menos un compuesto de organoaluminio, cuando el compuesto de metaloceno todavía no comprende dicho ligando.

Aún en otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente de la presente invención 35 comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que es tratado químicamente con un componente atrayente de electrones, y opcionalmente tratado con al menos otro ion metálico. De ese modo, el óxido

sólido de la presente invención incluye materiales de óxido tales como óxido de aluminio, compuestos de "óxido mixto" tales como óxido de silicio y aluminio u óxido de silicio y zirconio u óxido de silicio y titanio, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido de metal mixto tales como óxido de silicio y aluminio, con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, pueden fabricarse mediante co-gelificación, impregnación o deposición química, y están incluidos en la presente invención.

Aún en otro aspecto de la presente invención, el activador-soporte además comprende un metal o ion metálico tal como zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de activador-soportes que además comprenden un metal o ion metálico incluyen, pero no se limitan a, óxido de aluminio clorado impregnado con zinc, óxido de aluminio fluorado impregnado con zinc, óxido de silicio y aluminio clorado impregnado con zinc, óxido de silicio y aluminio fluorado impregnado con zinc, óxido de aluminio sulfatado impregnado con zinc, o cualquier combinación de los mismos.

En otro aspecto, el activador-soporte de óxido sólido tratado químicamente de la presente invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que exhibe comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido se trata químicamente con un componente atrayente de electrones, típicamente un anión atrayente de electrones, para formar un activador-soporte. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente atrayente de electrones aumenta o potencia la acidez del óxido. De ese modo, el óxido sólido tratado químicamente exhibe acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado es mediante la comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas por ácidos.

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

Los ejemplos apropiados de materiales o compuestos de óxido sólido que pueden utilizarse en el óxido sólido tratado químicamente de la presente invención incluyen, pero no se limitan a,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , y similares, lo que incluye óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos

mixtos que pueden utilizarse en el activador-soporte de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, óxidos mixtos de cualquier combinación de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, y similares. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden utilizarse en el activador-soporte de la presente invención también incluyen, pero no se limitan a, óxido de silicio y aluminio, óxido de silicio y titanio, óxido de silicio y zirconio, zeolitas, muchos minerales de arcilla, arcillas pilareadas, óxido de aluminio y titanio, óxido de aluminio y zirconio, aluminofosfato, y similares.

En otro aspecto de la presente invención, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con al menos un componente atrayente de electrones, típicamente una fuente de anión atrayente de electrones. Además, el material de óxido sólido opcionalmente se trata químicamente con al menos otro ion metálico, que puede ser igual o diferente a cualquier elemento metálico que constituye el material de óxido sólido, calcinando después para formar un óxido sólido tratado químicamente que contienen metal o impregnado con metal. Alternativamente, se pone en contacto un material de óxido sólido y una fuente de anión atrayente de electrones y se calcinan simultáneamente. El método por el cual el óxido se pone en contacto con un componente atrayente de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión atrayente de electrones, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Típicamente, después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del compuesto de óxido, anión atrayente de electrones, y opcionalmente el ion metálico se calcina.

El componente atrayente de electrones utilizado para tratar el óxido puede ser cualquier componente que incremente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido en el tratamiento. En un aspecto, el componente atrayente de electrones es típicamente un anión atrayente de electrones obtenido de una sal, un ácido, u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones atrayentes de electrones incluyen, pero no se limitan a, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, y similares, lo que incluye cualquier mezcla y combinación de los mismos. Además, también pueden emplearse otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones atrayentes de electrones en la presente invención. En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido sulfatado, y en otro aspecto, el óxido tratado químicamente comprende óxido de aluminio sulfatado.

Según lo utilizado en la presente memoria, el término alcanosulfonato se refiere a aniones que poseen la fórmula general  $[R^B\text{SO}_2\text{O}]^-$ , en donde  $R^B$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que posee hasta 20 átomos de carbono, que está opcionalmente sustituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF<sub>3</sub>, Ph, xililo, mesitilo, o OPh.

De ese modo, el alcanosulfonato puede denominarse como un alcanosulfonato sustituido o no sustituido. En un aspecto, el grupo alquilo del alcanosulfonato puede tener hasta 12 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo alquilo del alcanosulfonato puede tener hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono. Aún en otro aspecto, los ejemplos de alcanosulfonatos incluyen, pero no se limitan a, metanosulfonato, etanosulfonato, 1-propanosulfonato, 2-propanosulfonato, 3-metilbutanosulfonato, trifluorometanosulfonato, triclorometanosulfonato, clorometanosulfonato, 1-hidroxietanosulfonato, 2-hidroxi-2-propanosulfonato, 1-metoxi-2-propanosulfonato, y similares.

También tal como se utiliza en la presente memoria, el término arenosulfonato se refiere a aniones que poseen la fórmula general  $[\text{Ar}^{\text{A}}\text{SO}_2\text{O}]^-$ , en donde  $\text{Ar}^{\text{A}}$  es un grupo arilo que posee hasta 14 átomos de carbono, que está opcionalmente sustituido con al menos un grupo seleccionado independientemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBu,  $\text{OCF}_3$ , Ph, o OPh. De ese modo, el arenosulfonato puede denominarse como un arenosulfonato sustituido o no sustituido. En un aspecto, el grupo arilo del arenosulfonato puede tener hasta 10 átomos de carbono. En otro aspecto, el grupo arilo del arenosulfonato puede tener 6 átomos de carbono. Aún en otro aspecto, los ejemplos de arenosulfonatos incluyen, pero no se limitan a, bencenosulfonato, naftalenosulfonato, *p*-toluenosulfonato, *m*-toluenosulfonato, 3,5-xilenosulfonato, trifluorometoxibencenosulfonato, triclorometoxibencenosulfonato, trifluorometilbencenosulfonato, triclorometilbencenosulfonato, fluorobencenosulfonato, clorobencenosulfonato, 1-hidroxietanobencenosulfonato, 3-fluoro-4-metoxibencenosulfonato, y similares.

Cuando el componente atrayente de electrones comprende una sal de un anión atrayente de electrones, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de nuevo a ácido durante la calcinación. Los factores que establecen la adecuación de la sal particular para que sirva como una fuente para el anión atrayente de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, los efectos de apareamiento iónico entre el catión y anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes apropiados en la sal del anión atrayente de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio,  $\text{H}^+$ ,  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ , y similares.

Además, puede utilizarse combinaciones de uno o más aniones atrayentes de electrones diferentes, en proporciones variables, para ajustar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes atrayentes de electrones pueden ponerse en contacto con el material de óxido simultáneamente o individualmente, y cualquier orden que proporcione la acidez deseada del activador-soporte. Por ejemplo, un aspecto de la presente invención es emplear dos o más compuestos de fuente de anión atrayente de electrones en dos o más etapas de contacto separados. De ese modo, un ejemplo de dicho proceso por el que un

activador-soporte se prepara es el siguiente. Un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión atrayente de electrones para formar una primera mezcla, la primera mezcla después se calcina, la primera mezcla calcinada después se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión atrayente de electrones para formar una segunda mezcla, seguido por la calcinación de dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primero y el segundo compuesto fuente de anión atrayente de electrones son típicamente compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

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

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión atrayente 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 la presente invención, el activador-soporte de óxido sólido se produce mediante un proceso que comprende:

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

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

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

4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido. De ese modo, el activador-soporte de óxido sólido a veces se denomina simplemente como un compuesto de óxido sólido tratado.

Otro aspecto de la presente invención es producir o formar el activador-soporte de óxido sólido poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión atrayente de electrones, en donde el al menos se calcina un compuesto de óxido sólido antes, durante o después de entrar en contacto con la fuente de anión atrayente de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de aluminosilicatos y organoboratos.

En un aspecto de la presente invención, una vez que el óxido sólido ha sido tratado y secado, puede calcinarse posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se conduce en una atmósfera ambiente o inerte, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante 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. Aún en otro aspecto, la calcinación se conduce desde aproximadamente 1 hora a aproximadamente 50 horas, y en otro aspecto la calcinación se conduce, desde aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas. Aún en otro aspecto,

la calcinación puede llevarse a cabo desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C.

Además, puede utilizarse cualquier tipo de ambiente apropiado durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se conduce en una atmósfera oxidante, tal como aire.

5 Alternativamente, puede utilizarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

En otro aspecto de la invención, el componente de óxido sólido utilizado para preparar el óxido sólido tratado químicamente posee un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,1 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido posee un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, y aún en otro aspecto, mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Aún en otro aspecto, el componente de óxido sólido posee un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido posee un área superficial de aproximadamente 200 a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g, y aún en otro aspecto, de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g.

15 El material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro o ion sulfato, o una combinación de aniones, y tratarse opcionalmente con al menos un ion metálico, después calcinarse para proporcionar el activador-soporte en forma de un sólido particulado. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato, denominada un agente sulfatante, una fuente de ion cloruro, denominada un agente clorante, una fuente de ion fluoruro, denominada un agente fluorante, o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el óxido sólido activador. En otro aspecto, los activador-soportes útiles incluyen, pero no se limitan a: óxido de aluminio bromado; óxido de aluminio clorado; óxido de aluminio fluorado; óxido de aluminio sulfatado; óxido de silicio y aluminio bromado, óxido de silicio y aluminio clorado; óxido de silicio y aluminio fluorado; óxido de silicio y aluminio sulfatado; óxido de silicio y zirconio bromado, óxido de silicio y zirconio clorado; óxido de silicio y zirconio fluorado; óxido de silicio y zirconio sulfatado; óxido de zinc y aluminio clorado, óxido de silicio y aluminio tratado con triflato, una arcilla pilareada tal como una montmorillonita pilareada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; óxido de aluminio fosfatado, u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro, o cloruro; o cualquier combinación de los mismos.

25 Además, cualquiera de los activador-soportes puede tratarse opcionalmente con al menos otro ion metálico, típicamente de un compuesto o sal metálica, en donde el ion metálico puede ser igual a o diferente de cualquier metal que forme el material de óxido sólido.

En un aspecto de la presente invención, el activador-soporte de óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido fluorado en forma de un sólido particulado, de ese modo se añade una fuente de ion fluoruro al óxido mediante el tratamiento con un agente fluorante. Aún en otro aspecto, el ion fluoruro puede añadirse al óxido para formar una suspensión del óxido en un disolvente apropiado tal como alcohol o agua, lo que incluye, pero



sin limitarse a, alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Los ejemplos de agentes fluorantes que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido hidrofúrico (HF), fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), tetrafluoroborato de amonio ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ), hexafluorofosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ), ácido tetrafluorobórico ( $\text{HBF}_4$ ), hexafluorotitanato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ), hexafluorocirconato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ), análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, puede utilizarse bifluoruro de amonio  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  como agente fluorante, debido a su facilidad de uso y rápida disponibilidad.

En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto completamente el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agente fluorantes descritos previamente, pueden utilizarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes fluorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y combinaciones de los mismos. También puede utilizarse fluoruro de hidrógeno gaseoso o el mismo flúor con el óxido sólido que es fluorado durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante es evaporar un agente fluorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

Similarmente, en otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido particulado, de ese modo una fuente de ion cloruro se añade al óxido mediante el tratamiento con un agente clorante. El ion cloruro puede añadirse al óxido para formar una suspensión del óxido en un disolvente apropiado. En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y poner en contacto completamente el óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, pueden utilizarse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, o cualquier combinación de los mismos. También puede utilizarse cloruro de hidrógeno gaseoso o el mismo cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es evaporar un agente clorante en una corriente de gas utilizada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

Cuando el activador es un óxido sólido tratado químicamente, el anión atrayente de electrones puede añadirse típicamente al óxido sólido en una cantidad mayor que aproximadamente 1% en peso del óxido sólido. En otro aspecto el anión atrayente de electrones puede añadirse al óxido sólido en una cantidad mayor que aproximadamente 2% en peso del

óxido sólido, mayor que aproximadamente 3% en peso del óxido sólido, mayor que aproximadamente 5% en peso del óxido sólido, o mayor que aproximadamente 7% en peso del óxido sólido.

En un aspecto, la cantidad de ion atrayente de electrones, por ejemplo ion fluoruro o cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido es generalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido, por ejemplo óxido de silicio y aluminio, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ion atrayente de electrones, por ejemplo ion fluoruro o cloruro, presente antes de calcinar el óxido sólido es de aproximadamente 3 a aproximadamente 25% en peso, y en otro aspecto, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20% en peso. Cuando se utiliza ion haluro como el anión atrayente de electrones, se utiliza en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50% en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido. En otro aspecto, se utiliza haluro en una cantidad suficiente para depositar, después de la calcinación, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 40% en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido, o de aproximadamente 1% a aproximadamente 30% en peso de ion haluro con respecto al peso del óxido sólido. Si se añade ion fluoruro o cloruro durante la calcinación, tal como cuando se calcina en presencia de  $\text{CCl}_4$ , típicamente no existe, o solamente hay niveles de trazas de ion fluoruro o cloruro en el óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede secarse mediante cualquier método conocido en la técnica lo que incluye, pero sin limitarse a, filtración por succión seguido por evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

El óxido de silicio y aluminio utilizado para preparar el óxido de silicio y aluminio tratado puede tener un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. En un aspecto, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, y en otro aspecto, el volumen de poro puede ser mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Además, el óxido de silicio y aluminio puede tener un área superficial mayor que aproximadamente 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . En un aspecto, el área superficial es mayor que aproximadamente 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , y en otro aspecto, el área superficial puede ser mayor que aproximadamente 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . Generalmente, el óxido de silicio y aluminio de la presente invención posee un contenido de óxido de aluminio de aproximadamente 5 a aproximadamente 95%. En un aspecto, el contenido de óxido de aluminio del óxido de silicio y aluminio puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, y en otro aspecto, el contenido de óxido de aluminio del óxido de silicio y aluminio puede ser de aproximadamente 8% a aproximadamente 30% de óxido de aluminio en peso.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido tal como óxido de aluminio u óxido de silicio y aluminio, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sulfatado además se trata con un ion metálico de manera que el óxido sulfonado

calcinado comprenda un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y óxido de aluminio. En un aspecto de la presente invención, el óxido de aluminio sulfatado se forma mediante un proceso en donde el óxido de aluminio es tratado con una fuente de sulfato, lo que incluye por ejemplo, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio, sulfato de zinc, sulfato de aluminio, sulfato de níquel o sulfato de cobre. En un aspecto, este proceso puede realizarse formando una suspensión del óxido de aluminio en un disolvente apropiado tal como alcohol o agua, en el que se haya añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos apropiados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

En este aspecto, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación 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, donde los porcentajes en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse mediante cualquier método conocido en la técnica lo que incluye, pero sin limitarse a, filtración por succión seguido por evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Además de ser tratado con un componente atrayente de electrones tal como ion haluro o sulfato, el óxido sólido inorgánico de la presente invención opcionalmente puede tratarse con una fuente de metal, lo que incluye sales de metal o compuestos que contienen metal. En un aspecto de la invención, estos compuestos pueden añadirse a o impregnarse en el óxido sólido en forma de solución, y posteriormente convertirse en el metal de soporte en la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido además puede comprender un metal seleccionado de zinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, puede utilizarse zinc para impregnar el óxido sólido ya que proporciona buena actividad catalizadora y bajo costo. El óxido sólido puede tratarse con sales de metal o compuestos que contienen metal antes, después, o al mismo tiempo que el óxido sólido es tratado con el anión atrayente de electrones.

Además, puede utilizarse cualquier método para impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, incluye, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Después de cualquier método de contacto, la mezcla contactada del compuesto de óxido, anión atrayente de electrones, y el ion metálico típicamente se calcina. Alternativamente, se ponen en contacto un material de óxido sólido, una fuente de anión atrayente de electrones, y la sal de metal o compuesto que contiene metal y se calcinan simultáneamente.

En otro aspecto, el compuesto de *ansa*-metaloceno puede ponerse en contacto con un monómero de olefina y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo

previo a poner en contacto la mezcla con el activador-soporte ácido. Una vez que la mezcla precontactada de metaloceno, monómero, y componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, lo que incluye pero sin limitarse a un cocatalizador de organoaluminio, se pone en contacto con el activador-soporte ácido, la composición que además comprende el activador-soporte ácido se denomina la mezcla "postcontactada". Puede permitirse que la mezcla postcontactada permanezca en contacto adicional durante un segundo período de tiempo previo a ser cargada en el reactor en el que se llevará a cabo el proceso de polimerización.

Se han informado diversos procesos para preparar activador-soportes de óxido sólido que pueden emplearse en la presente invención. Por ejemplo, las Patentes Estadounidenses Núm. 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 dichos métodos, cada una de los cuales se incorpora por referencia en la presente memoria, en su totalidad.

*Activador-Soportes ion intercambiables y Activador-Soportes de mineral en capas*

En un aspecto de la presente invención, el activador-soporte utilizado en la preparación de las composiciones catalizadoras de la presente invención puede comprender un activador-soporte ion intercambiable, que incluye pero sin limitarse a compuestos o minerales de silicato y aluminosilicato, con estructuras en capas o sin capas, y cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto de la presente invención, pueden utilizarse aluminosilicatos ión intercambiables, en capas tales como arcillas pilareadas como activador-soportes. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte ion intercambiable, opcionalmente puede tratarse con al menos un anión atrayente de electrones tal como aquellos descritos en la presente memoria, aunque típicamente el activador-soporte ion intercambiable no se trata con un anión atrayente de electrones.

En un aspecto, el activador-soporte de la presente invención puede comprender minerales de arcilla que poseen capas y cationes intercambiables capaces de expandirse. Los activador-soportes de mineral de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos ión intercambiables, en capas tales como arcillas pilareadas. Aunque se utiliza el término "soporte", éste no está pensado para ser interpretado como un componente inerte de la composición catalizadora, sino que debe considerarse una parte activa de la composición catalizadora, debido a su asociación íntima con el *ansa*-metaloceno y el componente que proporciona un ligando activable al metaloceno, tal como un organoaluminio. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, se cree que el activador-soporte ion intercambiable sirve como un reactivo insoluble que reacciona con el *ansa*-metaloceno y componentes de organoaluminio para formar una composición catalizadora utilizada para producir polímero.

En un aspecto, los materiales de arcilla de la presente invención incluyen materiales en su estado natural o que han sido tratados con diversos iones mediante humectación, intercambio de iones, o pilarización. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de la presente

invención comprende arcillas que han sido sometidas a intercambio iónico con grandes cationes, lo que incluye cationes de complejos de metal altamente cargados, polinucleares. Sin embargo, los activador-soportes de material de arcilla de la presente invención también incluyen arcillas que han sido sometidas a intercambio iónico con sales simples, que incluyen, pero 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 la presente invención comprende arcillas pilareadas. El término arcillas pilareadas se utiliza para referirse a materiales de arcillas que han sido sometidas a intercambio iónico con grandes cationes, típicamente de complejos de metal altamente cargados, polinucleares. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros grandes iones. De ese modo, el término pilarización se refiere a una simple reacción de intercambio en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados con iones grandes altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos después se inmovilizan dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido de metal que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. De ese modo, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura reticulada expandida y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material de pilarización y el material de arcilla original utilizado. Los ejemplos de pilarización y arcillas pilareadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Ch. 3, páginas 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente Estadounidense Núm. 4.452.910; Patente Estadounidense Núm. 5.376.611; y Patente Estadounidense Núm. 4.060.480; cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que poseen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede utilizarse cualquier arcilla pilareada que pueda aumentar la polimerización de olefinas en la composición catalizadora de la presente invención. Por ello, los minerales de arcilla apropiados para la pilarización incluyen, pero no se limitan a: alofanos; esmectitas, tanto dioctahedral (Al) como tri-octahedral (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; las arcillas fibrosas que incluyen pero sin limitarse a sepiolitas, atapulgitas, y paligorsquitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita; o cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla pilareada comprende bentonita o montmorilonita, se observa que el componente principal de bentonita es montmorilonita.

La arcilla pilareada puede pretratarse en la presente invención. Por ejemplo, en una realización, una bentonita pilareada se pretrató secándola a aproximadamente 300°C bajo una

atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Este ejemplo de un pretratamiento no es restrictivo, debido a que pueden llevarse a cabo etapas de precalentamiento tales como esta a muchas otras temperaturas y tiempos, lo que incluye una combinación de etapas de temperatura y tiempo, 5 todas las cuales están incluidas en la presente invención.

Los activador-soportes ion intercambiables tales como arcillas pilareadas utilizados para preparar las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero sin limitarse a, zeolitas, óxidos inorgánicos, 10 óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que pueden utilizarse en este sentido incluyen, pero no se limitan a, óxido de silicio, óxido de silicio y aluminio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de aluminio fluorado, óxido de aluminio silatado, óxido de torio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, óxido de silicio fosfatado, óxido de aluminio fosfatado, 15 óxido de silicio y titanio, óxido de silicio/óxido de titanio coprecipitado, óxido de aluminio fluorado/silatado, y cualquier combinación o mezcla de los mismos.

La cantidad de compuesto de *ansa*-metaloceno en relación con el activador-soporte ion intercambiable utilizado para preparar la composición catalizadora de la presente invención es típicamente de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 15% en peso del complejo de *ansa*-metaloceno, en base al peso del componente activador-soporte (no en base a la mezcla 20 final de metaloceno-arcilla). También se descubrió que desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso de *ansa*-metaloceno funciona bien para producir un catalizador que opere en las actividades deseadas.

La mezcla de *ansa*-metaloceno y activador-soporte de arcilla puede ponerse en contacto y mezclarse durante cualquier longitud de tiempo para permitir el contacto completo entre el 25 *ansa*-metaloceno y el activador-soporte. La suficiente deposición del componente metaloceno sobre la arcilla puede lograrse sin calentar una mezcla de arcilla y complejo de metaloceno. Por ejemplo, el compuesto de *ansa*-metaloceno y el material de arcilla simplemente se mezclan desde aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 200°F para lograr la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el activador-soporte de arcilla. En otro aspecto, el 30 compuesto de *ansa*-metaloceno y el material de arcilla se mezclan desde aproximadamente 100°F a aproximadamente 180°F para lograr la deposición del *ansa*-metaloceno sobre el activador-soporte de arcilla.

En otro aspecto, la presente invención incluye composiciones catalizadoras que comprenden un activador-soporte ácido, que puede comprender un mineral en capas. El término 35 “mineral en capas” se utiliza en la presente memoria para describir materiales tales como minerales de arcilla, arcillas pilareadas, arcillas ion intercambiables, arcillas exfoliadas, arcilla exfoliadas gelificadas en otra matriz de óxido, minerales en capas mezclados o diluidos con otros materiales, y similares, o cualquier combinación de los mismos. Cuando el activador-soporte

ácido comprende un mineral en capas, opcionalmente puede tratarse con al menos un anión atrayente de electrones tal como aquellos descritos en la presente memoria, aunque típicamente el mineral en capas no es tratado con un anión atrayente de electrones. Por ejemplo, al menos un mineral de arcilla puede utilizarse como activador-soporte.

5 Los minerales de arcilla generalmente incluyen el gran grupo de minerales en capas similares a láminas, finamente cristalinos que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y similares, y que constituyen una clase de minerales de silicato hidratado y aluminosilicato con estructuras similares a láminas y áreas superficiales muy elevadas. Este término también se utiliza para describir silicatos de magnesio hidratados con una estructura de filosilicato. Los ejemplos de minerales de arcilla que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, ambos dioctahedral (Al) y tri-octahedral (Mg) y derivados de los mismos tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas que incluyen pero sin limitarse a sepiolitas, atapulgitas, y paligorsquitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita; o cualquier combinación de las mismas. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen a los grupos de arcillas caolinita, montmorilonita, o illita. Las arcillas pilareadas también pueden utilizarse como activador-soporte de la presente invención, según lo descrito en la presente memoria. Las arcillas pilareadas comprenden minerales de arcilla, típicamente del grupo esmectita y otros filosilicatos además de sepiolitas y paligorsquitas, que han sido sometidos a intercambio iónico con grandes cationes de complejo metálico altamente cargado típicamente polinucleares.

En un aspecto de la presente invención, cuando se utilizan minerales en capas como activador-soportes o activadores de metaloceno, los minerales en capas típicamente son calcinados previamente a su uso como activadores. Las temperaturas de calcinación típicas pueden variar de 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 de organoaluminóxano y cocatalizadores opcionales de organoaluminóxano*

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 *ansa*-metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto de 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 atrayente de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos;
- 35 iii) al menos un compuesto de organoboro u organoborato; o
- iii) cualquier combinación de los mismos.

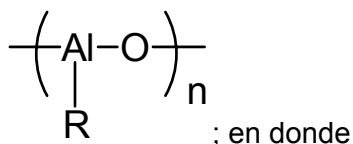
En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende, o una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de, al

menos *ansa*-metaloceno; opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; al menos un activador; y opcionalmente, al menos un co-catalizador de organoaluminoxano; en donde el activador puede seleccionarse independientemente de los activadores proporcionados inmediatamente más arriba. De ese modo, en este aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de al menos un *ansa*-metaloceno; al menos un compuesto de organoaluminio; al menos un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones; y opcionalmente, un cocatalizador de aluminoxano. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de la presente invención puede estar sustancialmente libre de aluminoxanos, y en otro aspecto, la composición catalizadora de la presente invención posee actividad de polimerización en ausencia sustancial de aluminoxanos.

De ese modo, los compuestos de organoaluminoxano pueden servir como activadores, solos o en combinación con otros activadores descritos en la presente memoria, y solos o en combinación con el al menos un compuesto de organoaluminio. Cuando los compuestos de organoaluminoxano se utilizan como activadores, pueden utilizarse en ausencia de los compuestos de organoaluminio opcionales. Cuando los compuestos de organoaluminoxano se utilizan en combinación con otros activadores descritos en la presente memoria, los organoaluminoxanos típicamente son referidos como cocatalizadores de organoaluminoxano.

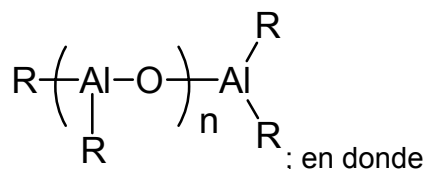
Los aluminoxanos también son referidos como poli(óxidos de hidrocarbilo aluminio) u organoaluminoxanos. Los otros componentes catalizadores típicamente se ponen en contacto con el aluminoxano en un disolvente de compuesto de hidrocarburo saturado, aunque puede utilizarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los reactivos, intermedios, y productos de la etapa de activación. La composición catalizadora formada de esta manera puede recolectarse mediante métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica, que incluyen pero sin limitarse a filtración, o la composición catalizadora puede introducirse en el reactor de polimerización sin ser aislada.

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



R es un alquilo lineal o ramificado que posee de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 10 están incluidos en la presente invención. El resto (AIRO)<sub>n</sub> mostrado aquí también constituye la unidad de repetición en un aluminoxano lineal. De ese modo, los aluminoxanos lineales que poseen la fórmula:





R es un alquilo lineal o ramificado que posee de 1 a 10 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 50, también están incluidos en la presente invención.

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

De ese modo, los aluminoxanos generalmente pueden representarse por las fórmulas tales como  $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n$ ,  $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n \text{AlR}_2$ , y similares, en donde el grupo R es típicamente un alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo en donde n típicamente representa un número entero de 1 a aproximadamente 50. En una realización, los compuestos de aluminoxano de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propil-aluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butil-aluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentil-aluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentil-aluminoxano, iso-pentil-aluminoxano, neopentilaluminoxano, o combinaciones de los mismos.

Si bien los organoaluminoxanos con diferentes tipos de grupos R están incluidos en la presente invención, el aluminoxano de metilo (MAO), aluminoxano de etilo, o aluminoxano de isobutilo son cocatalizadores opcionales típicos utilizados en las composiciones catalizadoras de la presente invención. Estos aluminoxanos se preparan a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces son denominados como poli(óxido de metil aluminio), poli(óxido de etil aluminio), y poli(óxido de isobutil aluminio), respectivamente. También está dentro del ámbito de la invención utilizar un aluminoxano en combinación con un trialquilaluminio, tal como lo descrito en la Patente Estadounidense Núm. 4.794.096.

La presente invención contempla muchos valores de n en las fórmulas de aluminoxano  $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n$  y  $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n \text{AlR}_2$ , y típicamente n es al menos aproximadamente 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepara, se almacena y se utiliza el organoaluminoxano, el valor de n puede ser variable dentro de una única muestra de aluminoxano, y dichas combinaciones de organoaluminoxano están comprendidas en los métodos y composiciones de la presente invención.

En la preparación de la composición catalizadora de la presente invención que comprende un activador o cocatalizador de aluminoxano, la relación molar del aluminio en el aluminoxano y el metaloceno en la composición es usualmente de aproximadamente 1:10 a

aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar del aluminio en el aluminoxano y metaloceno en la composición es usualmente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. La cantidad de aluminoxano opcional añadido a una zona de polimerización es una cantidad dentro de un intervalo 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 organoaluminoxanos pueden prepararse mediante diversos procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de preparaciones de organoaluminoxano se describen en las Patentes Estadounidenses Núm. 3.242.099 y 4.808.561. Un ejemplo de cómo puede prepararse un aluminoxano es el siguiente. El agua, que se disuelve en un disolvente orgánico inerte, puede hacerse reaccionar con un compuesto de un alquil aluminio tal como  $AlR_3$  para formar el compuesto de organoaluminoxano deseado. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a esta afirmación, se cree que este método sintético puede producir una mezcla de ambas especies de aluminoxano  $(R-Al-O)_n$  lineal y cíclica, ambas de las cuales están incluidas en la presente invención. Alternativamente, los organoaluminoxanos pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de alquil aluminio tal como  $AlR_3$  con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

#### *Activadores de organoboro y organoborato*

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

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

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: al menos un *ansa*-metaloceno; un cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto de organoaluminio; y opcionalmente, un activador-soporte. En este aspecto, no se requiere que la composición catalizadora comprenda un activador-soporte. Cualquier compuesto de *ansa*-metaloceno descrito en la presente memoria puede combinarse con cualquiera de los cocatalizadores de organoboro u organoborato descritos en la presente memoria, o cualquier combinación de cocatalizadores de organoboro u

organoborato descritos en la presente memoria, junto con un componente que proporciona un ligando activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metaloceno, cuando los compuestos de metaloceno todavía no comprenden dicho ligando, tal como un compuesto de organoaluminio; para formar una composición catalizadora. Además, cualquier combinación de compuestos de *ansa*-metaloceno descrita en la presente memoria puede combinarse con cualquier cocatalizador de organoboro u organoborato; un compuesto de organoaluminio; opcionalmente, al menos un aluminoxano; y opcionalmente, un activador-soporte; para formar una composición catalizadora de la presente invención. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de la presente invención está sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato, y en otro aspecto, la composición catalizadora de la presente invención posee actividad de polimerización en ausencia sustancial de compuestos de organoboro u organoborato.

En un aspecto, según lo dispuesto en la presente memoria, el término compuesto de "organoboro" puede utilizarse para referirse a compuestos de boro neutrales, sales de borato, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los compuestos de organoboro de la presente invención pueden seleccionarse de, o pueden comprender, un compuesto de fluoroorgano boro, un compuesto de fluoroorgano borato, o una combinación de los mismos. Puede utilizarse cualquier compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato conocido en la técnica. El término compuestos de fluoroorgano boro tiene su significado habitual para referirse a compuestos neutrales de la forma  $BY_3$ . El término compuesto de fluoroorgano borato también tiene su significado habitual para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorgano boro de la forma  $[\text{catión}]^+[\text{BY}_4]^-$ , donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Para conveniencia, los compuestos de fluoroorgano boro y fluoroorgano borato están incluidos en cualquier referencia a compuestos de organoboro, o individualmente por cualquiera de los nombres según lo requiera el contexto.

Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato que pueden utilizarse como cocatalizadores en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como, *N,N*-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de *N,N*-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, y similares, lo que incluye mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorgano boro 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, lo que incluye mezclas de los mismos.

Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la siguiente teoría, estos ejemplos de compuestos de fluoroorgano borato y fluoroorgano boro, y compuestos relacionados, están pensados para formar aniones "coordinantes débiles" cuando se combinan con compuestos de organometal, según lo descrito en la Patente Estadounidense 5.919.983.

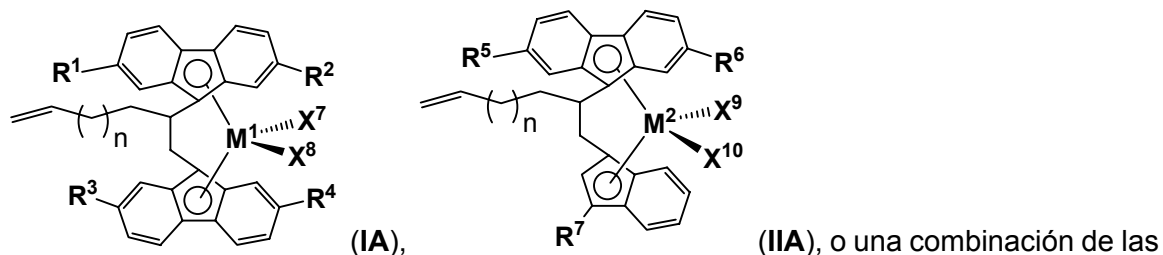
Generalmente, puede utilizarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro en la

presente invención. En un aspecto, la relación molar del compuesto de organoboro y compuesto de metalloceno en la composición es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato utilizado como cocatalizador para el metalloceno está en un intervalo de aproximadamente 0,5 mol a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metalloceno. En un aspecto, la cantidad de compuesto de fluoroorgano boro o fluoroorgano borato utilizado como cocatalizador para el metalloceno está en un intervalo de aproximadamente 0,8 mol a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro por mol de compuesto de metalloceno.

*Ejemplos no restrictivos de la composición catalizadora*

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

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive;

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

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

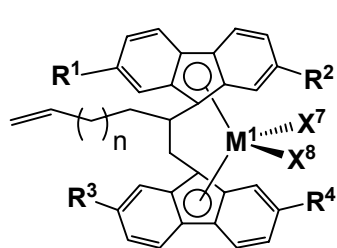
el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato,

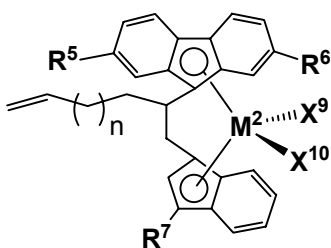
fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

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

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



(IB),



(IIB), o una combinación de las

mismas, en donde

- 10  $M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;  
 $X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente Cl, Br, metilo, o bencilo;  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  son independientemente t-butilo o hidrógeno;  
 $R^7$  es H, metilo, etilo, n-propilo, o n-butilo, y  
n, en cada caso, es un número entero de 1 a 5, inclusive;

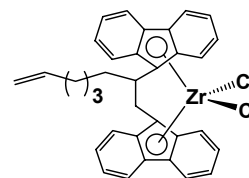
- 15 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier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

- 20 c) el al menos un activador comprende un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, en donde

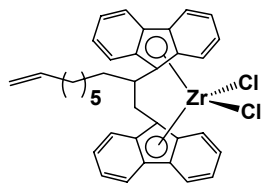
el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

- 25 el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

- 30 Aún otro aspecto o ejemplo no restrictivo de la presente invención proporciona una composición catalizadora, en donde la composición catalizadora puede comprender, o la composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un activador-soporte, en donde:



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



, o una combinación de los mismos;

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

5 c) el al menos un activador comprende un óxido sólido fluorado.

En aún en otro aspecto o ejemplo no restrictivo, la composición catalizadora puede comprender, o la composición catalizadora puede comprender el producto de contacto de, al menos un *ansa*-metaloceno precontactado, al menos un compuesto de organoaluminio precontactado, al menos una olefina precontactada, y al menos un activador-soporte postcontactado, en donde cada uno del *ansa*-metaloceno, el compuesto de organoaluminio, la olefina, y el activador-soporte son proporcionados en la presente memoria.

*El cocatalizador del compuesto iónico ionizante opcional*

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora que comprende, o una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; 2) opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador, según lo descrito en la presente memoria. En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición catalizadora según lo descrito en la presente memoria, que comprende un cocatalizador de compuesto iónico ionizante opcional además de estos otros componentes. Sin embargo, en un aspecto, la composición catalizadora de la presente invención está sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes, y en otro aspecto, la composición catalizadora de la presente invención posee actividad de polimerización en ausencia sustancial de compuestos iónicos ionizantes. Los ejemplos de compuesto iónico ionizante se describen en las Patentes Estadounidenses Número 5.576.259 y 5.807.938.

Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede funcionar para potenciar la actividad de la composición catalizadora. Aunque no nos ceñimos a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede ser capaz de reaccionar con el compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en un compuesto de metaloceno catiónico. Nuevamente, aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede funcionar como compuesto ionizante extrayendo completamente o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no  $\eta^5$ -alcadienilo tal como ( $X^3$ ) o ( $X^4$ ) del *ansa*-metaloceno. Sin embargo, ningún aspecto de la presente invención depende de cualquier teoría de acción, sin importar si el compuesto iónico ionizante ioniza el metaloceno; sustrae el

ligando ( $X^3$ ) o ( $X^4$ ) en una manera como para formar un par iónico; debilita al menos un enlace metal- $(X^3)$  y/o metal- $(X^4)$  en al menos un *ansa*-metaloceno; simplemente se coordina a al menos un ligando ( $X^3$ ) y/o ( $X^4$ ); o cualquier otro mecanismo o combinación de mecanismos por los que se produce la activación. Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active el metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante es evidente en la actividad potenciada de la composición catalizadora en su totalidad, en comparación con una composición catalizadora que contiene composición catalizadora que no comprende cualquier compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis(fenil)borato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetraquis(fenil)borato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetraquis(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio,

tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetraquis(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de plata, o tetraquis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, o cualquier combinación de los mismos. Sin embargo, estos compuesto iónico ionizante son ejemplares, y el compuesto iónico ionizante no se limita a los mismos en la presente invención.

*El monómero de olefina*

En un aspecto de la presente invención, los reactivos insaturados que son útiles en los procesos de polimerización con composiciones catalizadoras y procesos de la presente invención incluyen compuestos olefínicos que poseen de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y que poseen al menos un enlace doble olefínico. La presente invención incluye procesos de homopolimerización que utilizan una única olefina tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad principal de etileno (>50 porcentaje molar) y una cantidad menor de comonómero <50 porcentaje molar), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno deben tener de tres a aproximadamente 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

En la presente invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales ( $\alpha$ ), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, con funcionalidad, y sin funcionalidad. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con los catalizadores de la presente 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 de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, lo que incluye pero sin limitarse a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también pueden polimerizarse según lo que se describe más arriba.

En un aspecto, cuando se desea un copolímero, el monómero etileno puede copolimerizarse con un comonómero. En otro aspecto, los 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 comonomero puede ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno.

5 En un aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona del reactor para producir el copolímero es generalmente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 99 por ciento en peso de comonomero en base al peso total del monómero y comonomero. En un aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona del reactor para producir el copolímero es generalmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso de comonomero en base al peso total de monómero y comonomero. En otro aspecto, la cantidad de comonomero introducido en una zona del reactor es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso de comonomero, y aún en otro aspecto, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso de comonomero en base al peso total de monómero y comonomero. Alternativamente, puede utilizarse una cantidad suficiente para dar las concentraciones en peso descritas más arriba, en el copolímero producido.

15 Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a esta teoría, en el caso de que se utilicen olefinas ramificadas, sustituidas o con funcionalidad como reactivos, se cree que el impedimento estérico puede impedir y/o disminuir la velocidad del proceso de polimerización. De ese modo, no se esperaría que las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina removidas en cierto modo del enlace doble carbono-carbono impidan la reacción de la manera que los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al enlace doble carbono-carbono lo harían. En un aspecto, al menos un reactivo para las composiciones catalizadoras de la presente invención es etileno, por lo que las polimerizaciones son homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina diferente acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida, o no sustituida. Además, las composiciones catalizadoras de la presente invención pueden utilizarse en la polimerización de compuestos de diolefina, lo que incluye pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, y 1,5-hexadieno.

#### **Preparación de la composición catalizadora**

En un aspecto, la presente invención incluye una composición catalizadora y un método que comprende poner en contacto al menos un compuesto de *ansa*-metaloceno, al menos un activador, y opcionalmente al menos un compuesto de organoaluminio, según lo descrito en la presente memoria. El método descrito en la presente memoria incluye cualquier serie de etapas de contacto que permite poner en contacto cada uno de los componentes proporcionados, cualquier orden de componentes o mezclas de componentes de contacto. Si bien no tienen como objetivo ser restrictivos, los ejemplos de etapas de contacto están ejemplificados típicamente en la presente memoria utilizando un activador-soporte de óxido sólido tratado y un cocatalizador de organoaluminio. Estas etapas ejemplares pueden incluir cualquier número de etapas de precontacto y postcontacto, y además pueden incluir utilizar un monómero de olefina como componente de contacto en cualquiera de esas etapas. Los ejemplos de métodos

preparativos para preparar la composición catalizadora de la presente invención están a continuación.

En un aspecto de la presente invención, el *ansa*-metaloceno puede precontactarse con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero olefínico a ser polimerizado, y un cocatalizador de organoaluminio durante un primer período de tiempo previo a poner en contacto esta mezcla precontactada con el activador-soporte de óxido sólido. Por ejemplo, el primer período de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el *ansa*-metaloceno, el monómero olefínico, y el cocatalizador de organoaluminio puede variar típicamente desde aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, y es típico de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 hora. Los tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos también son típicos.

Una vez que la mezcla precontactada de *ansa*-metaloceno, monómero de olefina, y cocatalizador de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido activador, esta composición (que además comprende el activador de óxido sólido) se denomina la mezcla postcontactada. Típicamente, puede permitirse que la mezcla postcontactada permanezca en contacto durante un segundo período de tiempo, el tiempo de postcontacto, previo a iniciarse el proceso de polimerización. En un aspecto, los tiempos de postcontacto entre el activador-soporte de óxido sólido y la mezcla precontactada típicamente varían de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, y es típico de 0,1 a aproximadamente 1 hora. También son típicos los tiempos de postcontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

En otro aspecto de la presente invención, los diversos componentes catalizadores (por ejemplo, *ansa*-metaloceno, activador-soporte, cocatalizador de organoaluminio, y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) pueden ponerse en contacto en el reactor de polimerización simultáneamente mientras la reacción de polimerización está procediendo. Alternativamente, cualquiera de dos o más de estos componentes catalizadores pueden ser "precontactados" en un recipiente o tubo previo a su ingreso a la zona de reacción. Esta etapa de precontacto puede ser un proceso continuo, en el que el producto precontactado es suministrado continuamente al reactor, o puede ser un proceso por etapas o por lotes en el que puede añadirse un lote de producto precontactado para fabricar una composición catalizadora. Esta etapa de precontacto puede llevarse a cabo durante un período de tiempo que puede variar de unos pocos segundos a tanto como varios días, o más. En este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. También en este aspecto, la etapa de precontacto continuo puede durar típicamente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

Alternativamente el proceso de precontacto puede llevarse a cabo en múltiples etapas, en vez de una única etapa, en las que múltiples mezclas son preparadas, comprendiendo cada una

un grupo diferente de componentes catalizadores. Por ejemplo, al menos dos componentes catalizadores pueden ponerse en contacto para formar una primera mezcla, seguido por el contacto de la primera mezcla con al menos otro componente catalizador para formar una segunda mezcla, etcétera.

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

En otro aspecto, uno o más de los componentes catalizadores puede dividirse y utilizarse en diferentes tratamientos de precontacto. Por ejemplo, puede suministrarse parte de un componente catalizador a un primer recipiente de precontacto para precontactarse con al menos otro componente catalizador, mientras el remanente de ese mismo componente catalizador  
15 puede suministrarse en un segundo recipiente de precontacto para precontactarse con al menos otro componente catalizador, o puede suministrarse directamente al reactor, o una combinación de los mismos. El precontacto puede llevarse a cabo en cualquier equipo apropiado, tal como tanques, tanques de mezclado agitados, diversos dispositivos de mezclado estático, un tubo, un  
20 frasco, un recipiente de cualquier tipo, o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, por ejemplo, una composición catalizadora de la presente invención se prepara poniendo en contacto 1-hexeno, y trietilaluminio, triisobutilaluminio, o tri-n-butilaluminio, y un *ansa*-metaloceno durante al menos aproximadamente 30 minutos, seguido por el contacto de esta mezcla precontactada con un activador-soporte de óxido de aluminio sulfatado durante  
25 al menos aproximadamente 10 minutos hasta una hora para formar el catalizador activo.

La etapa de precontacto típicamente aumenta la productividad del polímero en comparación con la misma composición catalizadora que se prepara sin esta etapa de precontacto. La composición catalizadora de actividad potenciada de la presente invención puede utilizarse para la homopolimerización de un monómero de  $\alpha$ -olefina tal como etileno o  
30 copolimerización de una  $\alpha$ -olefina y un comonómero. Sin embargo, no se requieren ni una etapa de precontacto ni una etapa de postcontacto para la presente invención.

La mezcla postcontactada puede calentarse a una temperatura y durante una duración suficiente para permitir la adsorción, impregnación, o interacción de la mezcla precontactada y el activador-soporte de óxido sólido, de manera tal que una porción de los componentes de la  
35 mezcla precontactada es inmovilizada, absorbida, o depositada sobre los mismos. Por ejemplo, la mezcla postcontactada puede calentarse desde entre aproximadamente 0°F a aproximadamente 150°F. Las temperaturas entre aproximadamente 40°F a aproximadamente 95°F son típicas si la mezcla se calentara.

En un aspecto, la relación molar del compuesto de *ansa*-metaloceno y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar del compuesto de *ansa*-metaloceno y el 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 compuesto de *ansa*-metaloceno y la cantidad total de compuesto de organoaluminio en ambas la mezcla precontactada y la mezcla postcontactada combinadas.

Cuando se utiliza la etapa de precontacto, generalmente, la relación molar del monómero de olefina y el compuesto de *ansa*-metaloceno 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 la presente invención, la relación en peso del activador de óxido sólido y el compuesto de organoaluminio puede variar de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1.000:1. En otro aspecto, la relación en peso del activador de óxido sólido y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 100:1, y aún en otro aspecto, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1.

En otro aspecto de la presente invención, la relación en peso del *ansa*-metaloceno y el activador-soporte de óxido sólido puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Aun otro aspecto de la presente invención es la relación en peso del *ansa*-metaloceno y el activador-soporte de óxido sólido que puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:100.000, y en otro aspecto, de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1000.

Un aspecto de la presente invención es que el aluminóxano no se requiere para formar la composición catalizadora descrita en la presente memoria, una característica que permite costos inferiores de producción de polímero. Por consiguiente, en un aspecto, la presente invención puede utilizar compuestos de organoaluminio de tipo  $AlR_3$  y un activador-soporte en ausencia de aluminóxanos. Adicionalmente, no se requiere ningún compuesto de borato costoso o  $MgCl_2$  para formar la composición catalizadora de la presente invención, aunque opcionalmente puede utilizarse aluminóxano, compuestos de borato,  $MgCl_2$ , o cualquier combinación de los mismos en la composición catalizadora de la presente invención. Además, en un aspecto, pueden utilizarse cocatalizadores tales como aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos iónicos ionizantes, o cualquier combinación de los mismos como cocatalizadores con un *ansa*-metaloceno, un activador-soporte, y un compuesto de organoaluminio. Sin 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.

De ese modo, en un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para producir una composición catalizadora, que comprende:

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

5 poner en contacto la mezcla precontactada con al menos un activador-soporte y opcionalmente un compuesto adicional de organoaluminio durante un segundo período de tiempo para formar una mezcla postcontactada que comprende al menos un *ansa*-metaloceno postcontactado, al menos un compuesto de organoaluminio postcontactado, al menos una olefina postcontactada, y al menos un activador-soporte postcontactado. En un aspecto, el al menos un *ansa*-metaloceno puede comprender un compuesto que posee la fórmula:

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

M es titanio, circonio, o hafnio;

$(X^1)$  y  $(X^2)$  son independientemente un fluorenilo sustituido o un indenilo sustituido; un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que

15 posee la fórmula  $CH_2CH[(CH_2)_nCH=CH_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

$(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbiloasililo, cualquiera de los cuales posee 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 posee hasta 12 átomos de carbono; y

25 cualquier sustituyente en el grupo puente, cualquier sustituyente adicional en el fluorenilo sustituido, y cualquier sustituyente adicional en el indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos cíclicos y alifáticos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, o un grupo boro, cualquiera de los cuales posee de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno.

En un aspecto, la actividad catalítica del catalizador de la presente invención es típicamente mayor que o 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 la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 250 gP/(gCTSO·hr), y en otro aspecto, una actividad mayor que o igual a aproximadamente 500 gP/(gCTSO·hr). Aún en otro aspecto, el catalizador de la presente invención puede caracterizarse por una actividad mayor que o igual a aproximadamente 1000 gP/(gCTSO·hr), y en otro aspecto, una actividad mayor que o igual a aproximadamente 2000 gP/(gCTSO·hr). En otro aspecto, esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión utilizando isobutano como diluyente, con una temperatura de polimerización de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 105 °C, y una presión total de aproximadamente

31,67 kg/cm<sup>2</sup> (450 psig) a aproximadamente 38,71 kg/cm<sup>2</sup> (550 psig). El reactor no debe tener sustancialmente ninguna indicación de cualquier escala de pared, recubrimiento u otras formas de suciedad al realizar estas mediciones.

#### **Utilidad de la composición catalizadora en los procesos de polimerización**

5 Los catalizadores de la presente invención están destinados para cualquier método de polimerización de olefina conocido en la técnica, utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. Según lo utilizado en la presente memoria, el "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros son referidos como  
10 resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden ser referidos como reactores de lotes, suspensión, fase gaseosa, solución, alta presión, tubulares o autoclaves. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclaves  
15 o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procesos continuos podrían utilizar descarga de producto continua o intermitente. Los procesos también pueden incluir reciclado directo completo o parcial de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender  
20 un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores de igual o diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las  
25 condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero sin limitarse a, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores gaseosos, una combinación de reactores de bucle y gaseoso, múltiples  
30 reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o reactores gaseosos. Los múltiples reactores pueden ser operados en serie o en paralelo.

Conforme a un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Dichos reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente,  
35 catalizador y opcionalmente cualquier comonómero pueden suministrarse continuamente a un reactor de bucle donde se produce 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 eliminación continua desde este reactor de una suspensión que

comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede evaporarse instantáneamente para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden utilizarse diversas tecnologías para esta etapa de separación lo que incluye pero sin limitarse a, evaporación instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como proceso de forma de partículas), que es bien conocido en la técnica se describe, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses Núm. 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 por referencia en su totalidad en la presente memoria.

Los diluyentes apropiados utilizados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, el monómero que es polimerizado e hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes apropiados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de bucle puede producirse en condiciones a granel donde no se utiliza ningún diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno según lo descrito en la Patente Estadounidense Núm. 5.455.314, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Conforme a aún otro aspecto de la presente invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas son conocidos en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros continuamente sometidos a ciclos a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede extraerse del lecho fluidizado y reciclarse nuevamente al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede extraerse del reactor y puede añadirse monómero nuevo y fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa de múltiples pasos de olefinas, en el que las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes suministrando al mismo tiempo un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las Patentes Estadounidenses Núm. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304, cada uno de los cuales se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

Conforme a aún otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave, siendo ambos conocidos en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añade monómero fresco,

iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser transportado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalizadores puede transportarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden entremezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener las condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Conforme a aún otro aspecto de la 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 mediante agitación apropiada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero en la fase de vapor puede ponerse en contacto con el producto de reacción catalítico, en presencia o ausencia del 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 mejor control de temperatura y mantener mezclas uniformes de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores son conocidos en la técnica.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente invención además pueden comprender cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes catalizadores, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores apropiados para la presente invención además pueden comprender sistemas para purificación de carga de alimentación, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento de reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio, y control de proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, peso molecular del polímero y distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización apropiada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización conforme a la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente esto 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 apropiadas también variarán conforme al reactor y tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 70,39 kg/cm<sup>2</sup> (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa está usualmente en aproximadamente 14,08 kg/cm<sup>2</sup> (200 psig) a aproximadamente 35,19 kg/cm<sup>2</sup> (500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclave generalmente se corre



a aproximadamente 1407,80 kg/cm<sup>2</sup> (20.000 psig) a aproximadamente 5279,25 kg/cm<sup>2</sup> (75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que se produce a temperaturas y presiones generalmente más altas. La operación arriba del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

5 La concentración de diversos reactivos puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que será formado por la resina y el método para formar ese producto determina las propiedades de resina deseadas. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, resbalamiento, relajación del estrés y rigidez. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso  
10 molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores, y dadores de electrones son importantes en la producción de estas propiedades  
15 de resina. Se utiliza comonómero para controlar la densidad del producto. Se utiliza hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Pueden utilizarse co-catalizadores para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Pueden utilizarse modificadores para controlar las propiedades del producto y dadores de electrones para afectar la estereoregularidad. Además, la concentración de venenos debe minimizarse ya que afectan las reacciones y  
20 propiedades del producto.

El polímero o resina puede formarse generando diversos artículos, que incluyen, pero sin limitarse a, botellas, tambores, juguetes, recipientes domésticos, utensilios, productos de película, tambores, tanques de gasolina, tuberías, geomembranas y revestimientos. Pueden utilizarse diversos procesos para formar estos artículos, que incluyen, pero sin limitarse a,  
25 moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, termoformado, moldeo por vaciado y similares. Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueadores, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y  
30 secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardante de llama, antiestáticos, agentes barredores, absorbentes, potenciadores de olor y agentes de degradación.

### **Polímeros de etileno preparados conforme a la presente invención**

En un aspecto, el polímero de etileno producido al utilizar la composición catalizadora de  
35 la presente invención típicamente se caracteriza por niveles más bajos de ramificación de cadena larga (LCB) que los que se observan típicamente al utilizar un compuesto de *ansa*-metaloceno similar sin un resto que contiene olefina colgado al ligando puente. La FIGURA 1 ilustra las estructuras de *ansa*-metalocenos específicos utilizados para preparar los polímeros

en los Ejemplos 1-3, y la FIGURA 2 ilustra las propiedades de diversos copolímeros de etileno-1-hexeno producidos conforme a la presente invención. La FIGURA 3 ilustra una propiedad de la porción soluble del copolímero de etileno-1-hexeno producido conforme al catalizador comparativo. Las condiciones de polimerización y datos de peso molecular para los polímeros preparados conforme a los Ejemplos 1-3 se resumen en la Tabla 1.

La FIGURA 2 ilustra un gráfico de viscosidad de corte cero versus peso molecular, específicamente,  $\log(\eta_0)$  versus  $\log(M_w)$  para polímeros preparados conforme a los Ejemplos inventivos 1 y 2, y además ilustra como se manifiestan los niveles reducidos de LCB. Se observa que los polímeros de polietileno lineal siguen una relación de ley de potencias entre su viscosidad de corte cero,  $\eta_0$ , y su peso molecular peso promedio,  $M_w$ , con una potencia muy cercana a 3,4. Esta relación es mostrada mediante una recta con una pendiente de 3,4 cuando se grafica el logaritmo de  $\eta_0$  versus el logaritmo de  $M_w$ . Generalmente se acepta que las desviaciones de esta recta de polímero lineal son causadas por la presencia de ramificación de cadena larga (LCB). Janzen y Colby presentaron un modelo que predice la desviación esperada del gráfico lineal de  $\log(\eta_0)$  vs.  $\log(M_w)$  para frecuencias dadas de LCB como función del peso molecular peso promedio del polímero. Véase: "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," *J. Mol. Struct.* 485-486, 569-584 (1999), que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

De ese modo, la FIGURA 2 representa el logaritmo de  $\eta_0$  versus el logaritmo de  $M_w$  para polímeros preparados conforme a la presente invención, ilustra la dependencia de viscosidad de fusión de corte cero sobre el peso molecular peso promedio ( $M_w$ ), y demuestra que estos polímeros están solamente muy levemente desviados de la bien conocida "recta de Arnett" de la ley de potencias de 3,4 que se utiliza como indicación de un polímero lineal (*J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 649). Por consiguiente, los polímeros inventivos conforme a los Ejemplos 1 y 2 se caracterizan por niveles muy bajos de LCB.

No hubo ninguna sustancia insoluble en los ejemplos inventivos. Sin embargo, se descubrió que los polímeros fabricados a partir del metaloceno comparativo en el Ejemplo 3 contenían aproximadamente 8% de sustancias insolubles, lo que es una indicación de un polímero no lineal. La FIGURA 3 ilustra los datos obtenidos del análisis SEC-MALS de la porción soluble del copolímero de etileno-1-hexeno producido en el Ejemplo comparativo 3 (gráfico de  $R_g$  versus  $M_w$ ), al utilizar un compuesto de *ansa*-metalloceno sin un resto colgante que contiene olefina al ligando puente (véase: FIGURA 1). De ese modo, se utilizó la combinación de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y detección por dispersión de luz de múltiples ángulos (MALS) para detectar y caracterizar la ramificación de polímeros. Según lo ilustrado en la FIGURA 3, los diagramas obtenidos del análisis SEC-MALS al graficar el radio de giro ( $R_g$ ), una medición de tamaño molecular, versus  $M_w$ , del copolímero de etileno-1-hexeno producido en el Ejemplo 3, demuestra un aspecto de la utilidad de la invención en la reducción de LCB. La desviación del radio de giro ( $R_g$ ) de un control lineal conocido (HiD9640 en este caso) indica

ramificación. De ese modo, los datos de la FIGURA 3 demuestran que los polímeros comparativos preparados al utilizar un *ansa*-metaloceno sin un resto que contiene olefina unido al ligando puente (FIGURA 1, Ejemplo 3) están considerablemente desviados del estándar lineal, HiD9640, en el extremo de peso molecular alto del gráfico de  $R_g$  vs.  $M_w$ . Por ello, en oposición a los polímeros inventivos, los polímeros de control o comparativos examinados mostraron LCB sustancial medida que  $M_w$  aumentaba.

### Definiciones

Para definir más claramente los términos utilizados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado en la presente memoria por referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionados en la presente memoria, rige la definición o uso proporcionados en la presente memoria.

El término “polímero” se utiliza en la presente memoria para significar homopolímeros que comprenden etileno y/o copolímeros de etileno y otro comonomero olefínico. “Polímero” también se utiliza en la presente memoria para significar homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable descrito en la presente memoria.

El término “cocatalizador” generalmente se utiliza en la presente memoria para referirse a los compuestos de organoaluminio que puede constituir un componente de la composición catalizadora, pero también se refiere a los componentes opcionales de la composición catalizadora que incluyen, pero sin limitarse a, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organoborato, o compuestos iónicos ionizantes, según lo descrito en la presente memoria. En un aspecto, los cocatalizadores pueden ser compuestos de organoaluminio de la fórmula  $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ , en donde ( $X^5$ ) es un hidrocarbilo que posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; ( $X^6$ ) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales posee de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. El término cocatalizador puede utilizarse sin importar la función del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que el compuesto podría operar.

El término mezcla “precontactada” se utiliza en la presente memoria para describir una primera mezcla de los componentes catalizadores que entran en contacto durante un primer período de tiempo previo a la primera mezcla que está siendo utilizada para formar una segunda mezcla o mezcla “postcontactada” de los componentes catalizadores que entran en contacto durante un segundo período de tiempo. Típicamente, la mezcla precontactada describe una mezcla de metaloceno, monómero de olefina, y compuesto de organoaluminio, antes de que esta mezcla sea contactada con el activador-soporte ácido y opcionalmente un compuesto de organoaluminio. De ese modo, “precontactada” describe los componentes que son utilizados para entrar en contacto uno con otro, pero previo a poner en contacto los componentes en la segunda mezcla postcontactada. Por consiguiente, la presente invención puede diferenciar ocasionalmente entre un componente utilizado para preparar la mezcla precontactada y ese

componente después de que la mezcla ha sido preparada. Por ejemplo, conforme a esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio precontactado, una vez que entra en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente a partir de un compuesto de organoaluminio diferente utilizado para preparar la mezcla precontactada. En este caso, el compuesto de organoaluminio o componente precontactado se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se utilizó para preparar la mezcla precontactada.

Similarmente, el término mezcla “postcontactada” se utiliza en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalizadores que entran en contacto durante un segundo período de tiempo, y un componente del que es el “precontactado” o primera mezcla de componentes catalizadores que fueron contactados durante un primer período de tiempo. Típicamente, el término mezcla “postcontactada” se utiliza en la presente memoria para describir la mezcla de metaloceno, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio, y activador-soporte ácido, formado a partir de poner en contacto la mezcla precontactada de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para fabricar la mezcla postcontactada. Generalmente, el componente adicional añadido para fabricar la mezcla postcontactada es el activador de óxido sólido, y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio igual o diferente del compuesto de organoaluminio utilizado para preparar la mezcla precontactada, según lo descrito en la presente memoria. Por consiguiente, la presente invención también puede ocasionalmente diferenciar entre un componente utilizado para preparar la mezcla postcontactada y ese componente después de que la mezcla ha sido preparada.

El término “ansa-metaloceno” se utiliza como un término general para un compuesto de metaloceno con puente, en el que dos ligandos del tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo en la molécula están conectados por un resto puente. Los ansa-metalocenos específicos útiles en la presente invención incluyen un compuesto de metaloceno en el que dos ligandos del tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo en la molécula están conectados por un resto puente, en donde la conexión más corta entre los dos ligandos del tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo comprende dos átomos de carbono. De ese modo, la longitud del puente o la cadena entre los dos ligandos de tipo ciclopentadienilo es dos átomos, aunque este resto puente sea sustituido. De ese modo, los metalocenos de la presente invención son compuestos de tipo bis( $\eta^5$ -cicloalcadienilo) con puente, en donde las porciones de  $\eta^5$ -cicloalcadienilo incluyen ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, o una combinación de un ligando indenilo y un ligando fluorenilo, que incluyen análogos sustituidos y análogos parcialmente saturados de los mismos. Los sustituyentes posibles en estos ligandos incluyen hidrógeno, por ello la descripción “derivados sustituidos de los mismos” en la presente invención incluye ligandos  $\eta^5$  parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido,

y similares. En algunos contextos, el metaloceno se denomina simplemente como el “catalizador”, de la misma manera el término “cocatalizador” se utiliza en la presente memoria para referirse al compuesto de organoaluminio.

5 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 desarrollo del cocatalizador de aluminio, *ansa*-metaloceno, cualquier monómero de olefina utilizado para preparar una mezcla precontactada, o el activador de óxido sólido después de combinar estos componentes. Por ello, los términos composición catalizadora, mezcla catalizadora, y similares incluyen composiciones heterogéneas y composiciones  
10 homogéneas.

El término “hidrocarbilo” se utiliza 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 derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomos de los mismos. A menos que  
15 se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilo de la presente invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilo pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

El término grupo “hidrocarbiloóxido” se utiliza genéricamente para referirse colectivamente  
20 a ambos grupos alcóxido y arilóxido. A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbiloóxido de la presente invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbiloóxido pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

El término grupo “hidrocarbilamino” se utiliza genéricamente para referirse  
25 colectivamente a los grupos alquilamino (NHR), arilamino (NHA<sub>r</sub>), dialquilamino (NR<sub>2</sub>), y diarilamino (NA<sub>r</sub><sub>2</sub>). A menos que se especifique lo contrario, los grupos hidrocarbilo amino de la presente invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos hidrocarbilamino pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

30 El término “alquenilo” se utiliza ampliamente para especificar un grupo hidrocarbilo que comprende un resto alqueno, sin importar la regioquímica particular del resto alqueno e incluyendo todos los isómeros estereoquímicos. De ese modo, por ejemplo, el término alquenilo tiene como objetivo incluir cualquier grupo alquilo sustituido con CH=CMe<sub>2</sub> o sustituido con CH=CH<sub>2</sub>, sin importar donde se produce la sustitución dentro del grupo alquilo. Los términos  
35 tales como grupo hidrocarbilo que contiene olefina o grupo colgante que contiene olefina típicamente se utilizan en forma intercambiable con grupo alquenilo, lo que ilustra nuevamente que estos términos no tiene como objetivo ceñirse a la ubicación particular del enlace doble C=C dentro del grupo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquenilos de la presente

invención típicamente comprenden hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En un aspecto, los grupos alquénilos pueden tener hasta 12 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, o hasta 6 átomos de carbono.

5 Los términos “óxido sólido tratado,” “óxido sólido tratado químicamente,” y similares se utilizan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico, sólido, tratado de porosidad relativamente alta, que exhibe comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente atrayente de electrones, típicamente un anión, y que es calcinado. El componente atrayente de electrones es típicamente un compuesto fuente de anión atrayente de electrones. De ese modo, el compuesto de óxido sólido tratado comprende el producto de  
10 contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto fuente de anión atrayente de electrones. Típicamente, el compuesto de óxido sólido tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido, ácido, ionizante. Los términos soporte o activador-soporte no son utilizados para indicar que estos componentes sean inertes, y este componente no debe interpretarse como un componente inerte de la composición catalizadora.

15 El término “activador,” según lo utilizado en la presente memoria, generalmente se refiere 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 activable tal como un ligando alquilo o hidruro al metalloceno, cuando el compuesto de metalloceno aún no comprende dicho ligando; en un catalizador que puede polimerizar olefinas. Este término se utiliza sin importar si un activador ioniza  
20 el metalloceno, sustrae un ligando aniónico para formar un par iónico, debilita un enlace metal-ligando en el metalloceno, simplemente se coordina a un ligando aniónico, o cualquier otro mecanismo. Según lo descrito en la presente memoria, el producto de contacto comprende al menos un activador, que puede seleccionarse independientemente de: i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, un mineral en  
25 capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos; ii) un compuesto de organoaluminoxano; iii) un organoboro o un compuesto de organoborato; o iv) cualquier combinación de estos componentes.

El término “arcilla” se utiliza en la presente memoria para referirse a ese componente de la composición catalizadora, una porción sustancial de la cual constituye un mineral de arcilla o  
30 una mezcla de minerales de arcilla que han sido pretratados mediante intercambio de cationes, pilarización o simplemente humectación, que pueden utilizarse como activador-soporte en la composición catalizadora descrita en la presente memoria. El compuesto de metal de transición y cocatalizador de organometal se hacen reaccionar con el activador-soporte de arcilla para formar el catalizador activo. Aunque no tenemos el propósito de ceñirnos a la siguiente  
35 afirmación, el componente de arcilla de la composición catalizadora de la presente invención probablemente funciona como activador-soporte para el compuesto de metal de transición, así como un cocatalizador desde el punto de vista que está en íntimo contacto físico químico con el componente de metal de transición.

Según lo utilizado en la presente memoria, el término colectivo “mineral de arcilla” se utiliza en la presente memoria para describir el gran grupo de minerales de arcilla similares a láminas finamente cristalinos que se encuentran en la naturaleza en sedimentos de grano fino, rocas sedimentarias, y similares. Los minerales de arcilla son una clase de silicato hidratado y minerales de aluminosilicato 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. Muchos minerales de arcilla comunes pertenecen a los grupos de arcillas caolinita, montmorilonita, o illita. De ese modo, el término “mineral de arcilla” no se utiliza en la presente memoria para referirse a tierra de grano fino que consiste en partículas de mineral, no necesariamente minerales de arcilla, que son menores que aproximadamente 0,002 mm en tamaño.

El término “arcilla pilareada” se utiliza en la presente memoria para referirse a un componente de la composición catalizadora que comprende minerales de arcilla, típicamente del grupo esmectita y otros filosilicatos además de sepiolitas y paligorsquitas, que han sido sometidos a intercambio iónico con cationes grandes, de complejo metálico altamente cargados, típicamente polinucleares. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. De ese modo, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados con iones grandes, altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos después son inmovilizados dentro de las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en “pilares” de óxido de metal, lo que soporta efectivamente las capas de arcilla como estructuras similares a columnas. Los ejemplos de pilarización y arcillas pilareadas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, eds.) Ch. 3, páginas 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente Estadounidense Núm. 4.452.910; Patente Estadounidense Núm. 5.376.611; y Patente Estadounidense Núm. 4.060.480; cada una de las que se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

Aunque en la práctica o ensayo de la invención puede utilizarse cualquier método, dispositivo, y material similar o equivalente a aquellos descritos en la presente memoria, los métodos, dispositivos y materiales típicos se describen en la presente memoria.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria por referencia con el propósito de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podrían utilizarse en conexión con la invención descrita actualmente. Las publicaciones debatidas más arriba y en todo el texto se proporcionan únicamente para su divulgación previamente a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe interpretarse como una

admisión de que los inventores no tienen derecho a adelantar dicha divulgación en virtud de la invención previa.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, cualquier estructura general presentada también incluye todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, estereoisómeros, y similares, que pueden surgir de un grupo particular de sustituyentes. La estructura general también incluye todos los enantiómeros, diaestereómeros, y otros isómeros ópticos ya sea en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, según el contexto lo requiera.

La presente invención además está ilustrada por los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como que imponen limitaciones al ámbito de la misma. Por el contrario, debe entenderse claramente que puede recurrirse a otros diversos aspectos, realizaciones, modificaciones, y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en la presente memoria, puede sugerirse para aquel con experiencia común en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o el ámbito de las reivindicaciones anexadas.

En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique lo contrario, las síntesis y preparaciones descritas en la presente memoria se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se compraron en fuentes comerciales y típicamente se secaron sobre óxido de aluminio activado previo al uso. A menos que se especifique lo contrario, se obtuvieron los reactivos de fuentes comerciales.

Los procedimientos de ensayo general, caracterización, y procedimientos sintéticos se proporcionan en la presente memoria. También se proporcionan métodos sintéticos para preparar los metalocenos, óxidos sólidos tratados, y otros reactivos de la presente invención en la presente memoria.

#### *Procedimientos de ensayo general*

Se obtuvieron el peso molecular y distribuciones de peso molecular al utilizar un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, UK) equipado con un detector de índice refractario diferencial y tres columnas Mixed A-LS de 7,5 mm x 300 mm 20 um (Polymer Labs) corriendo a 145 °C. La velocidad de flujo de la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), se fijó en 1 ml/min y la concentración de soluciones de polímero generalmente se mantuvo en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, dependiendo de los pesos moleculares. Se condujo la preparación de muestras a 150 °C durante 4 h con agitación ocasional y suave antes de que las soluciones sean transferidas a viales de muestras para la inyección. Para minimizar el pico de disolvente no equilibrado, se utilizó disolvente con la misma composición que la fase móvil para la preparación de la solución. Se empleó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular al utilizar un polietileno lineal amplio de Chevron Phillips Chemicals Company, Marlex BHB5003, como estándar amplio. La tabla integral de estándar amplio se predeterminó en un experimento separado con SEC-MALS.



*Mediciones de viscosidad de fusión para determinar las características de viscosidad de corte*

Se realizaron mediciones de corte oscilatorio de pequeña deformación en un reómetro oscilatorio ARES al utilizar geometría de placa paralela (TA Instruments, anteriormente Rheometrics Inc.). Los datos típicamente se obtuvieron en un intervalo de frecuencia angular de 0,03 a 100 rad/seg a una temperatura de 190 °C.

Se estabilizaron las muestras de pelusas con 0,1% en peso de BHT disperso en acetona y después se secaron al vacío antes del moldeo. Las muestras se moldearon por compresión a 184 °C durante un total de tres minutos. Se permitió que las muestras se fundan a una presión relativamente baja durante un minuto y después se sometieron a una presión de moldeo alta durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas después se inactivaron en una prensa fría (temperatura ambiente). Los discos que poseían el tamaño de 2 mm x 25,4 mm de diámetro fueron extirpados de las láminas gruesas moldeadas para caracterización reológica.

La cámara de ensayo del reómetro se cubrió en nitrógeno para minimizar la degradación del polímero. El reómetro se recalentó hasta la temperatura inicial del estudio. En la carga de la muestra y después del equilibrio térmico del horno, las muestras se presionaron entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y el exceso se recortó.

Las tensiones se mantuvieron generalmente en un único valor en todo un barrido de frecuencia pero se utilizaron valores de tensión más grandes para muestra de baja viscosidad para mantener un torque medible. Los valores de tensión más bajos se utilizaron para las muestras de alta viscosidad para evitar la sobrecarga del transductor de torque y mantenerse dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la tensión a altas frecuencias si es necesario evitar sobrecargar el transductor de torque.

Los datos de viscosidad se fijaron con un modelo modificado de Carreau-Yasuda [R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, y Ole Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, (John Wiley & Sons, Nueva York, 1987), páginas 171-172], que se incorpora por referencia en la presente memoria para obtener estimaciones de la viscosidad de corte cero, tiempo de relajación viscosa, y un parámetro amplitud, según lo indicado más abajo.

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

en donde:

$|\eta^*|$  = magnitud de la viscosidad compleja en Pa·seg

$\omega$  = frecuencia angular en rad/seg

$\eta_0$  = viscosidad de corte cero en Pa·seg

$\tau_\eta$  = tiempo de relajación viscosa en seg

$a$  = parámetro de amplitud

$n$  = parámetro de ley de potencias, fijado en 0,1818.

*Ramificación de cadena larga según lo determinado por SEC-MALS*

Se utilizó una combinación de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con dispersión de luz de múltiples ángulos (MALS) (SEC-MLS) para la determinación de la ramificación de cadena larga (LCB). Un fotómetro de dispersión de luz de 18 ángulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) se conectó un sistema PL-210 SEC (Polymer Labs, UK) o un sistema Waters 150 CV *Plus* (Milford, MA) a través de una línea de transferencia caliente, térmicamente controlada en la misma temperatura que las columnas SEC y su detector de índice refractario diferencial (DRI) (145 °C). En una fijación de velocidad de flujo de 0,7 ml/min, la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), se eluyó a través de tres columnas de A-LS mixtas de 7,5 mm x 300 mm, 20 µm (Polymer Labs). Las soluciones de polietileno (PE) con concentraciones de ~1,2 mg/ml, dependiendo de las muestras, se prepararon a 150 °C durante 4 h antes de ser transferidas a los viales de inyección SEC situados en un carrusel calentado a 145 °C. Para los polímeros de mayor peso molecular, fueron necesarios mayores tiempos de calentamiento para obtener soluciones homogéneas típicas. Además de adquirir un cromatograma de concentraciones, también se adquirieron diecisiete cromatogramas de dispersión de luz a diferentes ángulos para cada inyección al utilizar software Astra® de Wyatt. En cada lámina cromatográfica, se obtuvieron el peso molecular absoluto ( $M$ ) y radio de error medio cuadrático (RMS), también conocido como radio de giro ( $R_g$ ) a partir de la ordenada al origen y la pendiente del gráfico de Debye, respectivamente. Los métodos para este proceso se detallan en Wyatt, P.J., *Anal. Chim. Acta*, 272, 1 (1993), que se incorpora por la presente en la presente memoria por referencia en su totalidad. El control de PE lineal empleado fue una muestra de polietileno MWD lineal amplio de alta densidad (Chevron Phillips Chemical Co.). Se computaron el peso molecular peso promedio ( $M_w$ ), peso molecular número promedio ( $M_n$ ), peso molecular z-promedio ( $M_z$ ) y distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) a partir de estos datos, y se presentaron en diversas Tablas.

El abordaje de Zimm-Stockmayer se utilizó para determinar la cantidad de LCB en polímeros de etileno. Debido a que las medidas de SEC-MALS  $M$  y  $R_g$  en cada lámina de un cromatograma simultáneamente, los índices de ramificación,  $g_M$ , como función de  $M$  podrían determinarse en cada lámina directamente al determinar la relación del  $R_g$  cuadrático medio de las moléculas ramificadas y el de las lineales, el mismo  $M$ , según lo que se muestra en la ecuación 1:

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

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

En un  $g_M$  dado, se computó el número de peso promedio de LCB por molécula ( $B_{3w}$ ) al utilizar la ecuación de Zimm-Stockmayer, mostrada en la ecuación 2, donde se supuso que las

ramificaciones eran trifuncionales, o con forma de Y.

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

Después se computó directamente la frecuencia de LCB ( $LCB_{M_i}$ ), el número de LCB por 1 000 C, de la lámina  $i^\circ$  al utilizar la ecuación 3:

$$5 \quad LCB_{M_i} = 1\,000 \cdot 14 \cdot B_{3w} / M_i \quad (3)$$

donde  $M_i$  es el MW de la lámina  $i^\circ$ . La distribución de LCB a través de la distribución del peso molecular (MWD), (LCBD), se estableció de ese modo para un polímero completo.

Se utilizó un "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" para determinar el área superficial específica ("área superficial") y el volumen de poro específico ("volumen de poros"). Este instrumento se adquirió en Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

#### *Preparación de un activador-soporte de óxido de silicio y aluminio fluorado*

El óxido de silicio y aluminio utilizado para preparar el activador-soporte ácido de óxido de silicio y aluminio fluorado en este ejemplo era típicamente óxido de silicio y aluminio de Davison obtenido de W.R. Grace como Grado MS13-110, que contenía 13% de óxido de aluminio, que poseía un volumen de poro de aproximadamente 1,2 cc/g y un área superficial de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g. Este material se sometió a fluoración mediante impregnación a la humedad inicial con una solución que contenía bifluoruro de amonio en una cantidad suficiente para igualar 10% en peso del peso del óxido de silicio y aluminio. Este material impregnado después se secó en un horno al vacío durante 8 horas a 100°C. Las muestras de óxido de silicio y aluminio fluoradas de ese modo después se calcinaron de la siguiente manera. Se colocaron aproximadamente 10 gramos del óxido de aluminio en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras el óxido de silicio estaba soportado sobre el disco, se hizo soplar aire seco a través del disco en una velocidad lineal de aproximadamente 0,04 m<sup>3</sup> (1,6 pies cúbicos estándar) a 0,05 m<sup>3</sup> (1,8 pies cúbicos estándar) por hora. Se utilizó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para incrementar la temperatura del tubo a una velocidad de aproximadamente 400°C por hora hasta una temperatura final de aproximadamente 500°C. En esta temperatura, se permitió que el óxido de silicio y aluminio fluidice durante aproximadamente tres horas en el aire seco. Después, se recolectó el óxido de silicio y aluminio y se almacenó bajo nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

#### *Preparaciones de metalloceno*

Se compró metalloceno **C-1** en Boulder Scientific Company. Se preparó metalloceno **I-1** y **I-2** conforme a los métodos informados en Alt, H. G., et.al. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 1; y Rieger B., *Organometallics* 1997, *16*, 544. Las estructuras de metallocenos específicos utilizados en la inventiva y ejemplos comparativos se ilustran en la FIGURA 1.

**EJEMPLO 1*****Corrida catalítica mediante la utilización de metaloceno I-1***

Se preparó una solución de metaloceno (0,67 mg/ml) disolviendo 10 mg del metaloceno **I-1** en una mezcla de 2,5 ml de TEA (1M en hexanos), 2,5 ml de hexeno, y 10 ml de tolueno. La  
5 corrida de polimerización se condujo en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,785 litros),  
mediante la utilización del siguiente procedimiento. Se añadieron una muestra de óxido de silicio  
y aluminio fluorado (192 mg), y una muestra de la solución de metaloceno **I-1** (5 ml, 3,3 mg) que  
incluía TEA (0,83 mmol) en ese orden a través de un puerto de carga del reactor, mientras se  
daba salida al vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron dos litros de  
10 isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron, el reactor se calentó hasta 80°C, y después  
se introdujo etileno en el reactor junto con 25 g de hexeno. Se suministró etileno a demanda para  
mantener la presión del reactor a 31,67 kg/cm<sup>2</sup> (450 psi) durante un tiempo de reacción de 60  
minutos. El reactor se mantuvo a 80°C a través de la corrida mediante un sistema de  
calentamiento–enfriamiento automático. Las condiciones de polimerización y datos de  
15 caracterización del polímero (peso molecular) se proporcionan en la Tabla 1.

**EJEMPLO 2*****Corrida catalítica mediante la utilización de metaloceno I-2***

Se preparó una solución de metaloceno (0,66 mg/ml) disolviendo 15,5 mg del metaloceno  
**I-2** en una mezcla de 4 ml de TEA (1M en hexanos), 4 ml de hexeno, y 15,5 ml de tolueno. La  
20 corrida de polimerización se condujo en un reactor de acero inoxidable de dos litros, mediante la  
utilización del siguiente procedimiento. Se añadieron una muestra de óxido de silicio y aluminio  
fluorado (200 mg), y una muestra de la solución de metaloceno **I-2** (4 ml, 2,6 mg) que incluía TEA  
(0,68 mmol) en ese orden a través de un puerto de carga del reactor, mientras se daba salida al  
vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron 1,2 litros de isobutano. Los  
25 contenidos del reactor se agitaron, el reactor se calentó hasta 80°C, y después se introdujo  
etileno en el reactor junto con 25 g de hexeno. Se suministró etileno a demanda para mantener  
la presión del reactor a 31,67 kg/cm<sup>2</sup> (450 psi) durante un tiempo de reacción de 30 minutos. El  
reactor se mantuvo a 80°C a través de la corrida mediante un sistema de  
calentamiento–enfriamiento automático. Las condiciones de polimerización y datos de  
30 caracterización del polímero (peso molecular) se proporcionan en la Tabla 1.

**EJEMPLO 3*****Corrida catalítica mediante la utilización de metaloceno C-1***

Se preparó una solución de metaloceno (0,67 mg/ml) disolviendo 10 mg del metaloceno  
**C-1** en una mezcla de 2,5 ml de TEA (1M en hexanos), 2,5 ml de hexeno, y 10 ml de tolueno. La  
35 corrida de polimerización se condujo en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,785 litros),  
mediante la utilización del siguiente procedimiento. Se añadieron una muestra de óxido de silicio  
y aluminio fluorado (200 mg), y una muestra de la solución de metaloceno **C-1** (4 ml, 2,7 mg) que

incluía TEA (0,67 mmol), y TEA adicional (0,1 ml de 1M solución en hexanos) en ese orden a través de un puerto de carga del reactor, mientras se daba salida al vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se añadieron 1,8 litros de isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron, el reactor se calentó hasta 80°C, y después se introdujo etileno en el reactor junto con 25 g de hexeno. Se suministró etileno a demanda para mantener la presión del reactor a 31,67 kg/cm<sup>2</sup> (450 psi) durante un tiempo de reacción de 60 min. El reactor se mantuvo a 80°C través de la corrida mediante un sistema de calentamiento–enfriamiento automático. Las condiciones de polimerización y datos de caracterización del polímero (peso molecular) se proporcionan en la Tabla 1.

10

**Tabla 1.** Condiciones de polimerización y resultados de polimerización conforme a esta descripción.

Ejemplo No.	Metaloceno <sup>1</sup>	Peso de metaloceno (mg)	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)	Presión de reactor kg/cm <sup>2</sup> (psi)	1-Hexeno (g)	Soporte-Activador	Peso de Soporte-Activador (mg)	R <sub>3</sub> Al <sup>2</sup> (mmol)	PE Sólido (g)	Mw/1000	Mn/1000
1	I-1	3,3	60	80	31,67 (450)	25	óxido de silicio y aluminio fluorado	192	0,83 TEA	200	193	57
2	I-2	2,6	30	80	31,67 (450)	25	óxido de silicio y aluminio fluorado	200	0,68 TEA	143	179	51
3	C-1	2,7	60	80	31,67 (450)	25	óxido de silicio y aluminio fluorado	200	0,77 TEA	58	insol.	insol.

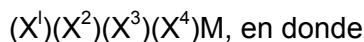
<sup>1</sup> Las fórmulas de metaloceno se ilustran en la FIG. 1.

<sup>2</sup> TEA, trietilaluminio.

**REIVINDICACIONES**

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

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



M es titanio, circonio, o hafnio;

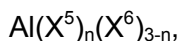
10  $(X^1)$  y  $(X^2)$  son independientemente un fluorenilo sustituido o un indenilo sustituido;

un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que posee la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

15  $(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $\text{BH}_4$ ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbamilamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee hasta 20 átomos de carbono; o 4)  $\text{OBR}^A_2$  o  $\text{SO}_3\text{R}^A$ , en donde  $\text{R}^A$  es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 12 átomos de carbono; y

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

b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende un compuesto que posee la fórmula:



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

c) el al menos un activador se selecciona independientemente de:

35 i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte ion

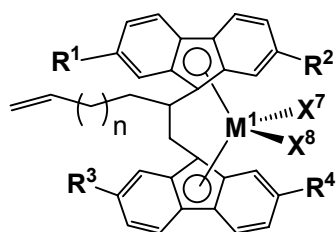
intercambiable, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

iii) cualquier combinación de los mismos;

en donde el al menos un compuesto de organoaluminio es opcional cuando al  
5 menos uno de  $X^3$  y  $X^4$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ .

2. La composición catalizadora de la reivindicación 1, en donde el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



10

(IA), en donde

$M^1$  es circonio o hafnio;

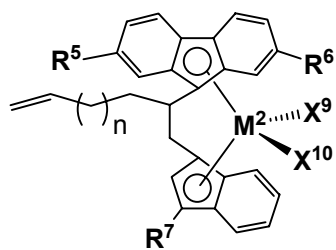
$X^7$  y  $X^8$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^4$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

15

n es un número entero de 0 a 7, inclusive.;

el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



20

(IIA), en donde

$M^2$  es circonio o hafnio;

$X^9$  y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

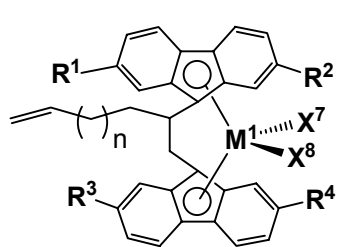
$R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

n es un número entero de 0 a 7, inclusive; o

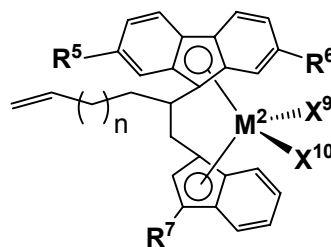
25

el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:





(IB),



(IIB),

o una

combinación de las mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

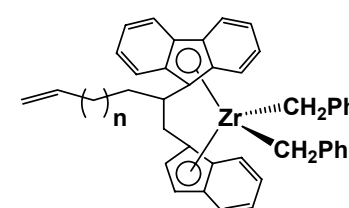
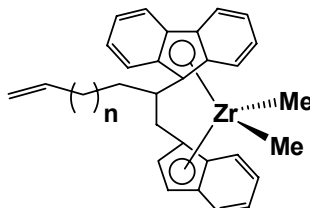
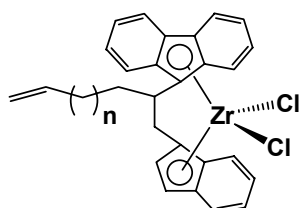
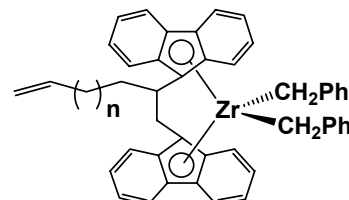
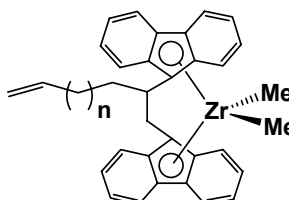
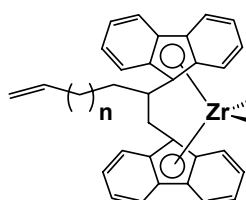
$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente Cl, Br, metilo, o bencilo;

5  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  son independientemente t-butilo o hidrógeno;

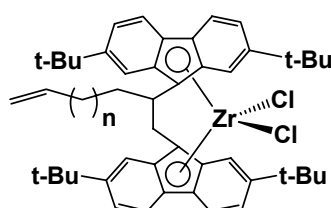
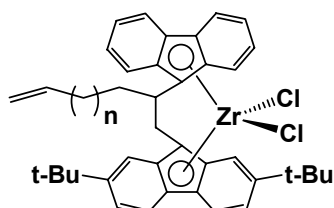
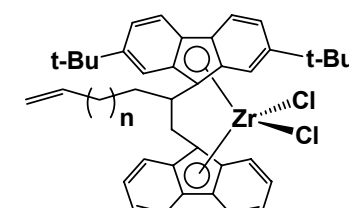
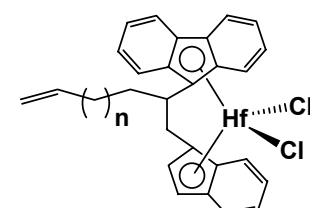
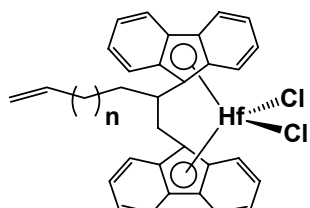
$R^7$  es H, metilo, etilo, n-propilo, o n-butilo, y

n, en cada caso, es un número entero de 1 a 5, inclusive, preferiblemente

en donde el al menos un *ansa*-metaloceno es seleccionado de



10



cualquier combinación de los mismos, en donde n, en cada caso, es un número entero de 1 a 5, inclusive.

15

3. La composición catalizadora de la reivindicación 1, en donde el al menos

un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos;

5 El al menos un activador comprende un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, en donde:

el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, 10 óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los 15 mismos;

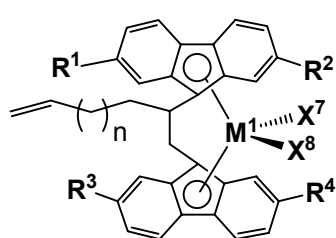
el al menos un activador-soporte además comprende un metal o ion metálico tal como zinc, níquel, vanadio, tungsteno, molibdeno, plata, estaño, o cualquier combinación de los mismos;

20 el al menos un activador-soporte comprende un mineral de arcilla, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en capas, un mineral de silicato sin capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato sin capas, o cualquier combinación de los mismos; o

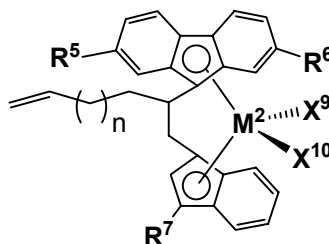
25 el al menos un activador-soporte comprende óxido de aluminio clorado, óxido de aluminio fluorado, aluminofosfato fluorado, óxido de aluminio sulfatado, óxido de silicio y aluminio fluorado, una arcilla pilareada, o cualquier combinación de los mismos.

4. La composición catalizadora de la reivindicación 1, en donde:

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



(IA),



(IIA), o una

30

combinación de las mismas, en donde

M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son independientemente circonio o hafnio;

X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup>, y X<sup>10</sup> son independientemente F, Cl, Br, I, H, BH<sub>4</sub>, metilo, fenilo, o bencilo;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, y R<sup>7</sup> son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive;

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

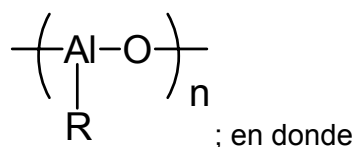
c) el al menos un activador comprende un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, en donde

el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

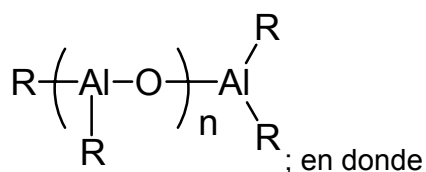
5. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que además comprende un compuesto de organoaluminóxano, en donde el compuesto de organoaluminóxano comprende

un aluminóxano cíclico que posee la fórmula:



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

un aluminóxano lineal que posee la fórmula:



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

un aluminoxano jaula que posee la fórmula  $R^t_{5m+\alpha}R^b_{m-\alpha}Al_4O_{3m}$ , en donde m es 3 o 4 y  $\alpha = n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$ ; 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,  $R^t$  representa un grupo alquilo terminal, y  $R^b$  representa un grupo alquilo puente; en donde R es un alquilo lineal o ramificado que posee de 1 a 10 átomos de carbono; o

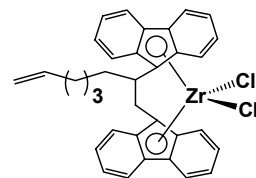
cualquier combinación de los mismos;

10 en donde el compuesto de organoboro o el compuesto de organoborato es seleccionado de tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, o cualquier combinación de los mismos; o

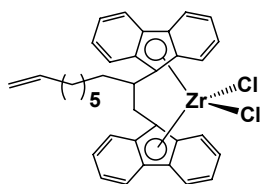
que además comprende un compuesto iónico ionizante seleccionado de tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)-amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis(fenil)borato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio,

tetraquis(fenil)borato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis-(pentafluorofenil)borato de potasio, tetraquis(fenil)borato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis-(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(m-tolil)aluminato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetraquis(fenil)aluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de sodio, tetraquis(fenil)aluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetraquis(fenil)aluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio, tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato de plata, o tetraquis(perfluoro-t-butoxi)aluminato de plata, o cualquier combinación de los mismos.

6. La composición catalizadora de la reivindicación 1, en donde:



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



, o una combinación de los mismos;

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

c) el al menos un activador comprende un óxido sólido fluorado.

7. Una composición catalizadora que comprende el producto de contacto de:

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

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

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

M es titanio, circonio, o hafnio;

10  $(X^1)$  y  $(X^2)$  son independientemente un fluorenilo sustituido o un indenilo sustituido;

un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que posee la fórmula  $CH_2CH[(CH_2)_nCH=CH_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

15  $(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee 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 posee hasta 12 átomos de

20 carbono; en donde al menos un  $(X^3)$  y  $(X^4)$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; y

cualquier sustituyente en el grupo puente, cualquier sustituyente adicional en el fluorenilo sustituido, y cualquier sustituyente adicional en el indenilo sustituido es independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo

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

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

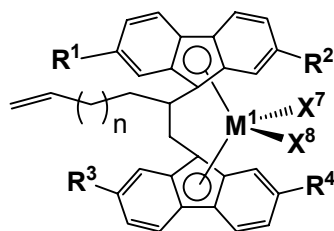
30 i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

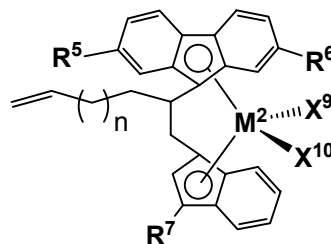
iii) cualquier combinación de los mismos, preferiblemente en donde:

35 a) el al menos un *ansa*-metaloceno comprende un compuesto que posee la

fórmula:



(IA),



(IIA), o una

combinación de las mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

- 5  $X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; en donde al menos uno de  $X^7$  y  $X^8$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; y en donde al menos uno de  $X^9$  y  $X^{10}$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

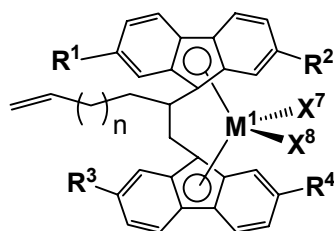
- 10 n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive; y

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

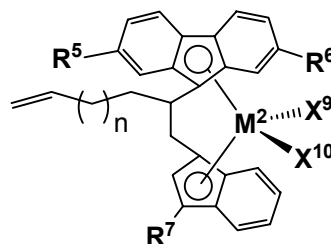
el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, 15 óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o 20 no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos; o en donde:

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



(IB),



(IIB), o una

- 25 combinación de los mismos, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente Cl, Br, metilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  son independientemente t-butilo o hidrógeno;

$R^7$  es H, metilo, etilo, n-propilo, o n-butilo, y

n, en cada caso, es un número entero de 1 a 5, inclusive; y

b) el al menos un activador comprende un activador-soporte seleccionado de óxido de aluminio clorado, óxido de aluminio fluorado, aluminofosfato fluorado, óxido de aluminio sulfatado, óxido de silicio y aluminio fluorados, una arcilla pilareada, o cualquier combinación de los mismos.

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

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

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

M es titanio, circonio, o hafnio;

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

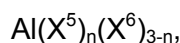
un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que posee la fórmula  $CH_2CH[(CH_2)_nCH=CH_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

$(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; 3) un grupo hidrocarbiloóxido, un grupo hidrocarbiloamino, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee 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 posee hasta 12 átomos de carbono; y

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

b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende un compuesto que posee la fórmula:



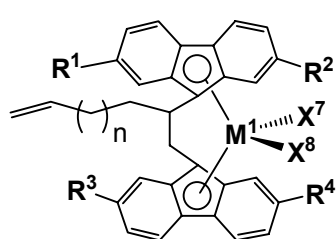


en donde ( $\text{X}^5$ ) es un hidrocarbilo que posee de 1 a 20 átomos de carbono; ( $\text{X}^6$ ) es alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales posee de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

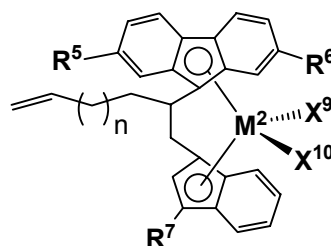
- 5 c) el al menos un activador se selecciona independientemente de:
- i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos;
- ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o
- 10 iii) cualquier combinación de los mismos;

en donde el al menos un compuesto de organoaluminio es opcional cuando al menos uno de  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $\text{BH}_4$ , preferiblemente en donde:

- a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la
- 15 fórmula:



(IA),



(IIA), o una

combinación de las mismas, en donde

$\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$\text{X}^7$ ,  $\text{X}^8$ ,  $\text{X}^9$ , y  $\text{X}^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $\text{BH}_4$ , metilo, fenilo, o

- 20 bencilo;

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ , y  $\text{R}^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive;

- b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, etóxido de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos; y
- 25

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

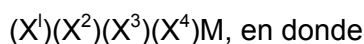
- 30 el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato,

óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

9. Un proceso para producir una composición de catalizador de polimerización que comprende poner en contacto: 1) al menos un *ansa*-metaloceno; y  
2) al menos un activador, en donde:

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



M es titanio, circonio, o hafnio;

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

un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que posee la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

$(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $\text{BH}_4$ ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee hasta 20 átomos de carbono; o 4)  $\text{OBR}^A_2$  o  $\text{SO}_3\text{R}^A$ , en donde  $\text{R}^A$  es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un  $(X^3)$  y  $(X^4)$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $\text{BH}_4$ ; y

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

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

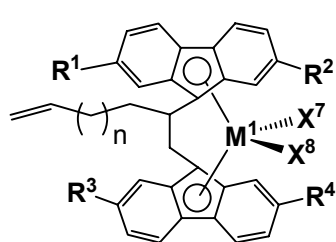
i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un

anión atrayente de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos;

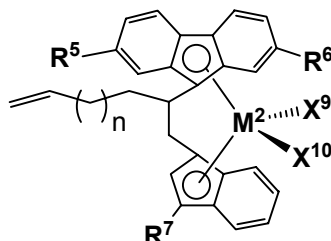
ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

iii) cualquier combinación de los mismos, preferiblemente en donde:

5 a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



(IA-1),



(IIA-1), o una

combinación de las mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

10  $X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; en donde al menos uno de  $X^7$  y  $X^8$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; y en donde al menos uno de  $X^9$  y  $X^{10}$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

15 n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive; y

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

el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstatos, 20 óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o 25 no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

10. Un método para polimerizar olefinas, que comprende:

poner en contacto etileno y una comonomero de  $\alpha$ -olefina opcional con una composición catalizadora en condiciones de polimerización para formar un polímero o 30 copolímero;

en donde la composición catalizadora comprende el producto de contacto de: 1)

al menos un *ansa*-metaloceno; 2) opcionalmente, al menos un compuesto de organoaluminio; y 3) al menos un activador, en donde:

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

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

M es titanio, circonio, o hafnio;

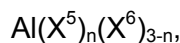
$(X^1)$  y  $(X^2)$  son independientemente un fluorenilo sustituido o un indenilo sustituido;

10 un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que posee la fórmula  $CH_2CH[(CH_2)_nCH=CH_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

15  $(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee 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 posee hasta 12 átomos de carbono; y

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

25 b) el al menos un compuesto de organoaluminio comprende un compuesto que posee la fórmula:



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

c) el al menos un activador se selecciona independientemente de:

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

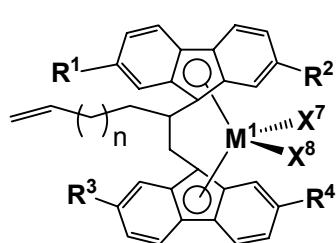
35 ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

iii) cualquier combinación de los mismos;

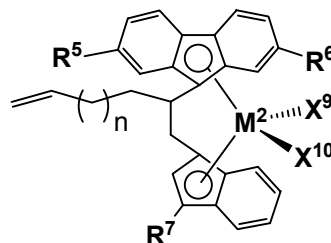
en donde el al menos un compuesto de organoaluminio es opcional cuando al menos uno de  $X^3$  y  $X^4$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $BH_4$ .

5 11. El método para polimerizar olefinas conforme a la reivindicación 10, en donde:

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



(IA),



(IIA), o una

10 combinación de las mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

15  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive;

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

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

25 el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstato, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

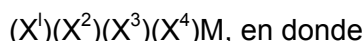
30 el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

12. Un método para polimerizar olefinas, que comprende:

poner en contacto etileno y un comonomero de  $\alpha$ -olefina opcional con una composición catalizadora en condiciones de polimerización para formar un polímero o copolímero;

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

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



10 M es titanio, circonio, o hafnio;

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

un sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  es un grupo puente unido a ambos  $(X^1)$  y  $(X^2)$  y que posee la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}[(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]$ , o un análogo sustituido del mismo, en donde n es un número entero de 1 a 8, inclusive;

15  $(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente: 1) F, Cl, Br, o I; 2) un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $\text{BH}_4$ ; 3) un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilo, o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales posee hasta 20 átomos de carbono; o 4)  $\text{OBR}^A_2$  o  $\text{SO}_3\text{R}^A$ , en donde  $\text{R}^A$  es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 12 átomos de carbono; en donde al menos un  $(X^3)$  y  $(X^4)$  es un grupo hidrocarbilo que posee hasta 20 átomos de carbono, H, o  $\text{BH}_4$ ; y

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

30 b) el al menos un activador se selecciona independientemente de:

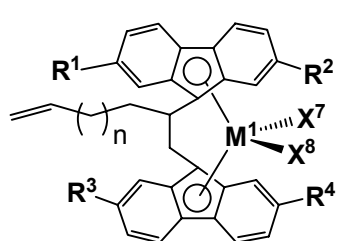
i) un activador-soporte seleccionado de un óxido sólido tratado con un anión atrayente de electrones, un mineral en capas, un activador-soporte ion intercambiable, o cualquier combinación de los mismos;

ii) un compuesto de organoboro o un compuesto de organoborato; o

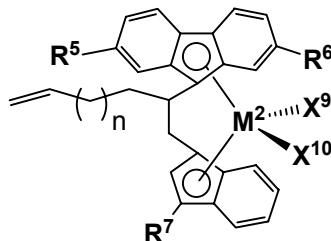
35 iii) cualquier combinación de los mismos.

13. El método para polimerizar olefinas conforme a la reivindicación 12, en donde:

a) el al menos un *ansa*-metalloceno comprende un compuesto que posee la fórmula:



(IA-1),



(IIA-1), o una

combinación de las mismas, en donde

$M^1$  y  $M^2$  son independientemente circonio o hafnio;

$X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$ , y  $X^{10}$  son independientemente F, Cl, Br, I, H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; en donde al menos uno de  $X^7$  y  $X^8$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo; y en donde al menos uno de  $X^9$  y  $X^{10}$  es H,  $BH_4$ , metilo, fenilo, o bencilo;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales posee hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno; y

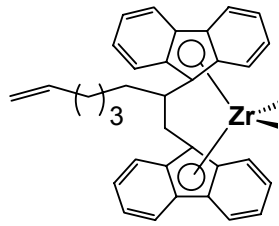
n, en cada caso, es un número entero de 0 a 7, inclusive; y

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

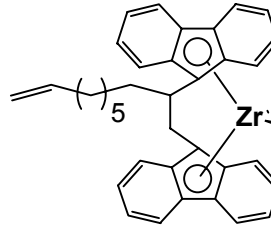
el óxido sólido es óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio y aluminio, aluminofosfato, fosfato de aluminio, aluminato de zinc, heteropolitungstos, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos; y

el anión atrayente de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorocirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, alcanosulfonato sustituido o no sustituido, arenosulfonato sustituido o no sustituido, o cualquier combinación de los mismos.

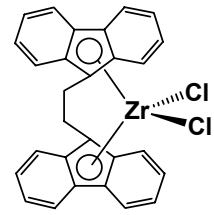
1/3



I-1

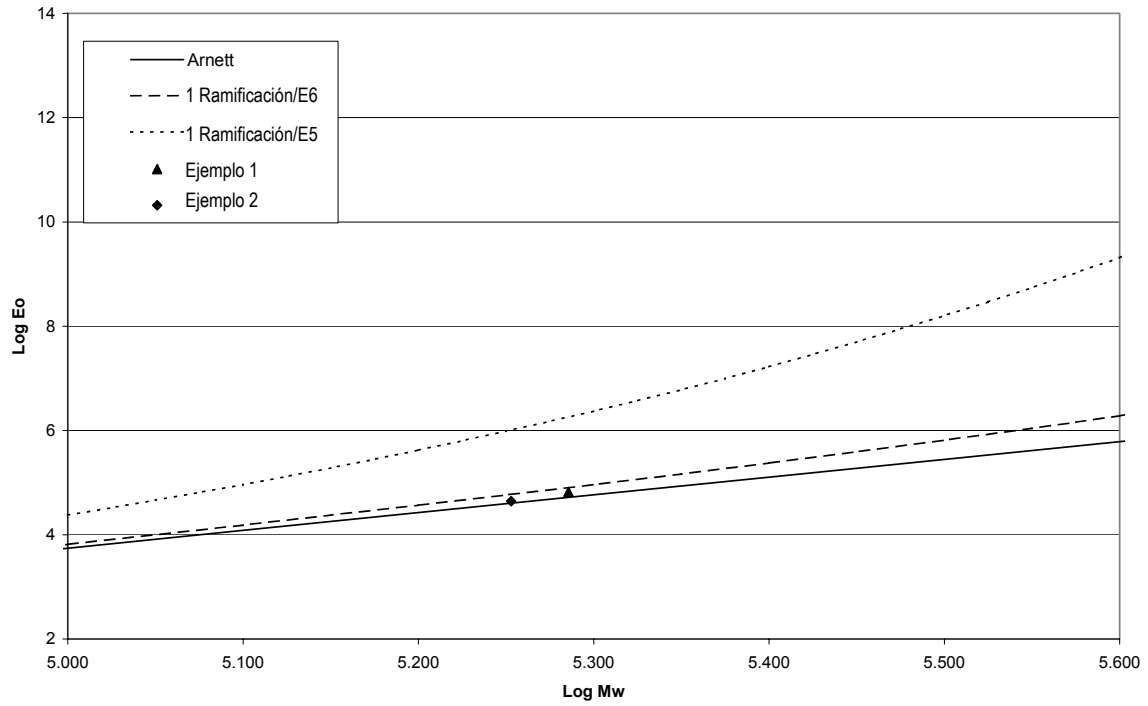


I-2

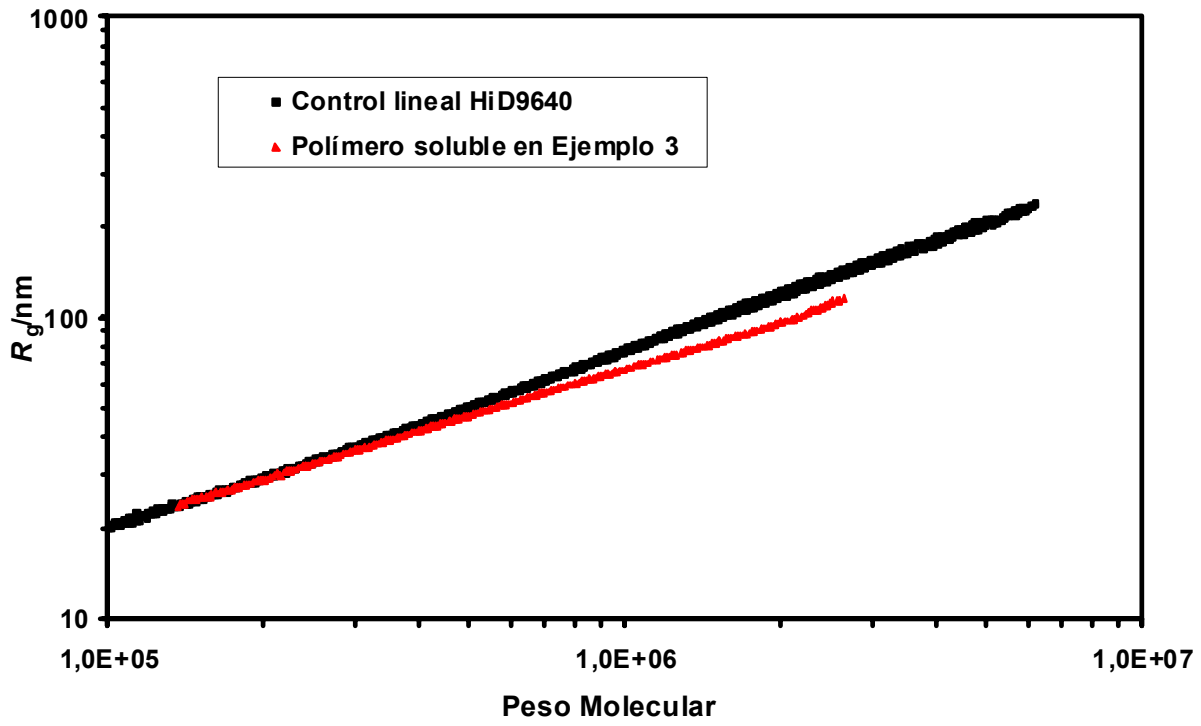


C-1





### $R_g$ - MW



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCION**

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

**Documentos de patente citados en la descripción**

- US 4939217 A [0046]
- US 5191132 A [0046]
- US 5210352 A [0046]
- US 5347026 A [0046]
- US 5399636 A [0046]
- US 5401817 A [0046]
- US 5420320 A [0046]
- US 5436305 A [0046]
- US 5451649 A [0046]
- US 5496781 A [0046]
- US 5498581 A [0046]
- US 5541272 A [0046]
- US 5554795 A [0046]
- US 5563284 A [0046]
- US 5565592 A [0046]
- US 5571880 A [0046]
- US 5594078 A [0046]
- US 5631203 A [0046]
- US 5631335 A [0046]
- US 5654454 A [0046]
- US 5668230 A [0046]
- US 5705578 A [0046]
- US 5705579 A [0046]
- US 6187880 B [0046]
- US 6509427 B [0046]
- US 6107230 A [0086]
- US 6165929 A [0086]
- US 6294494 B [0086]
- US 6300271 B [0086]
- US 6316553 B [0086]
- US 6355594 B [0086]
- US 6376415 B [0086]
- US 6391816 B [0086]
- US 6395666 B [0086]
- US 6524987 B [0086]
- US 6548441 B [0086]
- US 4452910 A [0090] [0178]
- US 5376611 A [0090] [0178]
- US 4060480 A [0090] [0178]
- US 4794096 A [0106]
- US 3242099 A [0109]
- US 4808561 A [0109]
- US 5919983 A [0114]
- US 5576259 A [0120]
- US 5807938 A [0120]
- US 3248179 A [0148]
- US 4501885 A [0148]
- US 5565175 A [0148]
- US 55755979 B [0148]
- US 6239235 B [0148]
- US 6262191 B [0148]
- US 6833415 B [0148]
- US 5455314 A [0149]
- US 5352749 A [0150]
- US 4588790 A [0150]
- US 5436304 A [0150]

**Literatura no relacionada con patentes citada en la descripción**

- **Köppel, A. ; Alt, H. G.** J. Mol. Catal A., 2001, vol. 165, 23 [0046]
- **Kajigaeshi, S. ; Kadowaki, T. ; Nishida, A. ; Fujisaki, S.** Chemical Society of Japan. 1986, vol. 59, 97 [0046]
- **Alt, H. G. ; Jung, M. ; Kehr, G. J.** Organomet. Chem., 1998, vol. 562, 153-181 [0046]
- **Alt, H. G. ; Jung, M. J.** Organomet. Chem., 1998, vol. 568, 87-112 [0046]
- **Jung, M.** Doctoral Dissertation, 1997 [0046]
- **Pieffer, B.** Doctoral Dissertation, 1995 [0046]
- **Zenk, R.** Doctoral Dissertation, 1994 [0046]
- **Wailles, P. C. ; Coutts, R. S. P. ; Weigold, H.** Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium. Academic, 1974 [0046]
- **Cardin, D. J. ; Lappert, M. F. ; Raston, C. L.** Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds. Halstead Press, 1986 [0046]
- Hawley's Condensed Chemical Dictionary. John Wiley & Sons, 1995 [0060]
- **Cotton, F.A. ; Wilkinson, G. ; Murillo, C. A. ; Bochmann, M.** Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, 1999 [0060]
- **T.J. Pinnavaia.** Science, 1983, vol. 220 (4595), 365-371 [0090] [0178]
- **J.M. Thomas.** Intercalation Chemistry. Academic Press, Inc, 1972, 55-99 [0090] [0178]
- Diagnosing long-chain branching in polyethylenes. J. Mol. Struct., 1999, 485-486569-584 [0160]
- J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, 649 [0161]
- **R. Byron Bird ; Robert C. Armstrong ; Ole Hassager.** Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics. John Wiley & Sons, 1987, vol. 1, 171-172 [0190]
- **Wyatt, P.J.** Anal. Chim. Acta, 1993, vol. 272, 1 [0191]
- **Alt, H. G. J.** Organomet. Chem., 1999, vol. 580, 1 [0196]
- **Rieger B.** Organometallics, 1997, vol. 16, 544 [0196]