

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 316**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2006 E 11179203 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2392601**

54 Título: **Control de la arquitectura polimérica y distribución de pesos moleculares por medio de un agente de transporte multicentrado**

30 Prioridad:

15.09.2005 US 717543 P

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

03.02.2016

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**CARNAHAN, EDMUND M.;
HUSTAD, PHILIP D.;
JAZDZEWSKI, BRIAN, A.;
KUHLMAN, ROGER L. y
WENZEL, TIMOTHY T.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 558 316 T3

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

DESCRIPCIÓN

Control de la arquitectura polimérica y distribución de pesos moleculares por medio de un agente de transporte multicentrado

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar un monómero o mezclas de dos o más monómeros tales como mezclas de etileno y uno o más comonómeros, para formar un producto interpolimérico que tiene propiedades físicas únicas, a un procedimiento para preparar tales interpolímeros, y a los productos poliméricos resultantes. En otro aspecto la invención se refiere a los artículos preparados a partir de estos polímeros. Los productos poliméricos del procedimiento de la invención incluyen mezclas de composición química generalmente uniforme y distribución de pesos moleculares relativamente ancha, que incluyen una mezcla de dos o más polímeros de composición monomérica uniforme pero que difieren en que al menos un componente tiene un peso molecular sustancialmente más alto que al menos un otro componente. También se incluyen mezclas de dos o más polímeros que comprenden regiones o segmentos (bloques) de composición química diferente, caracterizados por las características de distribución de pesos moleculares anteriores. Al menos uno de los constituyentes de la mezcla polimérica contiene un grupo enlazante que es el remanente de un agente de transporte multicentrado, que causa que el polímero posea propiedades físicas únicas. Estos productos poliméricos y mezclas que comprenden los mismos se emplean de manera útil en la preparación de artículos sólidos tales como productos de molde, películas, láminas, y objetos espumados por moldeo, extrusión u otros procedimientos, y son útiles como componentes o ingredientes en adhesivos, laminados, mezclas poliméricas, y otros usos finales. Los productos resultantes se usan en la elaboración de componentes para automóviles, tales como perfiles, parachoques y piezas recortadas; materiales para empaquetado; aislamiento para cables eléctricos y otras aplicaciones.

El uso de algunos compuestos de alquil-metal y otros compuestos, tales como hidrógeno, como agentes de transferencia de cadena para interrumpir el crecimiento de cadenas en las polimerizaciones de olefina se conoce bien en la técnica. Además, se conoce la utilización de dichos compuestos, especialmente compuestos de alquil-aluminio, como depuradores o como cocatalizadores en las polimerizaciones de olefina. En *Macromolecules*, 33, 9192-9199 (2000) el uso de algunos compuestos de trialquil-aluminio como agentes de transferencia de cadena en combinación con algunas composiciones catalíticas de zirconoceno apareado produjo mezclas de polipropileno que contenían pequeñas cantidades de fracciones poliméricas que contenían tanto segmentos de cadena isotácticos como atácticos. En Liu y Rytter, *Macromolecular Rapid Comm.*, 22, 952-956 (2001) y en Bruaseth y Rytter, *Macromolecules*, 36, 3026-3034 (2003) se polimerizaron mezclas de etileno y 1-hexeno con una composición catalítica similar que contenía un agente de transferencia de cadenas de trimetil-aluminio. En esta última referencia, los autores resumieron los estudios de la técnica anterior de la siguiente manera (algunas citas se han omitido):

La mezcla de dos metalocenos con comportamiento de polimerización conocido se puede usar para controlar la microestructura del polímero. Se han realizado varios estudios sobre la polimerización del eteno mezclando dos metalocenos. Observaciones comunes fueron que, mediante la combinación de catalizadores que por separado dan polieteno con diferente Mw, se puede obtener polieteno con distribución de pesos moleculares (MWD por sus iniciales en inglés) más ancha y en algunos casos bimodal. [S]oares y Kim (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38, 1408-1432 (2000)) desarrollaron un criterio con el fin de ensayar la bimodalidad de la MWD de polímeros elaborados con catalizadores dobles de sitio único, como por ejemplo la copolimerización de eteno/1-hexano de las mezclas Et(Ind)₂ZrCl₂/Cp₂HfCl₂ y Et(Ind)₂ZrCl₂/CGC (catalizador de geometría restringida, por sus iniciales en inglés) sobre soporte de sílice. Heiland y Kaminsky (*Makromol. Chem.*, 193, 601-610 (1992)) estudiaron una mezcla de Et(Ind)₂ZrCl₂ y su análogo con hafnio en la copolimerización de eteno y 1-buteno.

Estos estudios no contienen ninguna indicación de interacción entre los dos sitios diferentes, por ejemplo, por readsorción de una cadena terminada en el sitio alternativo. Sin embargo, estos informes han sido establecidos para la polimerización del propeno. Chien et al. (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 2439-2445 (1999), *Makromol.*, 30, 3447-3458 (1997)) estudiaron la polimerización del propeno mediante catalizadores homogéneos de zirconoceno binario. Se obtuvo una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno atáctico (a-PP) y una fracción de estereobloques (i-PP-b-a-PP) con un sistema binario que comprende un precursor iso-específico y uno no específico con un borato y TIBA como cocatalizador. Usando una mezcla binaria de zirconocenos iso-específicos y sindioespecíficos se obtuvo una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno sindiotáctico (s-PP) y una fracción de estereobloques (i-PP-b-s-PP). Se propuso que el mecanismo de formación de la fracción de estereobloques incluía el intercambio de cadenas que se propagan entre los dos sitios catalíticos diferentes. Przybyla y Fink (*Acta Polym.*, 50, 77-83 (1999)) usaron dos tipos diferentes de metalocenos (iso-específico y sindioespecífico) sobre soporte de la misma sílice para la polimerización del propeno. Informaron de que, con un cierto tipo de soporte de sílice, se produjo transferencia de cadena entre las especies activas en el sistema catalítico y se obtuvo PP en estereobloques. Lieber y Brintzinger (*Macromol.* 3, 9192-9199 (2000)) han propuesto una explicación más detallada sobre como se produce la transferencia de una cadena de polímero en crecimiento de un tipo de metaloceno a otro. Estudiaron la polimerización del propeno por mezclas catalíticas de dos ansa-zirconocenos diferentes. Los diferentes catalizadores se estudiaron primero individualmente con respecto a su tendencia hacia el intercambio alquil-polimerilo con el activador de alquilaluminio y después en pareja con respecto a su capacidad para producir polímeros con una estructura de estereobloques. Informaron de que la formación de

polímeros de estereobloques mediante una mezcla de catalizadores de zirconoceno con diferentes estereoselectividades está supeditada a un eficaz intercambio de polimerilo entre los centros catalíticos de Zr y los centros de Al del cocatalizador”.

5 Brusath y Rytter describieron entonces sus propias observaciones usando catalizadores de zirconoceno apareados para polimerizar mezclas de etileno/1-hexano e informaron de los efectos de la influencia de los catalizadores de sitio doble sobre la actividad de polimerización, incorporación del comonómero y microestructura del polímero usando un cocatalizador de metilalumoxano.

10 El análisis de los resultados anteriores indican que Rytter y colaboradores probablemente fracasaron en utilizar combinaciones de catalizador, cocatalizador, y terceros componentes que fueran capaces de producir una readsorción de la cadena polimérica desde el agente de transferencia de cadena sobre ambos de los sitios catalíticos activos, esto es, fracasaron en obtener readsorción de dos vías. Aunque indicaron que se produjo probablemente terminación de cadena debido a la presencia de trimetilaluminio con respecto al polímero formado a partir del catalizador incorporando un contenido mínimo de comonómero, y que a continuación se produjo probablemente un intercambio del polimerilo con el sitio catalítico más abierto seguido de polimerización continuada, la evidencia del flujo inverso de los ligandos del polímero pareció faltar en la referencia. De hecho, en una comunicación posterior, Rytter et. al., *Polymer*, 45, 7853-7861 (2004), informaron de que realmente no se produjo transferencia de cadena entre los sitios catalíticos en los experimentos anteriores. Se describieron polimerizaciones similares en la solicitud de patente internacional WO98/34970.

20 En las patentes de EE.UU. 6.380.341 y 6.169.151, se indicó que el uso de un catalizador de metalloceno “fluxional”, que es un metalloceno capaz de hacer una conversión relativamente fácil entre dos formas estereoisoméricas que tienen diferentes características de polimerización, tales como diferentes relaciones de reactividad, daba lugar a la producción de copolímeros olefínicos con una estructura “de bloques”. Desfavorablemente, los respectivos estereoisómeros de dichos metallocenos generalmente no presentan diferencias significativas en las propiedades de formación de polímeros y son incapaces de formar segmentos de copolímeros de bloques tanto altamente cristalinos como amorfos, por ejemplo, a partir de una mezcla de monómeros dada en condiciones de reacción fijas. Además, como la proporción relativa de las dos formas “fluxionales” del catalizador no puede ser variada, no hay posibilidad, usando catalizadores “fluxionales”, de variar la composición de bloques del polímero o de variar la proporción de los bloques respectivos.

30 En el documento JACS, 2004, 126, 10701-10712, Gibson et al. discuten los efectos de la “polimerización en vivo catalizada” sobre la distribución de pesos moleculares. Los autores definen la polimerización en vivo catalizada de la siguiente forma:

35 “... si la transferencia de cadena al aluminio constituye el único mecanismo de transferencia y el intercambio de la cadena de polímero en crecimiento entre los centros del metal de transición y el aluminio es muy rápido y reversible, las cadenas de polímero aparecerán en crecimiento sobre los centros de aluminio. Esto se puede describir razonablemente como una reacción de crecimiento de cadena catalizada sobre aluminio... Una manifestación atractiva de este tipo de reacción de crecimiento de cadena es una distribución de Poisson de los pesos moleculares del producto, en oposición a la distribución de Schulz-Flory que aparece cuando la transferencia del hidrógeno en β acompaña a la propagación”.

40 Los autores presentaron los resultados para la homopolimerización en vivo catalizada del etileno usando un catalizador que contiene hierro en combinación con $ZnEt_2$, $ZnMe_2$ o $Zn(i-Pr)_2$. Los alquilos homolépticos de aluminio, boro, estaño, litio, magnesio y plomo no indujeron crecimiento de cadena catalizado. Usando $GaMe_3$ como cocatalizador se obtuvo la producción de un polímero que tenía una distribución de pesos moleculares estrecha. Sin embargo, después del análisis de la distribución del producto dependiente del tiempo, los autores concluyeron que esta reacción “no era una simple reacción de crecimiento de cadena catalizada”. Se han descrito procedimientos similares que emplean catalizadores similares en las patentes de EE.UU. 5.210.338, 5.276.220, y 6.444.867.

50 Se conoce en la técnica que la presencia de ramificación de cadena larga (LCB) puede mejorar ciertas características del polímero, especialmente la procesabilidad y la resistencia del fundido. La presencia de LCB en un polímero es caracterizada por la aparición de restos de polímero de una longitud mayor que la de cualquier comonómero de olefina a C_{3-8} remanente unido a la cadena principal o esqueleto del polímero. En las técnicas de la técnica anterior, la ramificación de cadena larga puede ser generada en un polímero por incorporación de un macrómero terminado en vinilo (añadido deliberadamente o bien formado *in situ* durante una polimerización, tal como mediante eliminación de β -hidruro) bien por acción del propio catalizador de polimerización o bien mediante el uso de un agente enlazante. Estos métodos adolecen generalmente de una incorporación incompleta del macrómero terminado en vinilo o resto enlazante en el polímero, y/o una falta de control sobre el grado de LCB para condiciones de proceso dadas.

55 Sigue habiendo una necesidad en la técnica de un procedimiento de polimerización que sea capaz de preparar copolímeros que tengan propiedades únicas en un procedimiento de alto rendimiento adaptado para la utilización comercial. Además, sería deseable que se proporcionara un procedimiento mejorado para preparar polímeros, incluyendo copolímeros de dos o más comonómeros tales como etileno y uno o más comonómeros, mediante el uso

de un agente de transporte multicentrado (MSA) para introducir propiedades acopladas o ramificadas, incluyendo ramificación de cadena larga, en los copolímeros de pseudobloques resultantes, de una manera controlada. Más específicamente, sería deseable proporcionar un método para generar ramificación de cadena larga en polímeros olefínicos que no requiera la incorporación de un grupo funcional polimerizable, tal como un grupo vinilo, en la cadena del polímero. Además, sería deseable proporcionar tal procedimiento mejorado para preparar los productos copoliméricos de pseudobloques acoplados o ramificados anteriores en un procedimiento continuo.

Compendio de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona ahora un procedimiento para la polimerización de uno o más monómeros polimerizables de adición para formar una composición polimérica, comprendiendo dicho proceso poner en contacto un monómero o mezcla de monómeros polimerizables por adición en un reactor o zona de reactor con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización y un cocatalizador bajo condiciones de polimerización, caracterizado por que al menos una parte de dicha polimerización se lleva a cabo en presencia de un agente de transporte multicentrado que tiene la fórmula siguiente:



en donde

M' es un resto de transporte de cadena;

A es un grupo enlazante, siendo el grupo enlazante un grupo orgánico; y

m es un número entero de 2 a 6;

y formar una mezcla polimérica, en donde parte de los polímeros contienen dicho grupo enlazante A. Este proceso puede dar como resultado una composición polimérica de olefina a caracterizada únicamente por una distribución de pesos moleculares amplia, especialmente multimodal. En particular, la composición preparada puede comprender dos o más polímeros olefínicos que difieren en pesos moleculares, en donde los pesos moleculares medios ponderales de al menos dos de tales polímeros difieren en aproximadamente un múltiplo entero. La mezcla polimérica es preparada *in situ* por la polimerización de uno o más monómeros polimerizables por adición, preferiblemente de dos o más monómeros polimerizables por adición, especialmente etileno y al menos un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable que tiene 4 o más carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene 4 o más carbonos, que comprende opcionalmente múltiples bloques o segmentos de composición polimérica o propiedades diferenciadas, especialmente bloques o segmentos que comprenden diferentes niveles de incorporación de comonómero. El procedimiento comprende poner en contacto un monómero o mezcla de monómeros polimerizables por adición bajo condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de transporte multi-centrado.

Como el polímero está comprendido de al menos algo de polímero unido por medio de uno o más remanentes de un agente de transporte multi-centrado, la composición polimérica resultante posee propiedades físicas y químicas únicas en comparación con mezclas aleatorias de polímeros de la misma composición química bruta y en comparación con copolímeros de pseudobloques preparados con un agente de transporte de cadenas que falta en múltiples centros de transporte. Dependiendo del número de centros activos en el agente de transporte multi-centrado, esto es, de si cada molécula de agente de transporte tiene dos, tres o más sitios de transporte activos, y del número de adiciones independientes de tal agente, el polímero resultante puede ser claramente multimodal o formarse polímeros de distribución de pesos moleculares amplia, más uniforme, y/o ramificados o múltiplemente ramificados. En general, los polímeros resultantes contienen una incidencia reducida de formación de polímeros reticulados, evidenciado por una fracción de gel reducida. Preferiblemente, los polímeros preparados por el procedimiento de la invención comprenden menos que 2 por ciento de una fracción de gel reticulada, más preferiblemente menos que 1 por ciento de fracción de gel reticulada, y lo más preferiblemente menos que 0,5 por ciento de fracción de gel reticulada.

Además, la invención proporciona un copolímero, especialmente un copolímero tal que comprende en forma polimerizada etileno y un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable que tiene de 4 a 20 carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 carbonos, comprendiendo dicho copolímero dos o más, preferiblemente dos o tres regiones intramoleculares que comprenden propiedades químicas o físicas diferentes, especialmente regiones de incorporación de comonómero diferenciada, unidas en una estructura polimérica dimérica, lineal, ramificada o polirramificada. Tales polímeros se pueden preparar alterando las condiciones de polimerización durante una polimerización que incluye un agente de transporte multicentrado, por ejemplo usando dos reactores con relaciones de comonómero diferentes, catalizadores múltiples con capacidades de incorporación de comonómero diferentes, o una combinación de tales condiciones de proceso, y opcionalmente un agente de acoplamiento polifuncional.

El proceso de la invención comprende:

Polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefina as y dicho agente de transporte multicentrado (MSA) en un reactor o zona de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero unido al resto del agente de transporte multicentrado.

5 En una realización de la invención, se proporciona un proceso que comprende:

polimerizar uno o más monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas y dicho agente de transporte multicentrado (MSA) en un reactor o zona de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial unido al remanente del agente de transporte multicentrado dentro del reactor o la zona.

10 descargar el producto de reacción del primer reactor o zona a una segunda zona o reactor de polimerización que opera en condiciones de polimerización que son distinguibles de aquellas de la primera zona o reactor de polimerización;

15 transferir al menos algo del polímero inicial unido con el remanente del agente de transporte multicentrado a un sitio catalítico activo en la segunda zona o reactor de polimerización mediante al menos un sitio de transporte remanente del agente de transporte multicentrado; y

llevar a cabo la polimerización en la segunda zona o reactor de polimerización para formar un segundo segmento polimérico unido a parte o todo el polímero inicial mediante un resto del agente de transporte multicentrado, teniendo dicho segmento polimérico propiedades poliméricas distinguibles del segmento polimérico inicial.

20 De manera sumamente deseable, los productos poliméricos preparados por el procedimiento de la invención comprenden al menos alguna cantidad de un polímero que contiene dos o más bloques o segmentos unidos por medio de un remanente de un agente de transporte multicentrado. De manera general, el producto comprende especies poliméricas distintas que tienen pesos moleculares diferentes, siendo idealmente los pesos moleculares más grandes múltiplos enteros de los más pequeños. Como norma general, el producto comprende un primer

25 polímero que tiene un primer peso molecular y al menos alguna cantidad de un segundo polímero que tiene un peso molecular que es aproximadamente un múltiplo entero del peso molecular del primer polímero, en donde el entero es igual al número de centros de transporte en el agente de transporte. El polímero recuperado del presente procedimiento puede ser terminado para formar polímeros de tipo convencional, acoplados mediante el uso de un agente de acoplamiento polifuncional para formar copolímeros multibloque, incluyendo copolímeros hiper-

30 ramificados o dendriméricos, o funcionalizados por conversión de remanentes de los agentes de transporte multicentrados en grupos vinilo, hidroxilo, amina, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ionoméricos, u otros grupos funcionales, según técnicas conocidas.

En una realización de la invención se usa un agente de transporte de dos centros, dando como resultado polímeros que contienen al menos alguna cantidad de un polímero que contiene el remanente del agente de transporte de

35 cadenas de dos centros y polímeros en crecimiento de etapas adicionales basados en el mismo. El producto resultante es una mezcla polimérica polidispersa, preparada *in situ*, que tiene típicamente una distribución de pesos moleculares bimodal con un pico aproximadamente dos veces el peso molecular del otro. Si se emplean tanto un agente de transporte multicentrado como un agente de transporte de cadenas monocentrado, simultáneamente o bien secuencialmente en la misma polimerización, el resultado es una mezcla de productos poliméricos que tienen

40 una distribución de pesos moleculares polidispersa y propiedades de copolímero de pseudobloques.

En aún otra realización de la invención, el agente de transporte multicentrado empleado en los procedimientos anteriores es un agente de transporte de dos centros, que únicamente causa la formación de un producto que comprende distintos segmentos de polímero después de sufrir polimerización secuencial en dos reactores o zonas

45 conectadas en serie. En una realización preferida adicional, los sitios activos del agente de transporte de dos centros están situados cerca de o en ambos términos de un agente de transporte lineal (o forman tal agente de transporte por apertura de anillo de un MSA cíclico) y dan como resultado la formación de polímeros funcionalizados terminalmente, incluyendo aquellos polímeros convertidos en grupos funcionales adicionales descritos previamente. Los agentes de transporte de dos centros anteriores se denominan en lo sucesivo agentes de transporte de dos centros α,ω , debido a su utilidad en la formación de polímeros α,ω -di-funcionalizados, particularmente poliolefina as

50 α,ω -dihidroxi- o α,ω -divinil- sustituidas de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 500 a 10.000, preferiblemente de 1.000 a 6.000. Tales productos se pueden preparar por la reacción de oxígeno o un electrófilo que contiene oxígeno con el polímero alfa-omega dimetilado formado por incorporación del presente agente de transporte de dos centros α,ω en un polímero en crecimiento, o por desplazamiento del centro metálico con una olefina a, tal como etileno, para preparar el α,ω -dieno, que puede ser convertido después en el diol por hidroformilación e hidrogenación si se desea. Tales polímeros, especialmente versiones de bajo peso molecular de los mismos, son útiles para la conversión en poliuretanos, poliésteres, y otros productos usados en la producción de revestimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros.

55

En las siguientes realizaciones de la invención, el polímero resultante puede ser lineal o contener uno o más centros

de ramificación, dependiendo de si se emplea un agente de transporte de dos centros, de tres centros, o de más centros. De manera sumamente deseable, los copolímeros anteriores se caracterizan por bloques terminales o segmentos de polímero que tienen una tacticidad o cristalinidad más alta por al menos algunos bloques o segmentos remanentes. Aún más preferiblemente, el polímero es un copolímero de tribloques que comprende un bloque o segmento de polímero central que es relativamente amorfo o incluso elastomérico.

En aún otra realización, el MSA es un agente de transporte de tres centros y los polímeros resultantes se caracterizan por la presencia de ramificaciones de cadena larga. En esta realización, además se proporciona un método para generar ramificaciones de cadena larga sin el uso de un grupo funcional polimerizable, tal como un grupo vinilo. En lugar de eso, el punto de ramificación LCB es el remanente de tal MSA de tres centros. Debido a que la extensión de LCB en el polímero se controla fácilmente por adición de MSA de tres centros a una reacción de polimerización a la velocidad deseada el proceso resultante es ventajoso sobre los procesos de la técnica anterior.

En aún otra realización adicional de la presente invención, el proceso proporciona una mezcla polimérica que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferiblemente un homopolímero de etileno o de propileno y/o un copolímero de etileno o propileno con uno o más comonómeros copolimerizables, y (2) un polímero o mezcla polimérica según la presente invención o preparado según el procedimiento de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de un procedimiento para formar una composición polimérica según la presente invención usando un único catalizador.

La Figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento alternativo para formar una composición polimérica según la presente invención usando un único catalizador.

La Figura 3 es una representación esquemática de un procedimiento para formar una composición polimérica multimodal según la presente invención usando dos catalizadores diferentes.

La Figura 4 es una representación esquemática de un procedimiento para formar una a composición copolimérica de dibloques según la presente invención usando dos catalizadores diferentes.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

El término "que comprende" y derivados del mismo no pretende excluir la presencia de cualquier porción adicional, componente, etapa o procedimiento, ya se describa o no el mismo en la presente memoria. A fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o cualquier otro, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier citación posterior cualquier otra porción, componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellas que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye del alcance de cualquier citación posterior cualquier otra porción, componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

El término "polímero", incluye tanto homopolímeros, esto es, polímeros homogéneos preparados a partir de un único monómero, como copolímeros (denominados de manera intercambiable en la presente memoria interpolímeros), que significan polímeros preparados por reacción de al menos dos monómeros u otros que contengan segmentos o bloques químicamente diferenciados en los mismos, incluso si se forman a partir de un único monómero. Más específicamente, el término "polietileno" incluye homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y una o más α -olefinas C_{3-8} . El término "cristalino", si se emplea, se refiere a un polímero que posee una transición de primer orden punto de fusión cristalino (T_m) determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente. El término se puede usar de manera intercambiable con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de un punto de fusión cristalino. El término "elastómero" o "elastomérico" se refiere a un polímero o segmento de polímero que tiene una T_g menor que $0^\circ C$, más preferiblemente menor que $-15^\circ C$, lo más preferiblemente menor que $-25^\circ C$, y una muestra del cual, cuando es deformada por aplicación de tensión, es generalmente capaz de recuperar su tamaño y forma cuando se retira la fuerza de deformación. Específicamente, como se emplea en la presente memoria, elástico o elastomérico se refiere a la propiedad de cualquier material que tras la aplicación de una fuerza influyente, permite a ese material ser estirable hasta una longitud que es al menos 25 por ciento mayor que su longitud sin influencia sin rotura, y que causará que el material recupere al menos 40 por ciento de su alargamiento tras la liberación de la fuerza. Un ejemplo hipotético que

satisfaría esta definición de un material elastomérico sería una muestra de 1 cm de un material que puede ser alargado hasta una longitud de al menos 125 cm y que, tras ser alargado hasta 1,25 cm y liberado, se recuperará hasta una longitud de no más que 1,15 cm. Muchos materiales elásticos pueden ser estirados hasta mucho más que 25 por ciento de su longitud relajada, y muchos de estos se recuperarán hasta sustancialmente su longitud relajada original tras la liberación de la fuerza alargadora.

El término "copolímero de pseudobloques" se refiere a un copolímero que comprende dos o más bloques o segmentos de propiedades químicas o físicas diferentes, tales como contenido de comonomero variable, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error, u otra propiedad. Los bloques no adyacentes no son necesariamente de composición química idéntica, sino que pueden variar en uno o más de los aspectos anteriores, de la composición de todos los otros bloques o regiones. En comparación con copolímeros aleatorios, los copolímeros de pseudobloques poseen suficientes diferencias en propiedades químicas, especialmente cristalinidad, entre bloques o segmentos, y suficientes longitudes de bloque para conseguir una o más de las propiedades deseadas de copolímeros de bloques verdaderos, tales como propiedades termoplásticas/elastoméricas, mientras que al mismo tiempo son susceptibles de preparación en procedimientos convencionales de polimerización de olefina as, especialmente procedimientos de polimerización en disolución continuos que emplean cantidades catalíticas de catalizadores de polimerización. Los polímeros y bloques de los mismos se ajustan a una distribución más ancha que los copolímeros de bloques convencionales, que en teoría tienen distribuciones de peso molecular de 1.0. Los copolímeros de pseudobloques poseen distribuciones de peso molecular más anchas. Además, los bloques respectivos de un copolímero de pseudobloques poseen deseablemente un PDI que se ajusta a una distribución de Schulz-Flory en lugar de a una distribución de Poisson.

El experto en la materia puede apreciar fácilmente que en una realización del presente procedimiento inventado el MSA puede ser añadido una vez, más de una vez (intermitentemente) o añadido continuamente a cada reactor de polimerización o zona empleada en la polimerización. De manera sumamente deseable, el MSA es añadido a la mezcla de reacción antes del inicio de la polimerización, al mismo tiempo que se inicia la polimerización, o al menos durante una porción significativa del tiempo en el que se realiza la polimerización, especialmente en el primer reactor si se utilizan reactores múltiples. La mezcla exhaustiva del MSA y la mezcla de reacción puede ser ocasionada mediante dispositivos mezcladores activos o estáticos o mediante el uso de cualquier dispositivo de agitación o bombeo empleado en mezclar o transferir la mezcla de reacción.

Como se emplea en la presente memoria con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente de otro modo, el singular incluye todas las formas isómeras y viceversa (por ejemplo, "hexano" incluye todos los isómeros del hexano individual o colectivamente). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan indistintamente en la presente memoria para hacer referencia a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término "átomo" se refiere al constituyente más pequeño de un elemento con independencia del estado iónico, es decir, independientemente de si el mismo lleva o no una carga o carga parcial o está enlazado a otro átomo. El término "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto del carbono o el hidrógeno. Los heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge.

El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen sólo átomos de hidrógeno y carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcadieno, cicloalqueno, cicloalcadieno, arilo y alquino. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilos. La expresión "heteroátomo que contiene hidrocarbilo" o "heterohidrocarbilo" se refiere a grupos monovalentes en los que al menos un átomo distinto del hidrógeno o el carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. El término "heterocarbilo" se refiere a los grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos y átomos distintos del hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo, así como los enlaces entre cualesquiera dos heteroátomos, puede ser saturado o insaturado. Así, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbiliborilo, dihidrocarbiliofosfina, dihidrocarbilioamino, trihidrocarbilioililo, hidrocarbilio, o hidrocarbilioeseleno está dentro del alcance del término heteroalquilo. Los ejemplos de grupos heteroalquilo adecuados incluyen grupos ciano, benzoilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

Cuando se usa en la presente memoria, el término "aromático" se refiere a un sistema poliatómico, cíclico, de anillos conjugados que contiene $(4\delta+2)$ electrones π , donde δ es un número entero superior o igual a 1. El término "condensado", cuando se usa en la presente memoria con respecto a un sistema anular que contiene dos o más anillos poliatómicos cíclicos, significa que con respecto a al menos dos anillos del mismo, al menos un par de átomos adyacentes está incluido en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un anillo aromático simple o anillos aromáticos múltiples que están condensados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El (los) anillo(s) aromático(s) pueden incluir fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

"Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier átomo de carbono están reemplazados por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalógenos (p. ej., CF_3), hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que estén

condensados con el (los) anillos(s) aromático(s), enlazados covalentemente o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo enlazante común puede ser también un carbonilo, como en la benzofenona, u oxígeno, como en el éter difenílico, o nitrógeno, como en la difenilamina.

5 La expresión "índice de incorporación de comonomero" se refiere al tanto por ciento de comonomero incorporado en un copolímero preparado por el catalizador en consideración. La selección de complejos metálicos o composiciones catalíticas que tienen la mayor diferencia en índices de incorporación de comonomero bajo condiciones de polimerización diferentes, en una realización de la presente invención, da como resultado copolímeros de dos o más monómeros que tienen la diferencia más grande en propiedades de los bloques o segmentos, tales como densidad, para la misma distribución de la composición de comonomero. El índice de incorporación de comonomero se
10 determina generalmente mediante el uso de técnicas espectroscópicas de NMR. También puede ser estimado en base a las reactividades de los monómeros y cinética del reactor según técnicas teóricas conocidas.

15 En un polímero que contiene segmentos distinguibles, cada segmento puede ser el mismo o diferente químicamente, o estar caracterizado generalmente por una distribución de propiedades. Esto último resultado puede ser logrado si la cadena del polímero experimenta diferentes condiciones de polimerización en diferentes reactores o zonas de polimerización durante su formación. Condiciones diferentes de polimerización en los reactores respectivos o zonas incluyen el uso de monómeros diferentes, comonomeros diferentes, o relaciones monómero/comonomero(s) diferentes, diferentes temperaturas, presiones o presiones parciales de polimerización de diversos monómeros, diferentes catalizadores, uso simultáneo de agentes de transporte de cadenas monocentrados, diferentes gradientes de monómeros, o cualquier otra diferencia que conduzca a la formación de un segmento de polímero distinguible. De
20 esta manera, al menos una parte del polímero que resulta del presente procedimiento puede comprender dos, tres, o más, preferiblemente dos o tres, tipos de segmento de polímero diferenciados dispuestos intramolecularmente.

Según la presente invención, seleccionando composiciones catalíticas altamente activas capaces de hacer una transferencia rápida de segmentos de polímero tanto hacia como desde un agente de transporte multicentrado adecuado, se forma un producto polimérico que tiene al menos dos fracciones de peso molecular diferente. Debido
25 al uso de al menos un agente de transporte multicentrado y catalizadores capaces de hacer un intercambio rápido y eficaz de cadenas de polímero en crecimiento, el polímero experimenta un crecimiento polimérico discontinuo y transferencia a un remanente del agente de transporte multicentrado, formando de este modo al menos algo de polímero que tiene aproximadamente doble, triple u otro múltiplo del peso molecular de un componente restante de la mezcla polimérica, y opcionalmente, segmentos de polímero químicamente distintos.

30 Mediante el término "aproximadamente", empleado con respecto a la comparación de modos en una distribución de pesos moleculares multimodal de una mezcla polimérica de la presente memoria, se quiere decir que el peso molecular medio del componente de peso molecular más alto de la mezcla multimodal está dentro de 15 por ciento, preferiblemente dentro de 10 por ciento de un número entero múltiplo del componente de peso molecular más bajo, siendo dicho número entero 2 o superior.

35 Monómeros

Los monómeros adecuados para el uso en la preparación los copolímeros de la presente invención incluyen cualquier monómero polimerizable por adición, preferiblemente cualquier monómero olefínico o diolefínico, más preferiblemente cualquier α -olefina a, y lo más preferiblemente etileno y al menos un comonomero copolimerizable, propileno y al menos un comonomero copolimerizable que tiene de 4 a 20 carbonos, o 4-metil-1-penteno y al menos
40 un comonomero copolimerizable diferente que tiene de 4 a 20 carbonos. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen α -olefina as de cadena lineal o ramificada de 2 a 30, preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefina as de 3 a 30, preferiblemente 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclohepteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di- y poliolefina as, como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etiliden-norborneno, vinilnorborneno, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrino; compuestos aromáticos de vinilo tales como mono- o poli-alkilestirenos (que incluyen estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno), y derivados que contienen grupos funcionales, como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzoico, vinilbenzoato de metilo, acetato de vinilbencilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno y α -metilestireno, cloruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno, y 3,3,3-trifluoro-1-propeno, a condición de que el monómero sea polimerizable bajo las
55 condiciones empleadas.

Los monómeros o mezclas de monómeros preferidos para el uso en combinación con al menos un MSA en la presente memoria incluyen etileno; propileno; mezclas de etileno con uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, y estireno; y mezclas de etileno, propileno y un dieno conjugado o no conjugado.

Agentes de transporte de cadenas

El término "agente de transporte" o "agente de transporte de cadenas" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de causar transferencia de polímero entre los diversos sitios catalíticos activos bajo las condiciones de la polimerización. Esto es, la transferencia de un fragmento de polímero ocurre tanto hacia como desde un sitio catalítico activo de una manera simple. A diferencia de un agente de transporte, un "agente de transferencia de cadena" produce la terminación del crecimiento de la cadena polimérica y equivale a una transferencia de una vez del polímero en crecimiento del catalizador al agente de transferencia. Deseablemente, el intermedio formado entre el agente de transporte de cadena y la cadena de polímero es suficientemente estable, con lo que la terminación de cadena es relativamente rara.

El término "agente de transporte multicentrado" se refiere a un compuesto o molécula que contiene más de uno, preferiblemente 2 ó 3 restos transportadores de cadena unidos por un grupo enlazante polivalente. En la práctica, los restos transportadores de cadena adecuados incluyen preferiblemente centros metálicos derivados de un metal seleccionado de los Grupos 2-14 de la Tabla Periódica de los Elementos y que tiene una o más valencias disponibles capaces de unirse de manera reversible a una cadena de polímero en crecimiento preparada mediante un catalizador de polimerización de coordinación. Al mismo tiempo en que el resto transportador de cadenas se une a la cadena de polímero en crecimiento, el resto del grupo enlazante polivalente que queda después de la pérdida del resto o restos transportadores de cadenas se incorpora o se une de otro modo a uno o más sitios catalíticos activos, formando de este modo una composición catalítica que contiene un sitio de polimerización de coordinación activo de inserción de polímero en al menos un término de lo que era originariamente el grupo enlazante polivalente. Deseablemente, al menos 0,5 por ciento, preferiblemente al menos 1 por ciento, más preferiblemente al menos 2 por ciento y lo más preferiblemente al menos 3 por ciento y hasta 99 por ciento, preferiblemente hasta 98 por ciento, y más preferiblemente hasta 95 por ciento del polímero total comprende un componente polimérico de peso molecular más alto. De manera particularmente deseable las composiciones son mezclas de dos polímeros preparadas según la invención en las que 25, 50 o 75 por ciento de la mezcla total es el componente polimérico de peso molecular más alto.

Aunque se une a la cadena de polímero en crecimiento, el agente de transporte, deseablemente, no altera la estructura del polímero ni incorpora monómero adicional. Esto es, el agente de transporte no posee tampoco propiedades catalíticas significativas para la polimerización. Por el contrario, el agente de transporte forma una interacción metal-alquilo o de otro tipo con el resto polimérico hasta que ocurre de nuevo una transferencia del resto polimérico hacia un sitio catalítico activo de polimerización. La transferencia del mismo sitio del agente de transporte de vuelta al catalizador original da como resultado meramente un aumento en el peso molecular del polímero. La transferencia un catalizador diferente (si se emplea más de un tipo de catalizador) da como resultado la formación de un tipo de polímero distinguible, debido por ejemplo a una diferencia en las propiedades de incorporación de monómero, tacticidad, u otra propiedad del catalizador posterior. La transferencia por medio de uno de los restantes sitios de transporte da como resultado el crecimiento por etapas desde un punto diferente en la molécula del polímero. Con un agente de transporte de dos centros, al menos algo del polímero resultante es aproximadamente del doble del peso molecular de los segmentos de polímero restantes. Bajo ciertas circunstancias, la región de polímero formada posteriormente también posee una propiedad física o química distinguible, tal como una identidad monomérica o comonomérica diferente, una diferencia en la distribución de composición de comonomero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error, u otra propiedad, en comparación con el polímero formado en otros momentos durante la polimerización. Repeticiones posteriores del proceso anterior pueden dar como resultado la formación de segmentos o bloques que tienen una multiplicidad de propiedades diferentes, o una repetición de una composición polimérica formada previamente, dependiendo de las velocidades de intercambio de polímero, el número de reactores o zonas dentro de un reactor, el transporte entre los reactores o zonas, el número de catalizadores diferentes, el gradiente de monómeros en el (los) reactor(es), etcétera. Los polímeros de la invención pueden estar caracterizados por una distribución de pesos moleculares estrecha o bien amplia. Los polímeros que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha tienen típicamente un PDI (M_w/M_n) de 2,0 a 2,8. Los polímeros que tienen un PDI amplio son aquellos con PDI de 2,8 a 20, más preferiblemente de 3,0 a 10.

El procedimiento de la invención que emplea un agente de transporte de cadenas de dos centros y un solo catalizador puede ser dilucidado adicionalmente por referencia a la Figura 1, donde se ilustra un catalizador activado, 10, y un agente de transporte multicentrado, 14, que contiene dos sitios de transporte separados, M. Bajo condiciones de polimerización de crecimiento de cadena, el catalizador activado forma una cadena polimérica, 12. En la etapa 1, el agente de transporte intercambia un resto transportador de cadenas con una combinación catalizador/polímero, uniendo de este modo la cadena polimérica, 12, a un resto transportador de cadenas, M. Simultáneamente, el remanente del agente de transporte de cadenas, 14, que resulta de la pérdida de un resto, M, se une a un sitio catalítico activo, formando una nueva especie, 11, capaz de realizar polimerización continuada. En la etapa 2, es producido un nuevo segmento de polímero, 12a, por el sitio catalítico, formando de este modo un segmento de polímero unido al remanente de transporte de cadenas, 14. No se produce crecimiento de cadena en las otras especies de la reacción, la cadena de polímero, 12, terminada con el remanente del agente de transporte de cadenas, M. En la etapa 3, se produce transferencia de cadena seguida de polimerización, formando de este modo un nuevo segmento de polímero, 12b, unido al segmento de polímero original, 12, y la regeneración de un agente de transporte de cadenas de dos centros, MSA, que incluye la extensión del polímero 12a unida al resto 14 y

dos restos M. En la etapa 4, una transferencia final de este agente de transporte de cadenas de dos centros, MSA, por medio del segundo centro de transporte da como resultado la formación de catalizador activo unido al resto MSA combinado, 14, y segmento de polímero 12a y segmento de polímero independiente 12 unido al segmento de polímero 12b. Aunque se representan como regiones de polímero independientes, es de entender que los dos polímeros 12 y 12b formados bajo condiciones de polimerización casi idénticas por la misma especie de catalizador son sustancialmente idénticos, y bajo condiciones de polimerización homogéneas, la combinación del polímero 12 y 12b es esencialmente indistinguible del propio polímero 12. En la etapa 5, se forma un nuevo segmento de polímero, 12c, en el sitio catalítico activo unido al remanente del MSA 14. La terminación en la etapa 6 da como resultado la formación de dos productos poliméricos, 18 y 19, que son distinguibles en base al peso molecular así como a la presencia del residuo del agente de transporte de cadenas de dos centros, 14, en el producto polimérico 18.

La transferencia del polímero en crecimiento puede ocurrir múltiples veces con crecimiento continuado del segmento de polímero cada vez que se une a un catalizador activo. Bajo condiciones de polimerización uniformes, los bloques de polímero en crecimiento son sustancialmente homogéneos, aunque su tamaño se ajusta a una distribución de tamaños, deseablemente una distribución más probable. Si hay condiciones de polimerización diferentes tales como la presencia de diferentes monómeros o gradientes de monómero en un reactor, múltiples reactores funcionando bajo condiciones de proceso diferentes, etcétera, los segmentos de polímero respectivos pueden ser distinguidos también en base a diferencias en propiedades químicas o físicas. El transporte de cadenas y crecimiento adicional puede continuar de la manera anterior durante cualquier número de ciclos. Sin embargo, la mezcla producto resultante contiene al menos dos especies independientes distinguibles principalmente en base a la diferencia de peso molecular, con la especie polimérica 18, que contiene el remanente del agente de transporte multicentrado, 14, siendo aproximadamente el doble del tamaño del producto polimérico, 19. De acuerdo con esto, en este ejemplo se forma un producto de composición sustancialmente homogénea y que tiene una distribución de peso molecular bimodal.

En la Figura 2 se ilustra un proceso similar, pero menos prevalente, en donde tiene lugar un crecimiento simultáneo en ambos centros de un MSA de dos centros. En particular, un catalizador activado, 20, y un agente de transporte multicentrado, 24, que contiene dos sitios de transporte de cadenas independientes, M, están presentes en un reactor que funciona bajo condiciones de polimerización. El catalizador forma un segmento de polímero 22. En la etapa 1, el agente de transporte intercambia uno de los dos sitios activos con la combinación catalizador/polímero, formando de este modo una especie que comprende la cadena de polímero, 22, unida a M. Simultáneamente, el remanente del agente de transporte de cadenas, 24-M se une a un sitio catalítico activo, formando una nueva especie, 21, capaz de realizar polimerización continuada. En la etapa 2, es producido un nuevo segmento de polímero, 22a, por el sitio catalítico, formando de este modo un segmento de polímero unido al remanente del agente de transporte de cadenas, 24. En la etapa 3, ocurre una transferencia de cadena y crecimiento que implica el sitio remanente del MSA de dos centros mientras está unido aún al catalizador original, formando de este modo una especie polimérica, 26, que tiene dos sitios catalíticos activos separados por el segmento de polímero 22a y el remanente del agente de transporte, 24. En la etapa 4, la polimerización continuada desde ambos sitios activos forma una especie polimérica, 27, que contiene dos regiones de crecimiento de polímero, 22a y 22b, unidas por el remanente del agente de transporte de cadenas de dos centros, 24, con sitios catalíticos activos en cada extremo. La terminación del crecimiento de cadenas en la etapa 5 da como resultado la formación de dos productos poliméricos, 28 y 29, que son distinguibles en base al peso molecular, así como a la presencia del residuo del agente de transporte de cadenas de dos centros, 24, en el producto polimérico 28.

El procedimiento de la invención que emplea un agente de transporte de cadenas de dos centros y dos catalizadores diferentes, C' y C'', se ilustra en la Figura 3, donde un primer catalizador activado, C', forma una cadena polimérica, 32. El segundo catalizador activado, C'', también forma un segmento de polímero que no está representado. En la etapa 1, el agente de transporte intercambia un resto transportador de cadenas con una combinación catalizador/polímero, uniendo de este modo la cadena del polímero, 32 a un resto transportador de cadenas, M. Simultáneamente, el remanente del agente de transporte de cadenas, 34, que resulta de la pérdida de un resto, M, se une a un sitio catalítico activo, formando una nueva especie, 31, capaz de realizar polimerización continuada. En la etapa 2, es producido un nuevo segmento de polímero, 32a por el sitio catalítico, formando de este modo un segmento de polímero unido al remanente del remanente transportador multicentrado, 34. No ocurre crecimiento de cadena en la cadena polimérica terminada con agente de transporte, 32. En la etapa 3, ocurre una transferencia de cadenas que implica el segundo catalizador, C'', seguido de polimerización para formar una especie polimérica, 35, que comprende el segmento de polímero, 36, unido a la cadena polimérica originalmente formada 32. El segmento de polímero 36 tiene diferentes propiedades de polímero tales como incorporación de comonómero o tacticidad del segmento de polímero 32 o 32a. En la etapa 4, se produce una vez más una transferencia de cadena, que implica tanto el catalizador C' como C''. La polimerización continuada desde ambos sitios catalíticos en la etapa 5 forma nuevos segmentos de polímero, 32b y 36a, que tienen también diferentes propiedades de polímero tales como incorporación de comonómero o tacticidad. Estos segmentos de polímero son unidos cada uno por el remanente del agente de transporte de dos centros, 34, al segmento de polímero 32a. La terminación en la etapa 6 da como resultado la formación de tres productos poliméricos, 38 y 39, y 40, que son distinguibles en base al peso molecular, así como a la presencia del residuo del agente de transporte de cadena de dos centros, 34, en los productos poliméricos 38 y 40. Además, los productos 38 y 39 son copolímeros de pseudobloques debido a la presencia de diferentes regiones poliméricas formadas por los catalizadores respectivos C' y C''. Puede estar presente también en

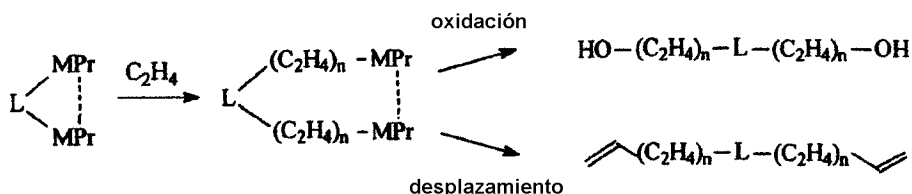
la mezcla producto polímero adicional formado únicamente a partir del catalizador C' o C'' (no ilustrado).

En la Figura 4, se ilustra una variación del procedimiento anterior que emplea dos catalizadores C y C' en la polimerización de etileno, 1, y una α -olefina a C_{3-20} (T = hidrocarbilo C_{1-18}), 2, en presencia de un agente de transporte dicentrado, 3, que tiene un grupo enlazante divalente, L, que une dos restos transportadores de cadena, M^1 y M^2 . Los restos transportadores, M^1 y M^2 , tienen afinidades diferentes con respecto a los catalizadores, C y C'. En particular, M^1 es más inclinado a involucrarse en la transferencia del polímero con el catalizador C, mientras que M^2 tiene una reactividad más alta (índice de transporte aumentado) con el catalizador C'. En la diversas etapas de transportes de cadenas (1) y (3) se ilustra el transporte entre M^1 y el catalizador C así como entre M^2 y el catalizador C'. El experto en la materia apreciará que las diversas etapas ilustradas pueden ocurrir en cualquier orden. Seleccionando también los catalizadores C y C' con respecto a su capacidad o incapacidad de incorporar comonomero (o producir de otro modo polímeros distinguibles), los segmentos de polímero formados por los catalizadores respectivos, 4 y 5, poseerán propiedades físicas distintas y el producto resultante será un copolímero de dibloques. En particular, se puede preparar fácilmente de esta manera un copolímero de dibloques que tiene un bloque de un polímero de etileno o propileno altamente cristalino (poca o ninguna incorporación de comonomero) y el otro de un copolímero de etileno o propileno amorfo (mayor cantidad de incorporación de comonomero).

El experto en la materia apreciará que empleando múltiples catalizadores, múltiples monómeros, múltiples agentes de transporte (incluyendo ambos tipos CSA y MSA) y/o múltiples reactores o condiciones de reactor variables, son alcanzables numerosas combinaciones de productos de reacción.

El producto polimérico puede ser recuperado por terminación, tal como por reacción con agua u otra fuente de protones, o ser funcionalizado, si se desea, formando grupos vinilo, hidroxilo, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, iónicos, u otros grupos terminales funcionales, especialmente para reemplazar al agente de transporte de cadenas. Alternativamente, los segmentos poliméricos pueden ser acoplados con un agente de acoplamiento polifuncional, especialmente un agente de acoplamiento difuncional tal como diisocianato de tolieno, diclorodimetilsilano o dicloruro de etileno, y recuperado.

La aplicación de las técnicas anteriores a la preparación de polímeros terminalmente funcionalizados en α,ω de bajo peso molecular, especialmente α,ω -dioles o α,ω -dienos, se describe en la siguiente ilustración esquemática:



donde un MSA de dos centros en α,ω , (PrM'LMPr) que contiene dos sitios metálicos, M', tales como Zn, unidos por un grupo ligando divalente, L (tal como un grupo hidrocarbilo) y sustituido con grupos protectores Pr, tales como grupos trimetilsililo, que opcionalmente pueden estar unidos entre sí como indican las líneas de puntos, se añade a un procedimiento de polimerización de etileno. Se forma un polímero di-terminado en metal en la reacción, que puede ser convertido mediante técnicas conocidas (tales como oxidación o desplazamiento) en los correspondientes productos poliméricos funcionalizados con dihidroxilo o divinilo usando procedimientos convencionales. Se describen técnicas adecuadas para la conversión de polímeros metalados por medio de reacciones de desplazamiento en J. Am. Chem. Soc., 126, 10701-10712 (2004), J. Am. Chem. Soc., 127, 10166-10167 (2005), y las referencias citadas en el mismo.

El experto en la materia apreciará fácilmente que el procedimiento anterior puede emplear un agente de transporte multicentrado que contiene inicialmente 2, 3, 4 o incluso más centros, dando como resultado la formación de mezclas poliméricas que contienen alguna cantidad de un polímero que tiene aproximadamente el doble, triple, cuádruple u otro múltiplo del peso molecular del polímero restante, y una morfología ramificada o de estrella.

Idealmente, la velocidad de transporte de cadenas es equivalente a o más rápida que la velocidad de terminación del polímero, incluso hasta 10 o incluso 100 veces más rápida que la velocidad de terminación del polímero, y significativa con respecto a la velocidad de polimerización. Esto permite la formación de cantidades significativas de cadenas de polímero terminadas con agentes de transporte de cadenas y capaces de tener inserción de monómero continuada, conduciendo a cantidades significativas del polímero de peso molecular más alto.

Seleccionando diferentes agentes de transporte o mezclas de agentes con un catalizador, alterando la composición de comonomeros, temperatura, presión, agente de terminación de cadenas opcional tal como H_2 , u otras condiciones de reacción en reactores independientes o zonas de un reactor que funciona bajo condiciones de flujo de pistón, se pueden preparar productos poliméricos que tienen segmentos de densidad o concentración de comonomero variable, concentración de monómero variable, y/o otra propiedad distintiva, también. Por ejemplo, en un procedimiento típico que emplea dos reactores de polimerización en disolución continua conectados en serie y

funcionando bajo condiciones de polimerización diferentes, los segmentos poliméricos resultantes tendrán cada uno una distribución de pesos moleculares relativamente amplia, característica de catalizadores de polimerización de olefina as por coordinación típicos, preferiblemente un M_w/M_n de 1,2 a 10, más preferiblemente de 1,5 a 5,0, pero reflejarán diferentes condiciones de polimerización de su formación. Además, también se pueden formar ciertas cantidades de un copolímero aleatorio convencional, coincidente con la formación de la presente composición polimérica, dando como resultado una mezcla de resina. Si se emplea un agente de transporte relativamente rápido, se obtiene un copolímero que tiene longitudes de bloque más cortas pero composición más uniforme, con poca formación de copolímero aleatorio. Mediante la selección apropiada tanto de catalizador como agente de transporte multicentrado, se pueden obtener mezclas relativamente puras de dos polímeros que difieren en peso molecular en aproximadamente un valor entero, copolímeros que contienen segmentos o bloques poliméricos relativamente grandes que se aproximan a copolímeros de bloques verdaderos, o mezclas de los anteriores con más copolímeros aleatorios.

Composiciones poliméricas sumamente deseadas según la presente invención comprenden una poliolefina a, especialmente un copolímero de etileno y un comonomero C_{3-8} , sola o en mezcla con un homopolímero de etileno o un homopolímero de propileno, teniendo dicha composición una distribución de pesos moleculares bimodal clara, teniendo el componente de peso molecular más alto un M_w aproximadamente el doble o triple que el del componente de peso molecular más bajo.

Los agentes de transporte de cadenas adecuados, si se emplean además de un agente de transporte multicentrado, incluyen compuestos metálicos o complejos de metales de los Grupos 1-13, preferiblemente Grupo 1, 2, 12 o 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, que contienen al menos un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , preferiblemente compuestos de aluminio, galio o cinc sustituidos con hidrocarbilo que contienen de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, y productos de reacción de los mismos con una fuente de protones. Los grupos hidrocarbilo preferidos son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo C_{2-8} lineales o ramificados. Los agentes de transferencia más preferidos para su uso en la presente invención son los compuestos de trialkilaluminio y dialquilcinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilcinc. Agentes de transferencia adecuados adicionales incluyen el producto de reacción o mezcla formado por la combinación de los compuestos organometálicos anteriores, preferiblemente compuestos de trialkil(C_{1-8})-aluminio o dialquil (C_{1-8})-cinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilcinc, con menos de una cantidad estequiométrica (con respecto al número de grupos hidrocarbilo) de una amina secundaria o un compuesto hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina) o 2,6-difenilfenol. Adecuadamente, se usa suficiente reactivo de amina o hidroxilo, de forma que queda un grupo hidrocarbilo por átomo de metal. Los productos de reacción principales de las combinaciones anteriores más deseados para el uso en la presente invención como agentes de transporte son di(bis(trimetilsilil)amida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de i-propilaluminio, y di(piridinil-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)siloxano) de i-butilaluminio, bis(di(trimetilsilil)amida) de i-butilaluminio, di(piridina-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilcinc, y (t-butóxido) de etilcinc.

Los agentes de transporte de cadenas preferidos poseen las velocidades de transferencia de polímero más altas, así como las eficacias de transferencia más altas (incidencia reducida de terminación de cadena). Dichos agentes de transporte se pueden usar para reducir las concentraciones y obtener todavía el grado deseado de transporte. Muy adecuadamente, se emplean agentes de transporte de cadenas con un sitio de intercambio único debido al hecho de que el peso molecular efectivo del polímero en el reactor disminuye, reduciendo de este modo la viscosidad de la mezcla de reacción y consecuentemente reduciendo los costes de operación.

Los agentes de transporte multicentrados adecuados para el uso en la presente memoria son compuestos o complejos que contienen dos o más restos transportadores de cadenas por molécula que son capaces de formar interacciones electrónicas reversibles con cadenas poliméricas preparadas mediante un catalizador de polimerización de coordinación. Además, el remanente formado tras la pérdida de los restos transportadores de cadenas debe ser capaz de tener una interacción con una composición catalítica activa, dando como resultado finalmente el crecimiento del polímero en dos o más sitios del remanente. Los agentes de transporte multicentrados preferidos son compuestos que corresponden a la fórmula: $(M')_m A$ en donde M' es un resto transportador de cadenas, preferiblemente un derivado monovalente de un agente de transporte de cadenas formado por separación de un grupo enlazante, A, y m es un número entero de 2 a 6, preferiblemente 2 ó 3. Los grupos A preferidos son grupos orgánicos, especialmente grupos hidrocarbonados o grupos hidrocarbonados sustituidos de manera inerte, lo más preferiblemente grupos alcañil o alcatriil y derivados sustituidos de manera inerte de los mismos. Un grupo A muy preferido es hidrocarbadiil C_{2-20} . Los ejemplos específicos de grupos M' adecuados incluyen radicales monovalentes que contienen un metal del Grupo 6-13, especialmente radicales que contienen cinc o aluminio. Los radicales M' preferidos son los de la fórmula $-M''(P^g)_p$, donde M'' es el metal, P^g es un radical orgánico, y p es un número de 1 a 5 que indica el número de grupos P^g . Los grupos P^g adecuados se seleccionan de hidrógeno, halo,

hidrocarbilo, dihidrocarbamilado, hidrocarbiloxi, dihidrocarbifosfido, tri(hidrocarbilo)sililo, hidrocarbilo sustituido con halo, tri(hidrocarbilo)sililo sustituido con halo, derivados quelantes de los anteriores que contienen bases de Lewis, y ligandos quelantes básicos de Lewis neutros, tales como tetrahidrofurano o acetilacetato.

- 5 Los ejemplos específicos de los MSA anteriores incluyen: (1,2-etileno)di(cloruro de cinc), (1,2-etileno)di(bromuro de cinc), (1,2-etileno)di(etilcinc), (1,2-etileno)bis(trimetil)sililcinc, (1,4-butileno)di(cloruro de cinc), (1,4-butileno)di(bromuro de cinc), (1,4-butileno)di(etilcinc), (1,4-butileno)bis(trimetil)sililcinc, bis(1,2-etilendicinc), bis(1,3-propilendicinc), bis(1,4-butilendicinc), metiltri(1,2-etilen-bromuro de cinc), (1,2-etileno)bis(dicloroaluminio), y (1,2-etileno)bis(dietilaluminio).

Catalizadores

- 10 Los catalizadores para ser usados en la presente memoria incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapten a preparar polímeros de la composición o tipo deseados. Se pueden emplear tanto catalizadores heterogéneos como homogéneos. Los ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen las composiciones bien conocidas de Ziegler-Natta, especialmente los halogenuros de metales del Grupo 4 sobre soporte de halogenuros de metales del Grupo 2 o halogenuros y alcóxidos mezclados y los bien conocidos
- 15 catalizadores con base de cromo o vanadio. Sin embargo, preferiblemente, por facilidad de uso y para la producción de segmentos poliméricos de peso molecular estrecho en disolución, los catalizadores para ser usados en la presente memoria son catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo metálico relativamente puro, especialmente los compuestos o complejos basados en metales elegidos entre los Grupos 3-15 de la serie de los lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

- 20 Los complejos metálicos preferidos para el uso en la presente memoria incluyen complejos de metales seleccionados de los Grupos 3 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos que contienen uno o más ligandos π -enlazados o ligandos básicos de Lewis polivalentes. Los ejemplos incluyen metaloceno, semi-metaloceno, de geometría restringida, y complejos polivalentes de base de piridilamina, poliéter u otros complejos de base poliquelante. Los complejos se representan genéricamente por la fórmula: $MK_kX_xZ_z$, o un dímero de la misma, en
- 25 donde

M es un metal seleccionado de los Grupos 3-15, preferiblemente 3-10, más preferiblemente 4-10, y lo más preferiblemente el Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos;

- 30 K, independientemente en cada caso, es un grupo que contiene electrones π deslocalizados o uno o más pares electrónicos a través de los cuales K se enlaza a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, opcionalmente dos o más grupos K pueden unirse conjuntamente formando una estructura puente, y opcionalmente además uno o más grupos K se pueden enlazar a Z, a X o tanto a Z como a X;

- 35 X independientemente en cada caso, es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X pueden estar unidos entre sí formando de este modo un grupo aniónico divalente o polivalente, y, opcionalmente además, uno o más grupos X y uno o más grupos Z pueden estar unidos entre sí formando de este modo un resto que está tanto unido covalentemente a M como coordinado al mismo;

Z independientemente en cada caso, es un ligando donador básico de Lewis neutro de hasta 50 átomos distintos al hidrógeno que contiene al menos un par de electrones no compartido mediante el cual Z está coordinado a M;

k es un número entero de 0 a 3;

- 40 x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

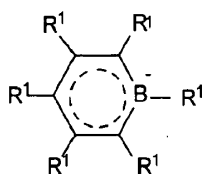
- 45 Los complejos metálicos adecuados incluyen los que contienen de 1 a 3 grupos ligando aniónicos o neutros enlazados por electrones π , que pueden ser grupos ligando aniónicos deslocalizados, enlazados por electrones π , cíclicos o no cíclicos. Ejemplos de tales grupos enlazados por electrones π son los grupos dieno y dienilo conjugados o no conjugados, cíclicos o no cíclicos, grupos alilo, grupos boratabenceno, y grupos fosfol y areno. La expresión "enlace π " significa que el grupo ligando está unido al metal de transición mediante una compartición de electrones a partir de un enlace π parcialmente deslocalizado.

- 50 Cada átomo en el grupo deslocalizado enlazado por electrones π puede estar sustituido independientemente con un radical elegido entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, heteroátomos sustituidos con hidrocarbilo donde el heteroátomo se elige entre los Grupos 14-16 de la Tabla Periódica de los Elementos, y tales radicales heteroatómicos sustituidos con hidrocarbilo pueden estar adicionalmente sustituidos con un resto que contiene un heteroátomo de los Grupos 15 ó 16. Además, dos o más de tales radicales pueden formar juntos un sistema anular condensado, incluyendo sistemas anulares condensados parcial o totalmente

5 hidrogenados, o pueden formar un metalociclo con el metal. Incluidos dentro del término "hidrocarbilo" se encuentran los radicales alquilo C₁₋₂₀ lineales, ramificados y cíclicos, radicales aromáticos C₆₋₂₀, radicales aromáticos sustituidos con alquilo C₇₋₂₀ y radicales alquílicos sustituidos con arilo C₇₋₂₀. Los radicales de heteroátomos sustituidos con hidrocarbilo adecuados incluyen radicales mono-, di- y tri-sustituidos de boro, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo u oxígeno, en donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinilo, trimetilsililo, trietilsililo, t-butildimetilsililo, metildi(t-butil)sililo, trifenilgermilo, y trimetilgermilo. Ejemplos de restos que contienen heteroátomos de los Grupos 15 ó 16 incluyen restos amina, fosfina, alcoxi, o alquiltio o derivados divalentes de los mismos, por ejemplo grupos amida, fosfida, alquilenoxi o alquiltio unidos al metal de transición o metal lantánido, y unidos al grupo hidrocarbilo, grupo enlazado por electrones π o heteroátomo sustituido con hidrocarbilo.

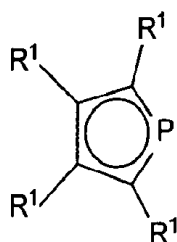
10 Los ejemplos de grupos adecuados aniónicos deslocalizados, enlazados por electrones π, incluyen grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantraceno, hexahidroantraceno, decahidroantraceno, grupos fosfol y boratabencilo, así como sus derivados sustituidos de manera inerte, especialmente sus derivados (hidrocarbilo C₁₋₁₀)-sustituidos o tris-(hidrocarbilo C₁₋₁₀)sill-sustituidos. Grupos aniónicos preferidos deslocalizados, enlazados por electrones π son ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, tetrametilsililciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, 1-indaceno, 3-pirrolidinoinden-1-ilo, 3,4-(ciclopenta(l)fenantren-1-ilo y tetrahidroindenilo.

20 Los ligandos boratabenceno son ligandos aniónicos análogos al benceno que contienen boro. Son conocidos previamente en la técnica, habiendo sido descritos por G. Herberich, et al., en *Organometallics*, 14,1, 471-480 (1995). Los ligandos boratabenceno preferidos corresponden a la fórmula:



25 en donde R¹ es un sustituyente inerte, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, halo o germilo, teniendo dicho R¹ hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R¹ adyacentes pueden estar unidos entre sí. En complejos que implican derivados divalentes de tales grupos π-enlazados deslocalizados un átomo de los mismos está unido por medio de un enlace covalente o un grupo divalente unido covalentemente a otro átomo del complejo, formando de este modo un sistema con puente.

30 Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos a un grupo ciclopentadienilo que contiene fósforo. Se conocen en la técnica y han sido descritos en la publicación internacional WO 98/50392, entre otras. Los ligandos de fosfol preferidos corresponden a la fórmula:



en donde R¹ es como se ha definido anteriormente.

Los complejos preferidos de metales de transición para usar en la presente invención corresponden a la fórmula: MK_xX_yZ_z, o un dímero de la misma, en donde:

35 M es un metal del Grupo 4;

K es un grupo que contiene electrones π deslocalizados mediante los cuales K está unido a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, opcionalmente dos grupos K pueden estar unidos entre sí formando una estructura puente, y opcionalmente además un K puede estar unido a X o Z;

40 X en cada caso es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos al hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X y uno o más grupos K están unidos entre sí para formar un metalociclo, y opcionalmente además uno o más grupos X y uno o más grupos Z están unidos entre sí formando de este modo un resto que está tanto unido covalentemente a M como coordinado al mismo;

Z independientemente en cada caso, es un ligando donador básico de Lewis neutro de hasta 50 átomos distintos al

hidrógeno que contiene al menos un par de electrones no compartido mediante el cual Z está coordinado a M;

k es un número entero de 0 a 3;

x es un número entero de 1 a 4;

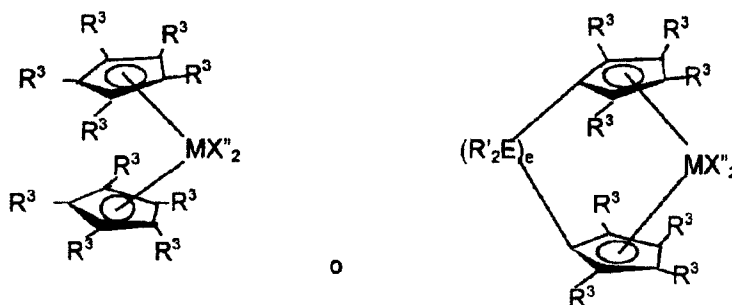
z es un número de 0 a 3; y

- 5 la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

Los complejos preferidos incluyen aquellos que contienen o uno o dos grupos K. Estos últimos complejos incluyen aquellos que contienen un grupo puente que une los dos grupos K. Los grupos puente preferidos son aquellos que corresponden a la fórmula $(ER'_2)_e$ donde E es silicio, germanio, estaño o carbono, R' , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo elegido entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 30 átomos de carbono o de silicio, y e es 1 a 8. Preferiblemente, R' es, independientemente en cada caso, metilo, etilo, propilo, bencilo, terc-butilo, fenilo, metoxi, etoxi o fenoxi.

10 Ejemplos de los complejos que contienen dos grupos K son compuestos que corresponden a la fórmula:

Ejemplos de los complejos que contienen dos grupos K son compuestos que corresponden a la fórmula:



en donde:

- 15 M es titanio, zirconio o hafnio, preferiblemente zirconio o hafnio, en el estado de oxidación formal +2 o +4;

R^3 en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^3 hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, o grupos R^3 adyacentes forman juntos un derivado divalente (esto es, un grupo hidrocarbadiílo, siladiílo o germadiílo) formando de este modo un sistema anular condensado, y

- 20 X'' , independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos X'' juntos forman un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos distintos del hidrógeno unido a M mediante electrones π deslocalizados, con lo cual M está en el estado de oxidación formal +2, y

R' , E y e son como se han definido previamente.

- 25 Ejemplos de ligandos unidos mediante puente que contienen dos grupos unidos mediante enlace π son: dimetilbis(ciclopentadienil)silano, dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano, dimetilbis(2-etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis(2-t-butilciclopentadien-1-il)silano, 2,2-bis(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidroinden-1-il)silano, dimetilbis(flouren-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)-silano, dimetilbis(2-metilinden-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(fluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(octahidrofluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(tetrahidrofluoren-1-il)silano, (1, 1, 2,2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)disilano, (1,2-bis(ciclopentadienil)etano, y dimetil(ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

- 35 Los grupos X'' preferidos se seleccionan de grupos hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, halohidrocarbilo, halosililo, sililhidrocarbilo y aminohidrocarbilo, o dos grupos X'' forman juntos un derivado divalente de un dieno conjugado, o como alternativa forman juntos un dieno conjugado, π -enlazado, neutro. Los grupos X'' más preferidos son grupos hidrocarbilo C_{1-20} .

Los ejemplos de complejos metálicos de la fórmula anterior adecuados para el uso en la presente invención incluyen:

bis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo,

- 40 bis(ciclopentadienil)zirconio dibencilo,

- bis(ciclopentadienil)zirconio metilbencilo,
 bis(ciclopentadienil)zirconio metilfenilo,
 bis(ciclopentadienil)zirconio difenilo,
 bis(ciclopentadienil)titanio-alilo,
- 5 bis(ciclopentadienil)zirconio metilmetóxido,
 cloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio metilo,
 bis(pentametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
 bis(pentametilciclopentadienil)titanio dimetilo,
 bis(indenil)zirconio dimetilo,
- 10 indenilfluorenilzirconio dimetilo,
 bis(indenil)zirconio metil(2-(dimetilamino)bencilo),
 bis(indenil)zirconio metiltrimetilsililo,
 bis(tetrahidroindenil)zirconio metiltrimetilsililo,
 bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilbencilo,
- 15 bis(pentametilciclopentadienil)zirconio dibencilo,
 bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilmetóxido,
 cloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilo,
 bis(metiletilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
 bis(butilciclopentadienil)zirconio dibencilo,
- 20 bis(t-butilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
 bis(etiltetrametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
 bis(metilpropilciclopentadienil)zirconio dibencilo,
 bis(trimetilsililciclopentadienil)zirconio dibencilo,
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo,
- 25 dimetilsilil-bis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) alilo
 dicloruro de dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)zirconio,
 (metilenbis(tetrametilciclopentadienil)titanio(III) 2-(dimetilamino)bencilo,
 (metilenbis(n-butilciclopentadienil)titanio(III) 2-(dimetilamino)bencilo,
- 30 cloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio bencilo,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo,
 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- 35 dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,

dimetilsililbis(flourenil)zirconio dimetilo,

dimetilsilil-bis(tetrahidrofluorenil)zirconio bis(trimetilsililo),

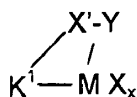
(isopropiliden)(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dibencilo, y

dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dimetilo.

- 5 Una clase adicional de complejos metálicos usados en la presente invención corresponden a la fórmula anterior: MKZ_zX_x , o un dímero de la misma, en donde M, K, X, x y z son como se definieron anteriormente, y Z es un sustituyente de hasta 50 átomos distintos al hidrógeno que junto con K forma un metalociclo con M.

Los sustituyentes Z preferidos incluyen grupos que contienen hasta 30 átomos distintos al hidrógeno que comprenden al menos un átomo que es oxígeno, azufre, boro o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos unido directamente a K, y un átomo diferente, seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre que está unido covalentemente a M.

Más específicamente esta clase de complejos de metal del Grupo 4 usados según la presente invención incluyen los "catalizadores de geometría restringida" que corresponden a la fórmula:



15 en donde:

M es titanio o zirconio, preferiblemente titanio en el estado de oxidación formal +2, +3, o +4;

K¹ es un grupo ligando π -enlazado, deslocalizado, sustituido opcionalmente con de 1 a 5 grupos R²,

R² en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R² hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, o grupos R² adyacentes forman juntos un derivado divalente (esto es, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando de este modo un sistema anular condensado,

cada X es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, o dos grupos X forman juntos un dieno conjugado C₅₋₃₀ neutro o un derivado divalente del mismo;

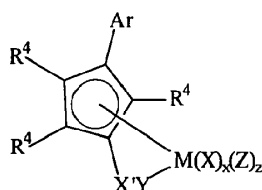
x es 1 ó 2;

25 Y es -O-, -S-, -NR'-, -PR'-; y

X' es SiR'₂, CR'₂, SiR'₂SiR'₂, CR'₂CR'₂, CR'=CR', CR'₂SiR'₂, o GeR'₂, en donde

R', independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo elegido entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R hasta 30 átomos de carbono o silicio,

30 Ejemplos específicos de los anteriores complejos metálicos con geometría restringida incluyen compuestos correspondientes a la fórmula:



en la que,

Ar es un grupo arilo de 6 a 30 átomos sin contar el hidrógeno;

R⁴, independientemente en cada caso, es hidrógeno, Ar, o un grupo distinto a Ar seleccionado de hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilermilo, haluro, hidrocarbiloxi, trihidrocarbilsiloxi, bis(trihidrocarbilsilil)amino, di(hidrocarbilsilil)amino, hidrocarbadiilamino, hidrocarbilsilimino, di(hidrocarbilsilil)fosfino, hidrocarbadiilfosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbiloxi, hidrocarbilo sustituido con trihidrocarbilsililo, hidrocarbilo sustituido con trihidrocarbilsiloxi, hidrocarbilo sustituido con bis(trihidrocarbilsilil)amino, hidrocarbilo sustituido con di(hidrocarbilsilil)amino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilenamino, hidrocarbilo sustituido con di(hidrocarbilsilil)fosfino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilenfosfino,

o hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilsulfido, teniendo dicho grupo R hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^4 adyacentes pueden estar unidos entre sí formando un grupo anular condensado policíclico;

M es titanio;

5 X es SiR^6_2 , CR^6_2 , $\text{SiR}^6_2\text{SiR}^6_2$, $\text{CR}^6_2\text{CR}^6_2$, $\text{CR}^6=\text{CR}^6$, $\text{CR}^6_2\text{SiR}^6_2$, BR^6 , BR^6L o GeR^6_2 ;

Y es -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-; -NR⁵₂, o -PR⁵₂;

R⁵, independientemente en cada caso, es hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo, teniendo dicho R⁵ hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R⁵ o R⁵ junto con Y o Z forman un sistema anular;

10 R⁶, independientemente en cada caso, es hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, -NR⁵₂, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R⁶ hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R⁶ o R⁶ junto con Z forman un sistema anular;

Z es un dieno neutro o una base de Lewis monodentada o polidentada opcionalmente enlazada a R⁵, R⁶, o X;

15 X es hidrógeno, un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos X están unidos entre sí formando de este modo un grupo ligando divalente;

x es 1 ó 2; y

z es 0, 1, ó 2.

Los ejemplos preferidos de los anteriores complejos metálicos están sustituidos tanto en la posición 3 como en la 4 de un grupo ciclopentadienilo o indenilo con un grupo Ar.

20 Los ejemplos de los anteriores complejos metálicos incluyen:

dicloruro de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,

(3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,3 difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,

25 (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetilo(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetilo(t-butilamido)silanotitanio,

(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetilo(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetilo(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

30 dicloruro de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,

(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno;

dicloruro de (3-(3-N,N-dimetiloamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetilo(t-butilamido)silanotitanio,

(3-(3-N,N-dimetiloamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetilo(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

35 (3-(3-N,N-dimetiloamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-(4-metoxifenil)-4-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,

(3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetilo(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

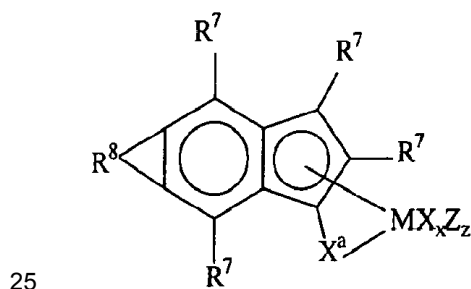
(3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,

40 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

- (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 5 dicloruro de 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 10 ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 15 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 20 dicloruro de (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo, y
 (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio(II) 1,4 difenil-1,3-butadieno.

Ejemplos adicionales de complejos metálicos adecuados para el uso en la presente memoria son complejos policíclicos correspondientes a la fórmula:



en donde M es titanio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4;

- R^7 , independientemente en cada caso, es hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilen-fosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con sililo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilsililamino, hidrocarbilo sustituido con di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilenamino, hidrocarbilo sustituido con di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilen-fosfino, o hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilsulfido, teniendo dicho grupo R^7 hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente dos o más de los grupos anteriores pueden formar juntos un derivado divalente;

- 35 R^8 es un grupo hidrocarbilenilo divalente o hidrocarbilenilo sustituido que forma un sistema condensado con el resto

del complejo metálico, conteniendo dicho R⁸ de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno;

X^a es un resto divalente o un resto que comprende un enlace σ y una pareja de dos electrones neutros capaz de formar un enlace covalente coordinado con M, comprendiendo dicho X^a boro o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

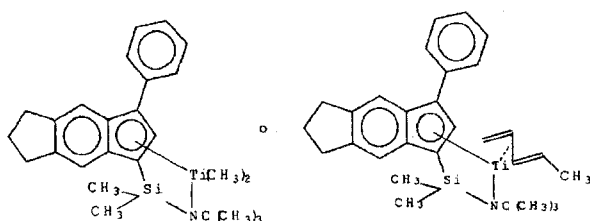
- 5 X es un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos, con exclusión de la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos, deslocalizados, enlazados mediante electrones π y opcionalmente dos grupos X conjuntamente forman un grupo ligando divalente;

Z, independientemente en cada caso, es un compuesto de unión neutro, que tiene hasta 20 átomos;

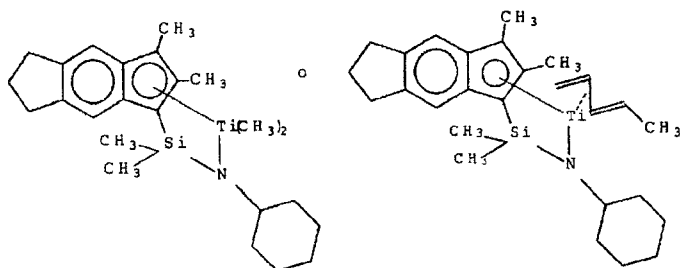
x es 0, 1 ó 2; y

- 10 z es cero o 1.

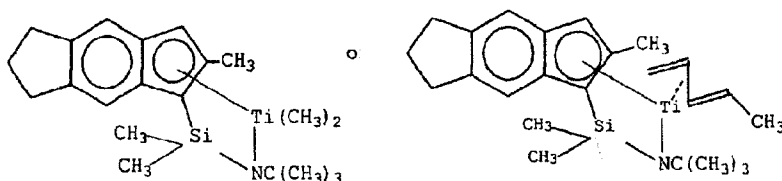
Ejemplos preferidos de tales complejos son s-indecenil-complejos 3-fenil-sustituídos correspondientes a la fórmula:



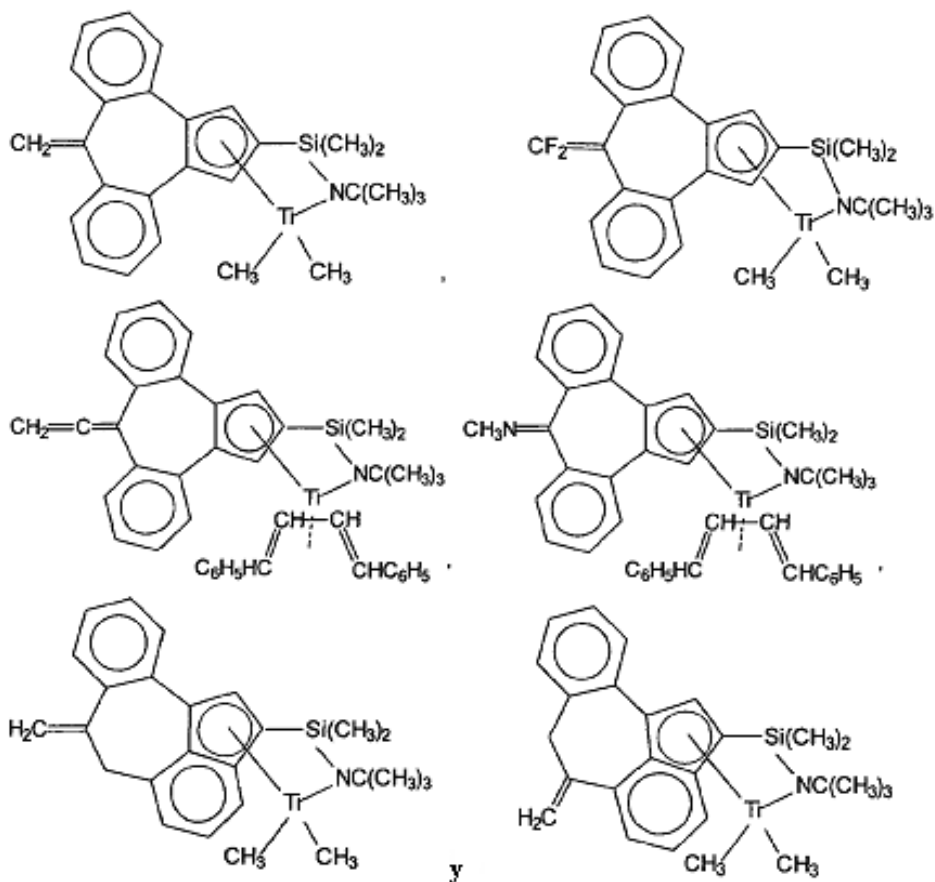
s-indecenil-complejos 2,3-dimetil-sustituídos correspondientes a las fórmulas:



- 15 o s-indecenil-complejos 2-metil-sustituídos correspondientes a las fórmulas:



Ejemplos adicionales de complejos metálicos que se emplean útilmente según la presente invención incluyen los de la fórmula:



Complejos metálicos específicos incluyen:

- (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- 5 (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
 (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
 (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
- 10 (8-difluorometileno-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (8-difluorometileno-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
 (8-difluorometileno-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- 15 dicloruro de (8-difluorometileno-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
 (8-difluorometileno-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
 (8-difluorometileno-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
 (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- 20 (8-metilen-1,8-dihidro-dibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-

dimetilamino)bencilo,

dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),

(8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,

(8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,

5 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,

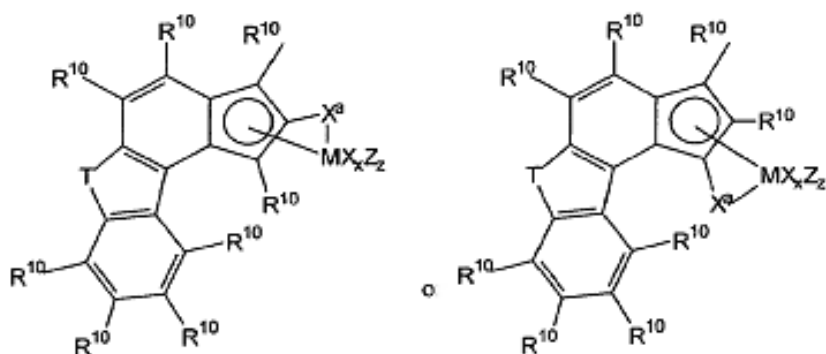
(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,

10 dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),

(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,

(8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo, y mezclas de los mismos, especialmente mezclas de isómeros posicionales.

15 Otros ejemplos ilustrativos de complejos metálicos para ser usados según la presente invención corresponden a la fórmula:



donde M es titanio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4;

T es -NR⁹ u -O-;

R⁹ es hidrocarbilo, sililo, germilo, dihidrocarbiliborilo, o halohidrocarbilo de hasta 10 átomos sin contar el hidrógeno;

20 R¹⁰, independientemente en cada caso, es hidrógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfina, hidrocarbilen-fosfina, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con sililo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilsililo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilsililamino, hidrocarbilo sustituido con di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilenamino, hidrocarbilo sustituido con di(hidrocarbilo)fosfina, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilen-fosfina, o hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilsulfido, teniendo dicho grupo R¹⁰ hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos o más de los grupos R¹⁰ adyacentes anteriores pueden formar juntos un derivado divalente formando de este modo un anillo condensado saturado o insaturado;

30 X^a es un resto divalente que carece de electrones π, o tal resto comprende un enlace σ y una pareja de dos electrones neutros capaz de formar un enlace covalente coordinado con M, comprendiendo dicho X^a boro o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

35 X es un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos, con exclusión de la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos enlazados a M mediante electrones π deslocalizados o dos grupos X conjuntamente son un grupo ligando aniónico divalente;

Z, independientemente en cada caso, es un compuesto de unión neutro, que tiene hasta 20 átomos;

x es 0, 1, 2, ó 3; y

z es 0 ó 1.

Muy preferiblemente T es =N(CH₃), X es halógeno o hidrocarbilo, x es 2, X' es dimetilsilano, z es 0, y R¹⁰ en cada caso es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, dihidrocarbilamino, hidrocarbilenamino, grupo hidrocarbilo dihidrocarbilamino-sustituido, o grupo hidrocarbilo hidrocarbilenamino sustituido de hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R¹⁰ pueden estar conjuntamente unidos entre sí.

Ejemplos ilustrativos de los complejos metálicos de la fórmula anterior que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen los siguientes compuestos:

- (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
- 10 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo, dicloruro de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV), (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo, (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo, (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),
- 15 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno, (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo, dicloruro de (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),
- 20 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo, (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo, (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo), (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- 25 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno, (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo, dicloruro de (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV), (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,
- 30 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo, (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo), (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
- 35 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo, dicloruro de (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV), (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo, (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo, y
- 40 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),

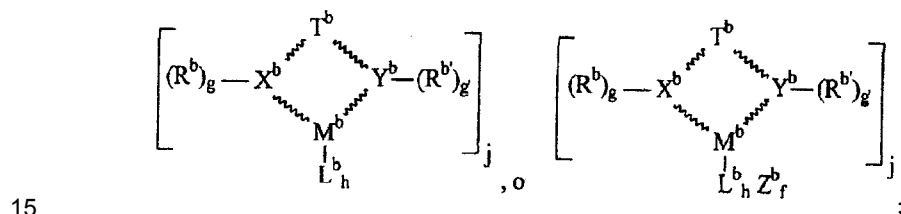
Los complejos de metales del Grupo 4 ilustrativos que pueden emplearse en la práctica de la presente invención incluyen además:

- (terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 5 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetilsilanotitanio dibencilo,
 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etandiiltitanio dimetilo,
 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -indenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo;
 10 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) alilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) 2,4-dimetilpentadienilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 15 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 20 (terc-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 25 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo,
 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 30 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,
 35 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-dibencil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 3-metil-1,3-pentadieno,

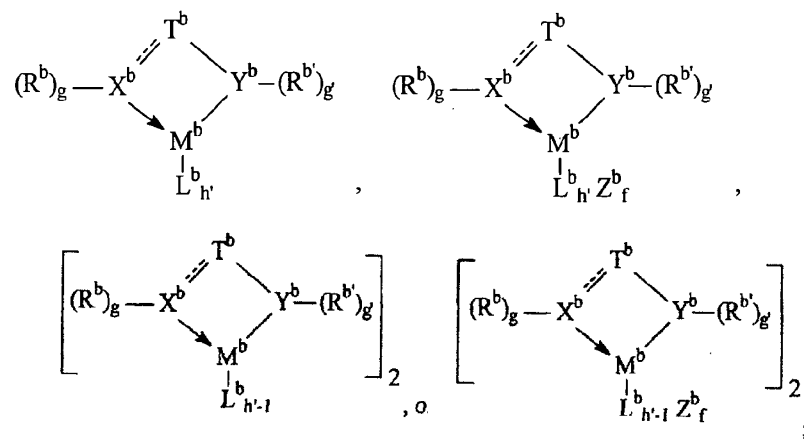
- (terc-butilamido)(2,4-dimetilpentadien-3-il)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(6,6-dimetilciclohexadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitanio dimetilo
- 5 (terc-butilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil metilfenilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil metilfenilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)etanodiiltitanio (IV) dimetilo, y
 1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)etanodiil-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

10 Otros complejos enlazados por electrones-π deslocalizados, especialmente los que contienen otros metales del Grupo 4, serán evidentes para los expertos en la técnica, y están descritos entre otros lugares en las solicitudes de patente internacional: WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, el documento US 2003/0004286 y las patentes de EE.UU. 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704, y 5.470.993.

Ejemplos adicionales de complejos metálicos que se emplean útilmente en la presente memoria incluyen compuestos básicos de Lewis polivalentes correspondientes a la fórmula:



preferiblemente



en donde T^b es un grupo formador de puente, que contiene preferiblemente 2 o más átomos distintos al hidrógeno,

20 X^b y Y^b se seleccionan independientemente cada uno de nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo; más preferiblemente, tanto X^b como Y^b son nitrógeno,

R^b y R^{b'}, independientemente en cada caso, son hidrógeno o grupos hidrocarbilo (C₁₋₅₀) que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos o sus derivados inerteemente sustituidos. Ejemplos no limitativos de grupos R^b y R^{b'} adecuados incluyen grupos alquilo, alquenoilo, arilo, aralquilo, (poli)alquilarilo y cicloalquilo, así como sus derivados sustituidos con nitrógeno, fósforo, oxígeno y halógeno. Ejemplos específicos de grupos R^b y R^{b'} incluyen metilo, etilo, isopropilo, octilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, pentafluorofenilo, 3,5-trifluorometilfenilo, y bencilo;

g es 0 ó 1;

30 M^b es un elemento metálico seleccionado de los Grupos 3 a 15, o la serie de Lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, M^b es un metal de los Grupos 3-13, más preferiblemente M^b es un metal de los Grupos 4-10;

L^b es un ligando aniónico monovalente, divalente, o trivalente que contiene de 1 a 50 átomos, sin contar el hidrógeno. Ejemplos de grupos L^b adecuados incluyen haluro; hidruro; hidrocarbilo, hidrocarbilo; di(hidrocarbilo)amido, hidrocarbilenamido, di(hidrocarbilo)fosfuro; hidrocarbilsulfuro; hidrocarbilo; tri(hidrocarbilsilil)alquilo; y carboxilatos. Son grupos L^b más preferidos alquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} , y cloruro;

5 h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, y j es 1 o 2, con el valor h x j seleccionado para proporcionar balance de cargas;

Z^b es un grupo ligando neutro coordinado a M^b , y que contiene hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno. Los grupos Z^b preferidos incluyen aminas alifáticas y aromáticas, fosfinas, y éteres, alquenos, alcadienos, y derivados sustituidos de manera inerte de los mismos. Los sustituyentes inertes adecuados incluyen grupos halógeno, alcoxi, arilo, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)sililo, y nitrilo. Los grupos Z^b preferidos incluyen trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina, y 1,4-difenilbutadieno;

f es un número entero de 1 a 3;

dos o tres de T^b , R^b y $R^{b'}$ pueden estar unidos entre sí para formar una estructura anular sencilla o múltiple;

h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3;

15 

indica cualquier forma de interacción electrónica que comprende una atracción coulombica neta, especialmente enlaces coordinados o covalentes, incluyendo enlaces múltiples;

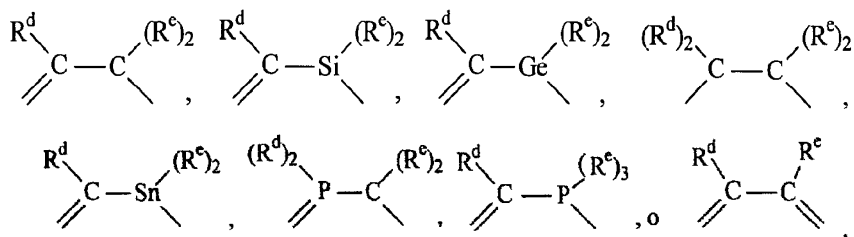
las flechas significan enlaces coordinados; y

las líneas de puntos indican dobles enlaces opcionales.

20 En una realización, se prefiere que R^b tenga un impedimento estérico relativamente bajo con respecto a X^b . En esta realización, los grupos R^b más preferidos son grupos alquilo de cadena lineal, grupos alqueno de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada en donde el punto de ramificación más cercano está al menos 3 átomos separado de X^b , y derivados sustituidos con halo, dihidrocarbiloamino, alcoxi o trihidrocarbilsililo de los mismos. Grupos R^b sumamente preferidos en esta realización son grupos alquilo C_{1-8} de cadena lineal.

25 Al mismo tiempo, en este modo de realización $R^{b'}$ tiene preferiblemente un impedimento estérico relativamente alto con respecto a Y^b . Ejemplos no limitantes de grupos $R^{b'}$ adecuados para este modo de realización incluyen grupos alquilo o alqueno que contienen uno o más centros de carbono secundario o terciario, cicloalquilo, arilo, alcarilo, grupos heterocíclicos alifáticos o aromáticos, grupos oligoméricos, poliméricos o cíclicos orgánicos o inorgánicos, y sus derivados halo-, dihidrocarbiloamino-, alcoxi- o trihidrocarbilsilil- sustituidos. Los grupos $R^{b'}$ preferidos en este modo de realización contienen de 3 a 40, más preferiblemente de 3 a 30, y lo más preferiblemente de 4 a 20 átomos distintos del hidrógeno, y son ramificados o cíclicos.

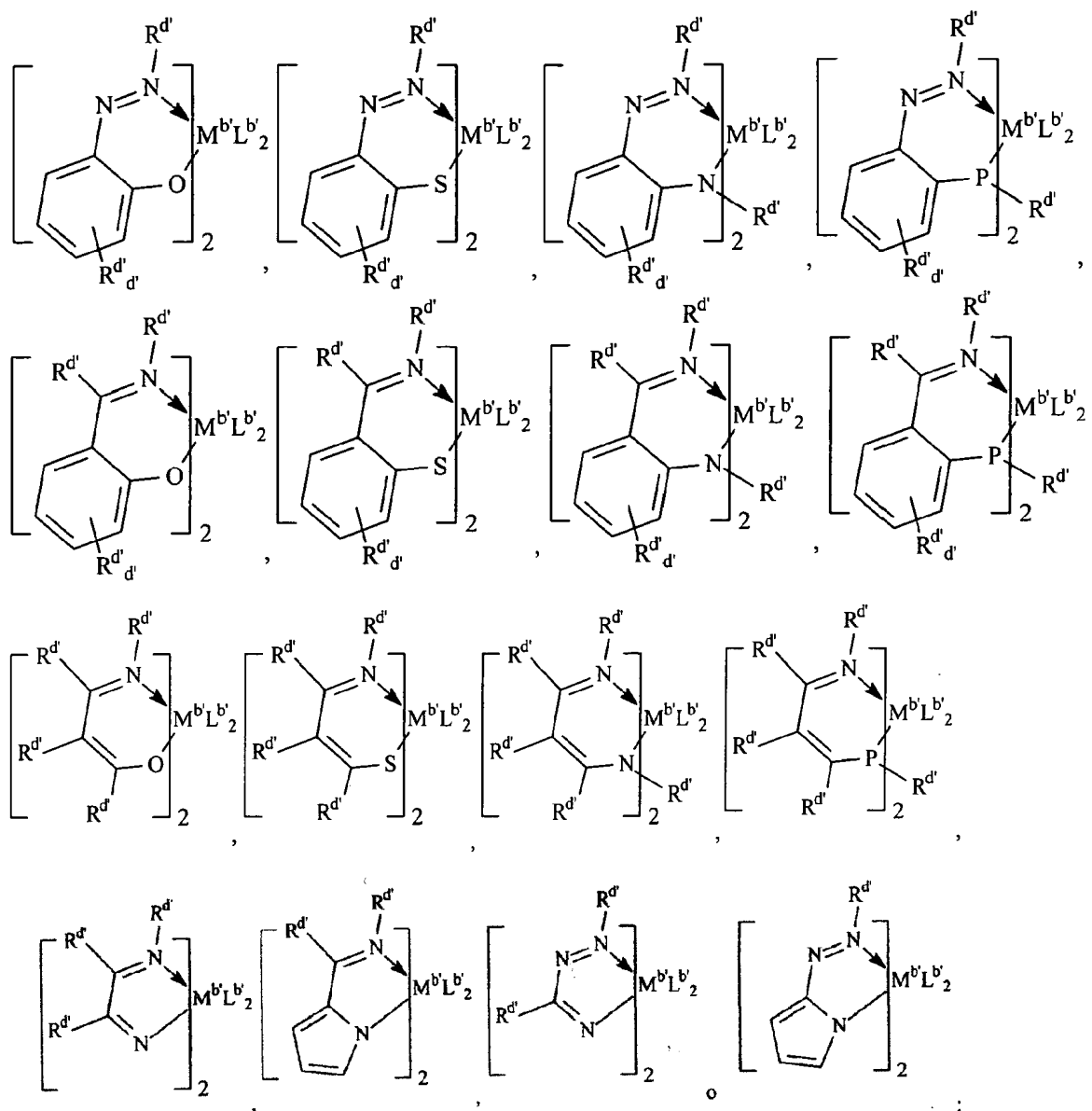
30 Ejemplos de grupos T^b preferidos son estructuras correspondientes a las fórmulas siguientes:



35 en donde

Cada R^d es grupo hidrocarbilo C_{1-10} , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo, o toliolo. Cada R^e es hidrocarbilo C_{1-10} , preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo, o toliolo. Además, dos o más grupos R^d o R^e , o mezclas de grupos R^d y R^e pueden formar juntos un derivado polivalente de un grupo hidrocarbilo, tales como, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, o un grupo hidrocarbilo o heterohidrocarbilo multicíclico, de anillos condensados, polivalente, tal como naftalen-1,8-difilo.

40 Los ejemplos preferidos de los complejos básicos de Lewis polivalentes incluyen:



5 en donde R^d , independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbilo C_{1-50} que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, o derivados sustituidos de manera inerte de los mismos, o incluso opcionalmente dos grupos R^d adyacentes pueden formar conjuntamente un grupo puente divalente;

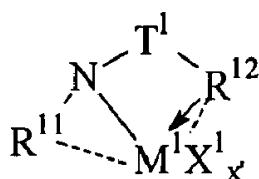
d' es 4;

$M^{b'}$ es un metal del grupo 4, preferiblemente titanio o hafnio o un metal del grupo 10, preferiblemente Ni o Pd;

10 $L^{b'}$ es un ligando monovalente de hasta 50 átomos distintos del hidrógeno, preferiblemente haluro o hidrocarbilo, o dos grupos $L^{b'}$ son conjuntamente un grupo ligando divalente o neutro, preferiblemente un grupo hidrocarbilenlo, hidrocarbadiílo o dieno de C_{2-50} átomos de carbono.

Los complejos de bases de Lewis polivalentes para el uso en la presente invención incluyen especialmente los derivados de metales del Grupo 4, especialmente derivados de hafnio de compuestos heteroarílicos sustituidos con hidrocarbilamina correspondientes a la fórmula:

15



en donde:

R^{11} se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo, y derivados sustituidos de manera inerte de los mismos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o un derivado divalente de los mismos;

- 5 T^1 es un grupo formador de puente divalente de 1 a 41 átomos distintos al hidrógeno, preferiblemente 1 a 20 átomos distintos al hidrógeno, y lo más preferiblemente un grupo metileno o silano sustituido con mono- o di- hidrocarbilo C_{1-20} ; y

R^{12} es un grupo heteroarilo C_{5-20} que contiene funcionalidad base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo- o piridin-2-ilo sustituido o un derivado divalente de los mismos;

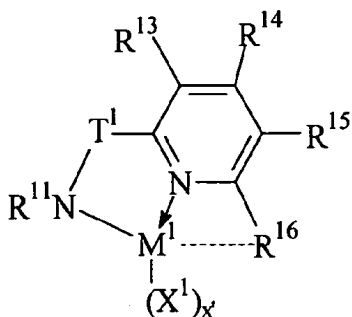
- 10 M^1 es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;

X^1 es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

x' es un número de 0 a 5 que indica el número de tales grupos X^1 ; y

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

- 15 Son complejos preferidos aquellos en donde la formación del ligando resulta de eliminación de hidrógeno del grupo amino y opcionalmente de la pérdida de uno o más grupos adicionales, especialmente de R^{12} . Además, la donación de electrones desde la funcionalidad base de Lewis, preferiblemente un par de electrones, proporciona estabilidad adicional al centro metálico. Complejos metálicos preferidos corresponden a la fórmula:



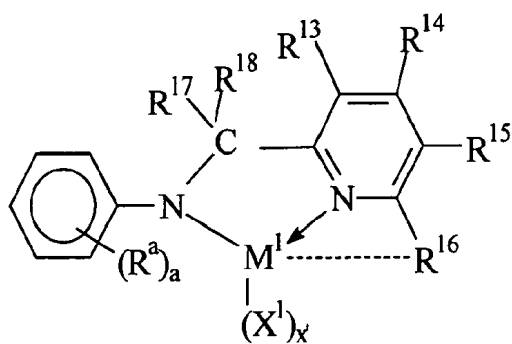
- 20 en donde

M^1 , X^1 , x' , R^{11} y T^1 son tales como se han definido anteriormente,

R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son hidrógeno, halo, o un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, arilo, o sililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o grupos R^{13} , R^{14} , R^{15} o R^{16} adyacentes pueden estar unidos entre sí formando de este modo derivados anulares condensados, y

- 25 los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donadores de pares de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

Ejemplos más preferidos de los anteriores complejos metálicos corresponden a la fórmula:



en donde

M¹, X¹, y x' son como se han definido anteriormente,

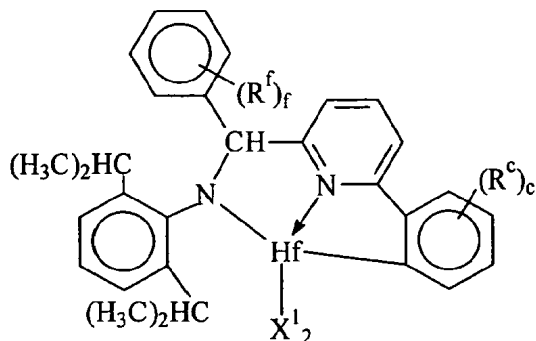
5 R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ son como se han definido anteriormente, preferiblemente R¹³, R¹⁴, y R¹⁵ son hidrógeno, o alquilo C₁₋₄, y R¹⁶ es arilo C₆₋₂₀, lo más preferiblemente naftalenilo;

R^a, independientemente en cada caso, es alquilo C₁₋₄, y a es 1-5, lo más preferiblemente R^a en dos posiciones orto al nitrógeno es isopropilo o t-butilo;

10 R¹⁷ y R¹⁸, independientemente en cada caso, son hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo C₁₋₂₀ o arilo, lo más preferiblemente uno de R¹⁷ y R¹⁸ es hidrógeno y el otro es un grupo arilo C₆₋₂₀, especialmente 2-isopropilo, fenilo o un grupo arilo policíclico condensado, lo más preferiblemente un grupo antraceno, y

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de pares de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

Complejos metálicos sumamente preferidos para el uso en la presente memoria corresponden a la fórmula:

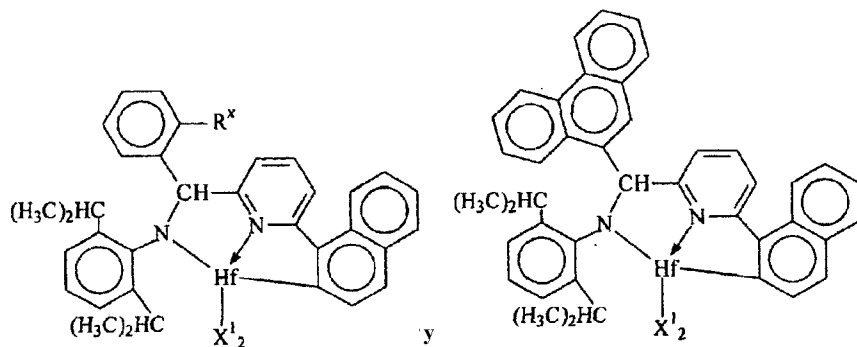


15 en donde X¹, en cada caso, es haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo C₁₋₄, y preferiblemente en cada caso X¹ es metilo;

R^f, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₂₀ o arilo C₆₋₂₀, o dos grupos R^f adyacentes se unen juntos formando de esta forma un anillo, y f es 1-5; y

R^c, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁₋₂₀ o arilo C₆₋₂₀, o dos grupos R^c adyacentes se unen juntos formando de este modo un anillo, y c es 1-5;

20 Los ejemplos más preferidos de complejos metálicos para uso según la presente invención son complejos de las siguientes fórmulas:



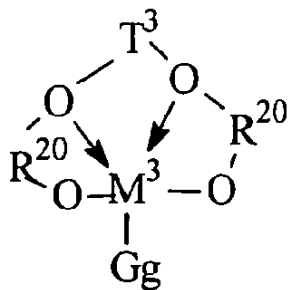
en donde R^x es alquilo C_{1-4} o cicloalquilo, preferiblemente metilo, isopropilo, t-butilo o ciclohexilo; y X^1 , independientemente en cada caso, es haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo C_{1-4} , preferiblemente metilo.

Ejemplos de complejos metálicos empleados útilmente según la presente invención incluyen:

- 5 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)hafnio di(N,N-dimetilamido);
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)hafnio;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 10 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido); y
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio.

- 15 En las condiciones de la reacción usadas para preparar los complejos metálicos usados en la presente invención, el hidrógeno de la posición 2 del grupo α -naftaleno sustituido en la posición 6 o el grupo piridin-2-ilo se somete a eliminación, formando únicamente de este modo complejos metálicos en los que el metal está enlazado covalentemente tanto al grupo amina resultante como a la posición 2 del grupo α -naftaleno, así como estabilizado por coordinación con el átomo de nitrógeno del piridinilo a través de un par de electrones del átomo de nitrógeno.

- 20 Otros complejos metálicos adecuados de bases de Lewis polivalentes para ser usados en la presente memoria incluyen compuestos que corresponden a la fórmula:



donde:

R^{20} es un grupo aromático o aromático sustituido de manera inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado polivalente del mismo;

- 25 T^3 es un grupo hidrocarbilenilo o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado sustituido de manera inerte del mismo;

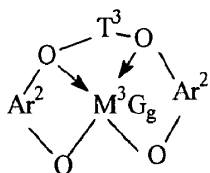
M^3 es un metal del Grupo 4, preferiblemente zirconio o hafnio;

G es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico; preferiblemente un grupo haluro, hidrocarbilo o dihidrocarbamilamida que tiene hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno;

g es un número de 1 a 5 que indica el número de tales grupos G; y

- 5 los enlaces e interacciones por donación de electrones están representados por líneas y flechas, respectivamente.

Preferiblemente, tales complejos corresponden a la fórmula:



en donde:

- 10 T^3 es un grupo formador de puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alquileo C_{3-6} sustituido o no sustituido; y

Ar^2 , independientemente en cada caso, es un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;

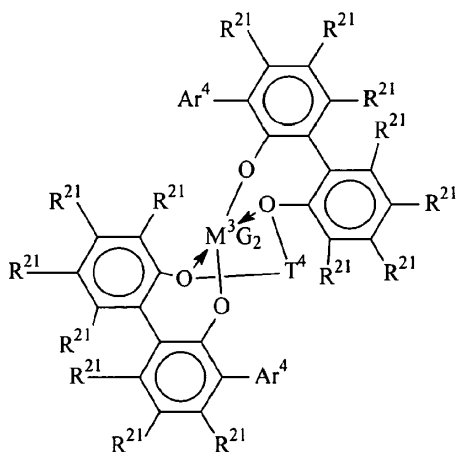
M^3 es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio o zirconio;

G, independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

- 15 g es un número de 1 a 5 que indica el número de tales grupos X; y

las interacciones por donación de electrones están representadas por flechas.

Ejemplos de complejos metálicos preferidos de la fórmula anterior incluyen los compuestos siguientes:



donde M^3 es Hf o Zr;

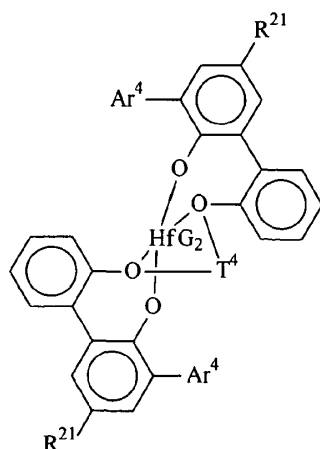
- 20 Ar^4 es arilo (C_{6-20}) o derivados suyos sustituidos de manera inerte, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracén-5-ilo, y

T^4 , independientemente en cada caso, comprende un grupo alquileo C_{3-6} , un grupo cicloalquileo C_{3-6} , o un derivado sustituido de manera inerte del mismo;

- 25 R^{21} , independientemente en cada caso, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; y

G, independientemente en cada caso, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupo G juntos son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anteriores.

Especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula:



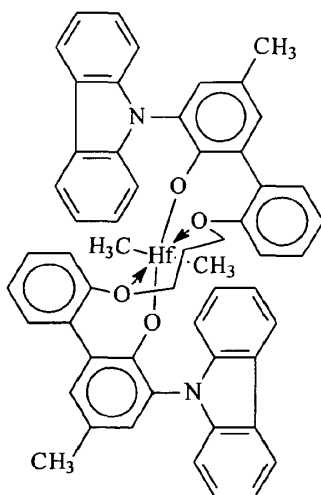
en donde Ar⁴ es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo,

R²¹ es hidrógeno, halo, o alquilo C₁₋₄, especialmente metilo

5 T⁴ es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

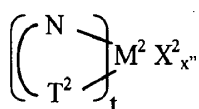
G es cloro, metilo o bencilo.

Un complejo metálico muy preferido de la fórmula anterior es:



10 Los anteriores complejos básicos de Lewis polivalentes se preparan convenientemente por metalación estándar y procedimientos de intercambio de ligandos que implican una fuente del metal del Grupo 4 y la fuente de ligando polifuncional neutro. Además, los complejos se pueden preparar también por medio de un procedimiento de eliminación amídica e hidrocarbilación partiendo de la correspondiente tetraamida de metal del Grupo 4 y un agente hidrocarbillante, tal como trimetilaluminio. También se pueden usar otras técnicas. Estos complejos se conocen de
 15 las descripciones de, entre otros, las patentes de EE.UU. 6.320.005, 6.103.657, las solicitudes de patente internacional WO 02/38628, WO 03/40195, y el documento US 04/0220050.

Compuestos metálicos adecuados adicionales para el uso en la presente memoria incluyen derivados de metales de los Grupos 4-10 correspondientes a la fórmula:



en donde

20 M² es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente metales del Grupo 4,

Ni(II) o Pd(II), lo más preferiblemente zirconio;

T² es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;

X² es halógeno, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;

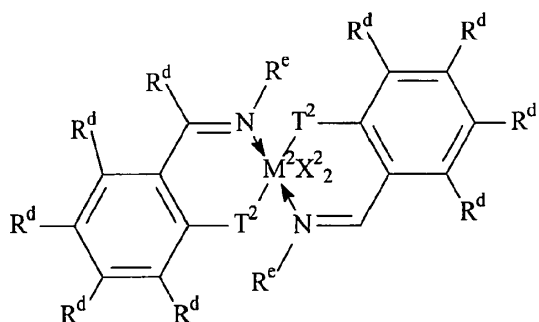
t es uno o dos;

5 x' es un número elegido para proporcionar el equilibrio de cargas;

y T² y N están unidos por un ligando puente.

Dichos catalizadores se han descrito previamente en los documentos J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996), J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415 (1995) y Organometallics, 16, 1514-1516, (1997), entre otras descripciones.

10 Son ejemplos preferidos de los complejos metálicos anteriores complejos de diimina aromáticos o dioximina aromáticos de metales del Grupo 4, especialmente zirconio, correspondientes a la fórmula:



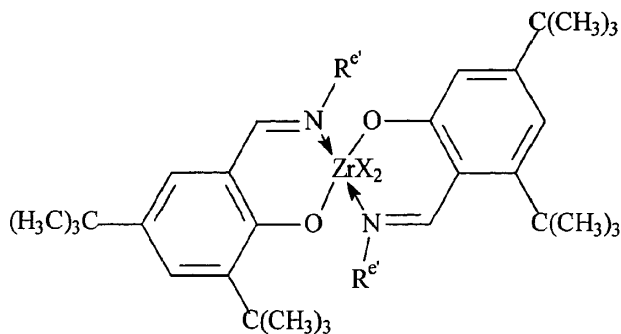
en donde:

M², X² y T² son como se han definido anteriormente;

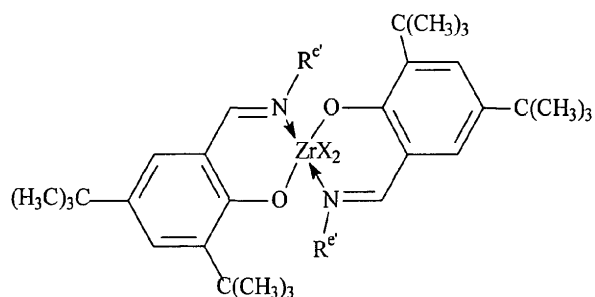
R^d es, independientemente en cada caso, hidrógeno, halógeno o R^e; y

15 R^e es, independientemente en cada caso, un hidrocarbilo C₁₋₂₀ o uno de sus derivados sustituido con un heteroátomo, especialmente sustituido con F, N, S o P, más preferiblemente un hidrocarbilo C₁₋₁₀ o uno de sus derivados sustituido con un F o un N, lo más preferiblemente arilo, dialquilaminoalquilo, pirrolilo, piperidienilo, perfluorofenilo, cicloalquilo, (poli)alquilarilo o aralquilo.

20 Ejemplos muy preferidos de los complejos metálicos anteriores son complejos de dioximina aromáticos de zirconio, correspondientes a la fórmula:



o



en donde:

X^2 es como se ha definido anteriormente, preferiblemente un hidrocarbilo C_{1-10} , lo más preferiblemente metilo o bencilo; y

- 5 R^e es metilo, isopropilo, t-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2,4-dimetilciclohexilo, 2-pirrolilo, N-metil-2-pirrolilo, 2-piperidenilo, N-metil-2-piperidenilo, bencilo, o-tolilo, 2,6-dimetilfenilo, perfluorofenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo o 2,4,6-trimetilfenilo.

Los complejos anteriores también incluyen ciertos complejos de fosfinimina que se describen en el documento EP-A-890581. Estos complejos corresponden a la fórmula: $[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$, en donde:

- 10 R^f es un ligando monovalente o dos grupos R^f juntos son un ligando divalente, preferiblemente R^f es hidrógeno o alquilo C_{1-4} ;

M es un metal del Grupo 4;

K^2 es un grupo que contiene electrones π deslocalizados mediante los que K^2 se enlaza con M, conteniendo dicho grupo K^2 hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y

- 15 f es 1 ó 2.

Los catalizadores que tienen propiedades de incorporación de comonomero elevadas también se sabe que reincorporan olefina as de cadena larga preparadas *in situ* que resultan incidentalmente durante la polimerización a través de β -eliminación del hidruro y terminación de cadena del polímero en crecimiento, o por otro procedimiento. La concentración de dichas olefina as de cadena larga es potenciada particularmente mediante el uso de condiciones de polimerización continua en disolución a altas conversiones, especialmente conversiones de etileno de 95 por ciento o mayores, más preferiblemente con conversiones de etileno de 97 por ciento o mayores. Bajo tales condiciones una pequeña pero detectable cantidad de polímero terminado en grupo vinilo puede ser reincorporada en una cadena de polímero en crecimiento, dando como resultado la formación de ramas de cadena larga, esto es, ramas de una longitud de carbonos mayor que la que resultaría de otro comonomero añadido deliberadamente. Además, dichas cadenas reflejan la presencia de otros comonomeros presentes en la mezcla de reacción. Es decir, las cadenas pueden incluir ramificaciones de cadena corta o de cadena larga también, dependiendo de la composición del comonomero de la mezcla de reacción. Sin embargo, la presencia de un MSA o CSA durante la polimerización puede limitar seriamente la incidencia de ramificación de cadena larga, dado que la inmensa mayoría de las cadenas del polímero se unen a una especie de MSA o CSA y se impide que sufran eliminación de β -hidruro.

30 Cocatalizadores

Cada uno de los complejos metálicos (denominados también de manera intercambiable en la presente memoria procatalizadores) puede ser activado para formar la composición catalítica activa por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos.

- 35 Los cocatalizadores formadores de cationes adecuados incluyen los conocidos previamente en la técnica para el uso con complejos metálicos para polimerización de olefina as del Grupo 4. Los ejemplos incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)bora y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente
- 40 compuestos de tri(aril)bora perfluorados, y lo más especialmente tris(pentafluoro-fenil)bora; compuestos formadores de iones no coordinantes, compatibles y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles o sales de ferroceno, plomo o plata de aniones no coordinantes compatibles; y combinaciones de los cocatalizadores formadores de cationes y técnicas anteriores. Los cocatalizadores activadores
- 45 anteriores y técnicas de activación han sido mostradas previamente con respecto a diferentes complejos metálicos para polimerizaciones de olefina as en las siguientes referencias: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802,

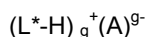
US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 y WO99/42467.

5 Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que
 10 tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico se pueden usar como cocatalizadores de activación. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

15 Los compuestos formadores de iones adecuados útiles como cocatalizadores en una realización de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante, compatible, A⁻. Como se usa en la presente memoria, el término "no coordinante" significa un anión o una sustancia que no se coordina con el complejo precursor que contiene el metal del Grupo 4 y el derivado catalítico obtenido a partir de él, o bien que sólo se coordina débilmente con dichos complejos, permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión de equilibrio de carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o un fragmento del mismo a dicho catión, formando de esta manera complejos neutros. "Aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta neutralidad cuando el complejo
 20 formado inicialmente se descompone y son no interfirientes con la polimerización posterior deseada u otros usos del complejo.

25 Los aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un único núcleo de metal o metaloide que lleva carga, anión que es capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que se puede formar cuando los dos componentes se combinan. También, dicho anión debe ser suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos, y muchos, particularmente compuestos tales que contienen un
 30 único átomo de boro en la parte del anión, están disponibles en el mercado.

Preferiblemente tales cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en donde:

L* es una base de Lewis neutra;

35 (L*-H)⁺ es un ácido de Bronsted conjugado de L*;

A^{g-} es un anión compatible, no coordinante, que tiene una carga de g-, y

g es un número entero de 1 a 3.

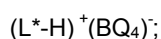
Más preferiblemente A^{g-} corresponde a la fórmula: [MiQ₄]⁻;

en donde:

40 Mi es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y

Q, independientemente en cada caso, se selecciona de radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbiloxi sustituido con halo, y sililhidrocarbilo sustituido con halo (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbiloxi perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), teniendo dicho Q hasta 20 carbonos, a condición de que en no más que un caso Q sea haluro. Se describen ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados en el documento US-A-5.296.433.
 45

En una realización más preferida, d es uno, esto es, el contraión tiene una única carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores activadores que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de los catalizadores de esta invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



50 en donde:

L* es como se ha definido previamente;

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado, o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, a condición de que en no más que una ocasión Q sea hidrocarbilo.

- 5 Las sales básicas de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialquilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C₁₂₋₄₀. Lo más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

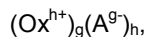
Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de los compuestos de boro que se pueden utilizar como cocatalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio trisustituido, tales como:

- 10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,
- 15 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
 benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
 tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
- 20 pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilamonio,
- 25 sales de dialquilamonio tales como:
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;
- 30 sales de fosfonio tri-sustituido tales como:
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de trifenilfosfonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metildioctadecilfosfonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;
 sales de oxonio disustituido tales como:
- 35 tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio;
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio;
 sales de sulfonio disustituido tales como:
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, y

tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilooctadecilsulfonio.

Son cationes $(L^*-H)^+$ preferidos los cationes metilooctadecilamonio, cationes dimetilooctadecilamonio, y cationes amonio derivados de mezclas de trialkilaminas que contienen uno o dos grupos alquilo C_{14-18} .

- 5 Otro cocatalizador activador formador de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en donde:

Ox^{h+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de $h+$;

h es un número entero de 1 a 3; y

- 10 A^g y g son como se han definido previamente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ , o Pb^{2+} . Son realizaciones preferidas de A^g aquellos aniones definidos previamente con respecto a los cocatalizadores de activación que contienen ácidos de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

- 15 Otro cocatalizador activador formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:

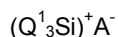


en donde:

$[C]^+$ es un ión carbenio de C_{1-20} átomos de carbono; y

- 20 A^- es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1 . Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, esto es, trifenilmetilio.

Un cocatalizador activador formador de iones adecuado adicional comprende un compuesto que es una sal de un ión sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en donde:

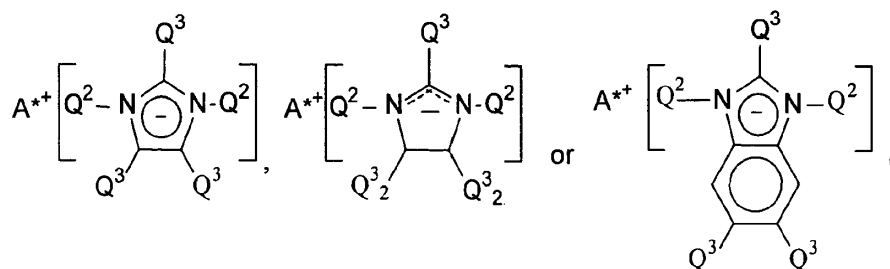
- 25 Q^1 es hidrocarbilo C_{1-10} , y A^- es como se ha definido previamente.

- 30 Cocatalizadores de activación de sales de sililio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éteres. Las sales de sililio han sido previamente descritas genéricamente en J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también activadores de catalizador eficaces, y se pueden usar según la presente invención. Tales cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

- 35 Los cocatalizadores de activación adecuados para uso en esta invención también incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o con tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Tales cocatalizadores han sido descritos previamente en las patentes de EE.UU. 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379.

- 40 Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, descritos además en la patente de EE.UU. 6.395.671, se puede usar adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para polimerización de olefina as. De manera general, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida, o bencimidazolida sustituida) se pueden representar como sigue:
- 45



en donde:

A⁺⁺ es un catión, especialmente un catión que contiene protones, y preferiblemente es un catión trihidrocarbilonio que contiene uno o dos grupos alquilo C₁₀₋₄₀, especialmente un catión metildi (alquilo C₁₄₋₂₀)amonio,

- 5 Q³, independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo, (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo C₁₋₂₀, y

Q² es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)alumano).

- 10 Los ejemplos de estos activadores de catalizador incluyen sales de trihidrocarbilonio, especialmente, sales de metildi(alquilo C₁₄₋₂₀)amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,

- 15 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,

- 20 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,

- 25 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,

- 30 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-dimetilbencimidazolida, y

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515, tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. También están contempladas por la invención combinaciones de activadores, por ejemplo, los alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. La solicitud de patente internacional WO 98/09996 describe compuestos catalíticos activadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. La solicitud de patente internacional WO 99/18135 describe el uso de activadores organoboroaluminicos. La solicitud de patente internacional WO 03/10171 describe activadores catalíticos que son aductos de ácidos de Brønsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen por ejemplo en las patentes de EE.UU. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, en el documento EP-A-615981 y en la publicación PCT WO 98/32775. Todos los activadores de catalizador anteriores así como otros activadores de catalizadores de complejos de metales de transición bien conocidos se pueden emplear solos o en combinación según la presente invención, sin embargo, para obtener mejores resultados se evitan los cocatalizadores que contienen alumoxano.

La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada varía preferiblemente de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, más preferiblemente de 1:1000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa por sí mismo como un cocatalizador activante, se emplea en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar. Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano como un cocatalizador de activación se usa en una relación molar con respecto al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores activantes restantes se usan en general en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

Durante la polimerización, la mezcla de reacción es puesta en contacto con la composición catalítica activada según cualesquiera condiciones de polimerización adecuadas. El procedimiento se caracteriza deseablemente por el uso de elevadas temperaturas y presiones. Se puede emplear hidrógeno como agente de transferencia de cadenas para el control del peso molecular según técnicas conocidas, si se desea. Como en otras polimerizaciones similares, es sumamente deseable que los monómeros y disolventes empleados sean de pureza suficientemente alta para que no ocurra una desactivación del catalizador ni terminación de cadena prematura. Puede emplearse cualquier técnica adecuada para la purificación de monómeros, tal como desgasificación a presión reducida, puesta en contacto con tamices moleculares o alúmina de superficie específica elevada, o una combinación de los procedimientos anteriores.

En la presente invención se pueden usar soportes, especialmente en las polimerizaciones en suspensión o en fase gaseosa. Los soportes adecuados incluyen óxidos metálicos, óxidos de metaloides o mezclas de los mismos, sólidos, en partículas, de elevada área superficial (denominados de forma intercambiable óxido inorgánico en la presente memoria). Los ejemplos incluyen: talco, sílice, alúmina, magnesita, titanita, zirconita, Sn₂O₃, aluminosilicatos, borosilicatos, arcillas, y mezclas de los mismos. Los soportes adecuados tienen preferiblemente un área superficial determinada por porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T. de 10 a 1.000 m²/g, y preferiblemente de 100 a 600 m²/g. El tamaño medio de partícula es típicamente de 0,1 a 500 µm, preferiblemente de 1 a 200 µm, más preferiblemente de 10 a 100 µm.

En un modo de realización de la invención, la presente composición catalítica y el soporte opcional pueden ser secados por pulverización o recuperados de otra manera en forma sólida, en partículas, para proporcionar una composición que se pueda transportar y manipular fácilmente. Los métodos adecuados para secar por pulverización una suspensión que contiene un líquido son bien conocidos en la técnica, y se emplean de forma útil en la presente invención. Las técnicas de secado por pulverización preferidas para las composiciones de catalizador para ser usadas en la presente memoria se describen en los documentos US-A-5.648.310 y 5.672.669.

La polimerización se lleva a cabo deseablemente como una polimerización continua, preferiblemente una polimerización continua en disolución, en la que los componentes catalíticos, monómeros, y opcionalmente disolvente, adyuvantes, depuradores y auxiliares de polimerización son suministrados continuamente a uno o más reactores o zonas y el producto polimérico es retirado continuamente de los mismos. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "de forma continua", tal como se usan en este contexto, están aquellos procedimientos en los que hay adiciones intermitentes de reaccionantes y separación de productos a pequeños intervalos regulares o irregulares, de modo que, en el transcurso del tiempo, el proceso global es esencialmente continuo. Aunque el agente de transporte multicentrado y el (los) agente(s) de transferencia de cadenas (si se usa(n)) se puede(n) añadir en cualquier punto durante la polimerización, incluyendo en el primer reactor o zona, en la salida o ligeramente antes de la salida del primer reactor, entre el primer reactor o zona cualquier reactor o zona posterior, o incluso únicamente en el segundo reactor o zona, si está presente, ambos se añaden preferiblemente en las fases iniciales de la polimerización. Si existe alguna diferencia en monómeros, temperaturas, presiones u otra condición de polimerización dentro de un reactor o entre dos o más reactores o zonas conectados en serie, se forman en los polímeros de la invención segmentos de polímero de diferente composición, tal como contenido de comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-regularidad, u otra diferencia química o física, dentro de la misma molécula. En tal caso, el tamaño de cada segmento o bloque es determinado por las condiciones de reacción del polímero, y preferiblemente es una distribución muy probable de tamaños de polímero.

Si se emplean reactores múltiples, cada uno puede hacerse funcionar independientemente bajo condiciones de polimerización de alta presión, disolución, suspensión, o fase gaseosa. En una polimerización de zonas múltiples, todas las zonas operan bajo el mismo tipo de polimerización, tal como disolución, suspensión, o fase gaseosa, pero, opcionalmente, en diferentes condiciones de proceso. Para un procedimiento de polimerización en disolución, es deseable emplear dispersiones homogéneas de los componentes catalíticos en un diluyente líquido en el que el polímero es soluble bajo las condiciones de polimerización empleadas. Un procedimiento tal que utiliza un agente dispersante de sílice o similar extremadamente fino para producir tal dispersión de catalizador homogénea en donde normalmente el complejo metálico o bien el cocatalizador es sólo escasamente soluble se describe en el documento US-A-5.783.512. Un procedimiento de alta presión se lleva a cabo usualmente a temperaturas de 100 °C a 400 °C y a presiones por encima de 50 MPa (500 bar). Un procedimiento en suspensión usa típicamente un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de 0 °C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se hace sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Las temperaturas preferidas en la polimerización en suspensión son de 30 °C, preferiblemente de 60 °C hasta 115 °C, preferiblemente hasta 100 °C, dependiendo del polímero que se prepara. Las presiones se encuentran típicamente en el intervalo desde la atmosférica (100 kPa) hasta 3,4 MPa (500 psi).

En todos los procedimientos anteriores se emplean preferiblemente condiciones de polimerización continua o esencialmente continua. El uso de tales condiciones de polimerización, especialmente procedimientos de polimerización en disolución, continuos, permite el uso de elevadas temperaturas de reactor, lo que da como resultado la producción económica de los presentes copolímeros de bloques en altos rendimientos y eficacias.

El catalizador se puede preparar como una composición homogénea mediante la adición del complejo metálico requerido o complejos múltiples a un disolvente en el que se realizará la polimerización o en un diluyente compatible con la mezcla de reacción última. El cocatalizador o activador deseado y, opcionalmente, un agente de transporte pueden ser combinados con la composición catalítica antes de, simultáneamente con, o después de la combinación del catalizador con los monómeros a ser polimerizados y cualquier diluyente de reacción adicional. Deseablemente, el MSA se añade al mismo tiempo.

En todo momento, los ingredientes individuales, así como cualquier composición catalítica activa, deben ser protegidos del oxígeno, la humedad y otros venenos para el catalizador. Por lo tanto, los componentes catalíticos, el agente de transporte multicentrado y los catalizadores activados deben ser preparados y almacenados en una atmósfera exenta de oxígeno y humedad, preferiblemente bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno.

Sin limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio para la realización de dicho procedimiento de polimerización es el siguiente: En uno o más tanques o reactores de bucle bien agitados que funcionan bajo condiciones de polimerización en disolución, los monómeros a ser polimerizados son introducidos continuamente junto con cualquier disolvente o diluyente en una parte del reactor. El reactor contiene una fase líquida relativamente homogénea compuesta sustancialmente de monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Los disolventes preferidos incluyen los hidrocarburos C₄₋₁₀ o mezclas de los mismos, especialmente alcanos, tales como hexano, o mezclas de alcanos, así como uno o más monómeros empleados en la polimerización. Los ejemplos de reactores de bucle adecuados y diversas condiciones de funcionamiento adecuadas para el uso con los mismos, incluyendo el uso de reactores de bucle múltiples, que funcionan en serie, se encuentran en las patentes de EE.UU. 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

El catalizador, junto con el cocatalizador y el agente de transporte multi-centrado, son introducidos continuamente o intermitentemente en la fase líquida del reactor o cualquier parte reciclada del mismo en un mínimo de una ubicación. La temperatura y presión del reactor pueden ser controladas ajustando la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como mediante el uso de bobinas refrigerantes o calentadoras, camisas o ambos. La velocidad de polimerización es controlada por la velocidad de adición del catalizador. El contenido de un monómero dado en el producto polimérico es influido por la relación de monómeros en el reactor, que es controlada manipulando las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico es controlado, opcionalmente, controlando otras variables de la polimerización tales como la temperatura, concentración de monómeros, o mediante el agente de transporte multi-centrado mencionado anteriormente, o un agente de terminación de cadenas tal como hidrógeno, como es bien sabido en la técnica.

En una realización de la invención, está conectado un segundo reactor a la descarga del reactor, opcionalmente por medio de un conducto u otro medio de transferencia, de tal modo que la mezcla de reacción preparada en el primer reactor es descargada al segundo reactor sustancialmente sin terminación del crecimiento del polímero. Entre el primero y segundo reactores, se puede establecer un diferencial en al menos una condición del proceso. Preferiblemente, para el uso en la formación de un copolímero de dos o más monómeros, la diferencia es la presencia o ausencia de uno o más comonómeros o una diferencia en la concentración de comonómero. Pueden ser provistos también reactores adicionales, cada uno dispuesto de una manera similar al segundo reactor en la serie. Además, la polimerización es finalizada poniendo en contacto el efluente del reactor con un agente eliminador del catalizador tal como agua, vapor o un alcohol, o con un agente de acoplamiento si se desea un producto de reacción acoplado.

El producto polimérico resultante es recuperado retirando de manera rápida los componentes volátiles de la mezcla

de reacción, tales como monómero(s) residual(es) o diluyente a presión reducida, y, si fuera necesario, realizando desvolatilización adicional en un equipo tal como un extrusor desvolatilizador. En un procedimiento continuo, el tiempo medio de residencia del catalizador y el polímero en el reactor es generalmente de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

- 5 Alternativamente, la polimerización anterior se puede llevar a cabo en un reactor de flujo de pistón opcionalmente con un monómero, catalizador, agente de transporte multicentrado, temperatura u otro gradiente establecido entre diferentes zonas o regiones del mismo, opcionalmente además acompañado de la adición separada de catalizadores y/o agente de transporte de cadenas, y funcionando bajo condiciones de polimerización adiabáticas o no adiabáticas.
- 10 La composición catalítica también se puede preparar y emplear como un catalizador heterogéneo adsorbiendo los componentes requeridos en un sólido en partículas inorgánico u orgánico inerte, como se describió previamente. En una realización preferida, se prepara un catalizador heterogéneo coprecipitando el complejo metálico y el producto de reacción de un compuesto inorgánico inerte y un activador que contiene hidrógeno activo, especialmente el producto de reacción de un compuesto de tri (alquilo C₁₋₄) aluminio y una sal de amonio de un hidroxiariltris(pentafluorofenil)borato, tal como una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)tris(pentafluorofenil)borato. Cuando se prepara de forma heterogénea o sobre soporte, la composición catalizadora puede emplearse en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico es sustancialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos con menos
- 15 que 5 átomos de carbono. Si se desea, se pueden usar hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano totalmente o en parte como diluyente. Como en el caso de una polimerización en disolución, el comonómero α -olefínico o una mezcla de monómeros α -olefínicos se pueden usar totalmente o en parte como diluyente. Lo más preferiblemente, al menos una parte fundamental del diluyente comprende el monómero o monómeros de α -olefina a que se van a polimerizar.
- 20 Preferiblemente, para el uso en procedimientos de polimerización en fase gaseosa, el material de soporte y el catalizador resultante tienen una mediana del diámetro de partícula de 20 a 200 μm , más preferiblemente de 30 μm a 150 μm , y lo más preferiblemente de 50 μm a 100 μm . Preferiblemente, para uso en procedimientos de polimerización en suspensión, el soporte tiene una mediana del diámetro de partícula de 1 μm a 200 μm , más preferiblemente de 5 μm a 100 μm , y lo más preferiblemente de 10 μm a 80 μm .
- 25 Los procedimientos de polimerización en fase gaseosa para su uso en la presente invención son esencialmente similares a los procedimientos conocidos usados comercialmente a gran escala para la elaboración de polipropileno, copolímeros de etileno/ α -olefina a y otros polímeros olefínicos. El procedimiento de fase gaseosa empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho agitado mecánicamente o un lecho fluidizado con gas como zona de reacción de polimerización. Se prefiere el proceso en el que la reacción de polimerización se realiza en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas poliméricas soportadas encima de una placa perforada o rejilla de fluidización, por un flujo de gas de fluidización.

El gas empleado para fluidizar el lecho comprende el monómero o monómeros a ser polimerizados, y también sirve como medio de intercambio de calor para retirar el calor de reacción del lecho. Los gases calientes emergen de la parte superior del reactor, normalmente por una zona de tranquilización, también conocida como zona de reducción de velocidad, que tiene un diámetro más ancho que el lecho fluidizado y en donde las partículas finas arrastradas en la corriente gaseosa tienen la oportunidad de gravitar de vuelta hacia el lecho. También puede ser ventajoso usar un ciclón para retirar partículas ultrafinas de la corriente gaseosa caliente. Después el gas es normalmente reciclado al lecho por medio de un ventilador o compresor y uno o más intercambiadores de calor para despojar al gas del calor de polimerización.

- 40 Un método preferido de enfriamiento del lecho, además del enfriamiento proporcionado por el gas de reciclado enfriado, es alimentar un líquido volátil al lecho para proporcionar un efecto refrigerante evaporativo, denominado a menudo operación en el modo condensado. El líquido volátil empleado en este caso puede ser, por ejemplo, un líquido volátil inerte, por ejemplo, un hidrocarburo saturado que tiene 3 a 8, preferiblemente 4 a 6, átomos de carbono. En el caso en que el propio monómero o comonómero sea un líquido volátil, o puede ser condensado para proporcionar tal líquido, este puede ser alimentado adecuadamente al lecho para proporcionar un efecto refrigerante evaporativo. El líquido volátil se evapora en el lecho fluidizado caliente para formar gas que se mezcla con el gas fluidizante. Si el líquido volátil es un monómero o comonómero, sufrirá algo de polimerización en el lecho. El líquido evaporado emerge a continuación del reactor como parte del gas caliente reciclado, y entra en la parte de compresión/intercambio de calor del bucle de reciclado. El gas de reciclado es enfriado en el intercambiador de calor
- 45 y, si la temperatura a la que el gas es enfriado está por debajo del punto de rocío, precipitará líquido desde el gas. Este líquido es reciclado deseablemente de manera continua al lecho fluidizado. Es posible reciclar el líquido precipitado al lecho como gotitas líquidas llevadas en la corriente gaseosa de reciclado. Este tipo de procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento EP-89691; la patente de EE.UU. 4.543.399; la solicitud de patente internacional WO 94/25495 y la patente de EE.UU. 5.352.749. Un método particularmente preferido de reciclar el líquido al lecho es separar el líquido de la corriente gaseosa de reciclado y reinyectar este líquido directamente en el lecho, preferiblemente usando un método que genera gotitas finas del líquido dentro del lecho. Este tipo de
- 50
55
60

procedimiento se describe en la solicitud de patente internacional WO 94/28032.

La reacción de polimerización que se produce en el lecho fluidizado con gas es catalizada por la adición continua o semicontinua de una composición catalítica como se describió previamente. La composición catalítica puede ser sometida a una etapa de prepolimerización, por ejemplo, polimerizando una pequeña cantidad de monómero olefínico en un diluyente líquido inerte, para proporcionar un material compuesto catalítico que comprende partículas de catalizador soportadas encastradas en las partículas del polímero olefínico también.

El polímero es producido directamente en el lecho fluidizado por polimerización del monómero o mezcla de monómeros sobre las partículas fluidizadas de la composición catalítica, composición catalítica soportada o composición catalítica prepolimerizada dentro del lecho. El comienzo de la reacción de polimerización se consigue usando un lecho de partículas de polímero previamente formadas, que preferiblemente son similares al polímero deseado, y acondicionando el lecho secándolo con gas inerte o nitrógeno antes de introducir la composición catalítica, los monómeros y cualquier otro gas que se desee tener en la corriente gaseosa de reciclado, tal como un gas diluyente, un agente de transferencia de cadena de hidrógeno en la cadena o un gas condensable inerte cuando se opera en modo de condensación de fase gaseosa. El polímero producido se descarga de forma continua o semicontinua del lecho fluidizado, según se desee.

Los procedimientos en fase gaseosa más adecuados para la práctica de esta invención son procedimientos continuos que proporcionan el suministro continuo de reaccionantes a la zona de reacción del reactor y la retirada de productos de la zona de reacción del reactor, proporcionando de este modo un entorno de estado estable a macroescala en la zona de reacción del reactor. Los productos son recuperados fácilmente por exposición a presión reducida y opcionalmente temperaturas elevadas (desvolatilización) según técnicas conocidas. Típicamente, el lecho fluidizado del procedimiento en fase gaseosa se hace funcionar a temperaturas mayores que 50 °C, preferiblemente de 60 °C a 110 °C, más preferiblemente de 70 °C a 110 °C.

Se describen procedimientos en fase gaseosa adecuados que son adaptables para el uso en el procedimiento de esta invención en las patentes de EE.UU.: 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019; y 5.616.661.

Como se mencionó previamente, derivados funcionalizados de polímeros también están incluidos dentro de la presente invención. Los ejemplos incluyen polímeros metalados en donde el metal es el remanente del catalizador o agente de transporte de cadenas empleado, así como derivados adicionales de los mismos. Como una fracción sustancial del producto polimérico que sale del reactor está terminado con el agente de transporte multicentrado, la funcionalización adicional es relativamente fácil. La especie polimérica metalada puede ser utilizada en reacciones químicas bien conocidas tales como las adecuadas para que otros compuestos de alquilaluminio, alquilgalio, alquilmagnesio, o alquil-Grupo 1 formen productos poliméricos terminados funcionalizados con amina, hidroxilo, epoxi, silano, vinílicos, y otros. Los ejemplos de técnicas de reacción adecuadas que son adaptables para el uso aquí se describen en Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1 y 2, (1980), y otros textos estándar en síntesis organometálica y orgánica.

Productos poliméricos

Utilizando el presente procedimiento, se preparan fácilmente nuevas composiciones poliméricas, incluyendo copolímeros de pseudobloques de uno o más monómeros olefínicos que tienen la presente distribución de pesos moleculares bimodal. Los polímeros preferidos comprenden en forma polimerizada al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno y 4-metil-1-penteno. De manera sumamente deseable, los polímeros son interpolímeros que comprenden en forma polimerizada etileno, propileno o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero α -olefínico C_{2-20} diferente, y opcionalmente uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Los comonómeros adecuados se eligen entre diolefinas as, olefina as cíclicas y diolefinas as cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos de vinilideno aromático. Los polímeros preferidos son interpolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Deseablemente, las composiciones poliméricas de la invención tienen un contenido de etileno de 1 a 99 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 10 por ciento, y un contenido de estireno y/o α -olefina a C_{3-8} de 99 a 1 por ciento, en base al peso total del polímero. Más preferiblemente, los polímeros de la invención tienen un peso molecular medio ponderal (Mw) de 10.000 a 2.500.000.

Los polímeros de la invención pueden tener un índice de fusión, I_2 , de 0,01 a 2.000 g/10 minutos, preferiblemente de 0,01 a 1.000 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,01 a 500 g/10 minutos, y especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Deseablemente, los polímeros inventados pueden tener pesos moleculares, Mw, de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 g/mol a 1.000.000, más preferiblemente de 1.000 g/mol a 500.000 g/mol, y especialmente de 1.000 g/mol a 300.000 g/mol. La densidad de los polímeros inventados puede ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ y preferiblemente, para polímeros que contienen etileno, de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³.

Los polímeros de la invención pueden ser diferenciados de copolímeros aleatorios convencionales, mezclas físicas de polímeros, y copolímeros de bloques preparados por adición secuencial de monómero, catalizadores fluxionales, o por técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica, debido a la previamente mencionada distribución de

pesos moleculares única. Si están presentes, las regiones o bloques independientes dentro de cada polímero son relativamente uniformes, dependiendo de la uniformidad de las condiciones del reactor, y químicamente distintos unos de otros. Esto es, la distribución del comonomero, tacticidad, u otra propiedad de los segmentos dentro del polímero son relativamente uniformes dentro del mismo bloque o segmento. Sin embargo, la longitud media de los bloques no es una distribución estrecha, sino que deseablemente es una distribución más probable. Tales productos poliméricos que tienen dos o más bloques o segmentos y una distribución de tamaños más amplia que un copolímero de bloques convencional preparado por técnicas aniónicas, se denominan en la presente memoria copolímeros de pseudobloques. Los polímeros tienen propiedades que se aproximan en muchos aspectos, a los de copolímeros de bloques puros, y en algunos aspectos que superan las propiedades de los copolímeros de bloques puros.

Se pueden incorporar de manera útil diversos aditivos en las presentes composiciones en cantidades que no resten valor a las propiedades de la composición resultante. Estos aditivos incluyen agentes reforzantes, cargas, que incluyen materiales conductores y no conductores, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes frente al calor y la luz, colorantes, extensores, reticuladores, agentes de soplado, plastificantes, retardantes de llama, agentes antigoteo, lubricantes, aditivos deslizantes, auxiliares antibloqueo, antidegradantes, ablandadores, ceras, y pigmentos.

Aplicaciones y usos finales

La composición polimérica de la invención se puede emplear en diversos procedimientos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de película, tales como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapas, preparada por procedimientos de revestimiento por colado, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden los presentes polímeros incluyen mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos y aditivos, incluyendo los agentes reforzantes, cargas, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes frente al calor y la luz, colorantes, extensores, reticuladores, agentes de soplado, plastificantes, retardantes de llama, agentes antigoteo, lubricantes, aditivos deslizantes, auxiliares antibloqueo, antidegradantes, ablandadores, ceras, y pigmentos mencionados previamente.

Las fibras que se pueden preparar a partir de los polímeros o mezclas de la presente invención incluyen fibras discontinuas, de estopa, multicomponentes, con núcleo/envoltura, retorcidas y de monofilamentos. Procedimientos de formación de fibras adecuadas incluyen técnicas de unión por centrifugación ("spinbonded"), soplado en fundido, como se describe en las patentes de EE.UU. 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566 y 4.322.027, fibras tejidas de gel como se describe en la patente de EE.UU. 4.413.110, telas tejidas y no tejidas, como se describe en la patente de EE.UU. 3.485.706, o estructuras elaboradas a partir de dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nilón o algodón, artículos conformados térmicamente, formas extruidas, incluyendo extrusiones y co-extrusiones de perfil, artículos calandrados e hilos o fibras estirados, retorcidos o rizados. Los nuevos polímeros descritos en la presente memoria también son útiles para operaciones de revestimiento de alambres o cables, así como para la extrusión de láminas para operaciones de conformado a vacío y artículos moldeados por conformación, incluyendo el uso de moldeo por inyección, procedimientos de moldeo por soplado o procedimientos de rotomoldeo. Las composiciones que comprenden los polímeros olefínicos también se pueden conformar en artículos fabricados, tales como los mencionados previamente usando técnicas de procesamiento de poliolefina as convencionales que son bien conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefina as.

Las dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) también se pueden conformar usando los polímeros de la presente invención o formulaciones que los comprenden. También se pueden formar espumas espumadas que comprenden los polímeros inventados, usando por ejemplo el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 04/021622. Los polímeros también pueden ser reticulados por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otras técnicas de reticulación. Los polímeros también pueden ser modificados químicamente, tal como por injerto (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH) u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Polímeros adecuados para mezclar con los polímeros según la invención incluyen los polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Los ejemplos de polímeros para las mezclas incluyen el polipropileno (tanto polipropileno modificado por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), varios tipos de polietileno, incluyendo de alta presión, LLDPE sin radicales, LLDPE de Ziegler Natta, PE con base de metaloceno incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE con base de metaloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341, acetato de etilenvinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogéneos tales como plastómeros y elastómeros olefínicos, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY™ disponible en The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™ disponible en ExxonMobil también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden la presente composición polimérica.

- Las mezclas se pueden preparar mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura aproximadamente igual o superior a la temperatura de fusión de uno o de ambos componentes. Para la mayoría de las presentes composiciones, esta temperatura puede estar por encima de 130 °C, 145 °C, o incluso por encima de 150 °C. Se puede emplear un equipo típico para mezclar o amalgamar el polímero que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y fundir plastificando la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadores, extrusores (tanto de husillo único como de doble husillo), mezcladores Banbury, y calandrades. La secuencia de mezcla y el método pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de mezcladores Banbury discontinuos y mezcladores continuos, tales como un mezclador Banbury seguido de un mezclador de molino seguido de un extrusor.
- Las composiciones en mezcla pueden contener aceites de procesado, plastificantes y adyuvantes de procesado. Los aceites de procesado de caucho tienen unas ciertas designaciones ASTM, y los aceites de procesado parafínicos, nafténicos o aromáticos son todos adecuados para el uso. De manera general, se emplean de 0 a 150 partes, más preferiblemente 0 a 100 partes, y lo más preferiblemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de composición polimérica total. Cantidades mayores de aceite pueden tener tendencia a mejorar el procesado del producto resultante a expensas de algunas propiedades físicas. Auxiliares de procesado adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de cinc, (poli)alcoholes, que incluyen glicoles, éteres de (poli)alcoholes, que incluyen éteres de glicol, (poli)ésteres, que incluyen ésteres de (poli)glicol, y sales metálicas, especialmente de metales del Grupo 1 o 2 o de cinc, o derivados de las mismas.
- Las composiciones acordes con la invención también pueden contener antiozonantes y antioxidantes que son conocidos por un experto habitual en la técnica. Los antiozonantes pueden ser protectores físicos tales como materiales cerosos que llegan a la superficie y protegen la pieza del oxígeno u ozono, o pueden ser protectores químicos que reaccionan con el oxígeno u ozono. Los protectores químicos adecuados incluyen fenoles estirenados, fenol octilado butilado, di(metilbencil)fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y dicitropentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de la hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster y mezclas de los mismos. Algunas marcas registradas representativas de dichos productos son antioxidante Wingstay™ S, antioxidante Polystay™ 100, antioxidante Polystay™ 100 AZ, antioxidante Polystay™ 200, antioxidante Wingstay™ L, antioxidante Wingstay™ LHLS, antioxidante Wingstay™ K, antioxidante Wingstay™ 29, antioxidante Wingstay™ SN-1 y antioxidantes Irganox™. En algunas aplicaciones, los antioxidantes y antiozonantes usados serán preferiblemente no manchadores y no migratorios.
- Para proporcionar estabilidad adicional frente a la radiación UV, también se pueden usar estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas (HALS) y absorbentes de UV. Los ejemplos adecuados incluyen Tinuvin™ 123, Tinuvin™ 144, Tinuvin™ 622, Tinuvin™ 765, Tinuvin™ 770, y Tinuvin™ 780, disponibles en Ciba Specialty Chemicals, y Chemisorb™ T944, disponible en Cytex Plastics, Houston, TX, EE.UU. Se puede incluir adicionalmente un ácido de Lewis con un compuesto HALS con el fin de obtener una calidad superficial superior, como se describe en la patente de EE.UU. 6.051.681.
- Para algunas composiciones, se pueden emplear procedimientos de mezcla adicionales para predispersar los antioxidantes, antiozonantes, pigmento, absorbentes de UV, y/o estabilizantes frente a la luz para formar un lote maestro, y formar posteriormente mezclas poliméricas a partir de ello.
- Ciertas composiciones acordes con la invención, especialmente las que contienen el remanente de un comonomero de dieno conjugado, pueden ser reticuladas posteriormente para formar composiciones curadas. Agentes de reticulación adecuados (también denominados agentes de envejecimiento o de vulcanización) para su uso en la presente memoria incluyen compuestos con base de azufre, base de peróxido o base fenólica. En la técnica se encuentran ejemplos de los materiales anteriores, incluyendo las patentes de EE.UU.: 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 y 5.248.729.
- Cuando se usan agentes de envejecimiento con base de azufre también se pueden usar aceleradores y activadores del envejecimiento. Los aceleradores se usan para controlar el tiempo y/o la temperatura necesarios para la vulcanización dinámica y para mejorar las propiedades del artículo reticulado obtenido. En un modo de realización se usa un único acelerador o acelerador primario. El (los) acelerador(es) primario(s) se puede(n) usar en cantidades totales que varían de 0,5 a 4, preferiblemente de 0,8 a 1,5 phr, con respecto al peso total de la composición. En otra realización, se podrían usar combinaciones de un acelerador primario y uno secundario, siendo usado el acelerador secundario en cantidades más pequeñas, tal como de 0,05 a 3 phr, a fin de activar y de mejorar las propiedades del artículo curado. Las combinaciones de aceleradores generalmente producen artículos que tienen propiedades que son algo mejores que las producidas usando un único acelerador. Además, se pueden usar aceleradores de acción retardada que no son afectados por las temperaturas de procesamiento normales y además producen un envejecimiento satisfactorio a las temperaturas de vulcanización ordinarias. También se pueden usar retardadores de la vulcanización. Tipos adecuados de aceleradores que pueden usarse en la presente invención son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiouramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. Preferiblemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es preferiblemente un compuesto de guanidina, ditiocarbamato o tiourama. También se pueden usar algunos coadyuvantes de procesamiento y activadores del envejecimiento, tales como ácido esteárico y ZnO. Cuando se usan agentes de envejecimiento con base de peróxido se pueden usar coactivadores o coagentes en combinación

con ellos. Los coagentes adecuados incluyen triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC), entre otros. El uso de reticuladores de peróxido y coagentes opcionales usados para la vulcanización dinámica parcial o completa es conocido en la técnica, y se describe por ejemplo en la publicación, "Peroxide Vulcanization of Elastomers", Vol. 74, N° 3, Julio-Agosto 2001.

El grado de reticulación en una composición curada acorde con la invención se puede medir disolviendo la composición en un disolvente durante un tiempo especificado, y calculando el tanto por ciento de gel o caucho no extraíble. El porcentaje de gel generalmente aumenta al aumentar los niveles de reticulación. Para artículos envejecidos según la invención, el contenido de gel en porcentaje está adecuadamente en el intervalo de 5 a 100 por ciento.

Las presentes composiciones y mezclas de las mismas poseen de manera única propiedades de resistencia del fundido mejoradas debido a la presencia del componente de alto peso molecular y la única distribución de pesos moleculares, permitiendo de este modo que las presentes composiciones y mezclas de las mismas se empleen útilmente en aplicaciones de espuma y de termoformación, donde se desea una alta resistencia del fundido.

Las composiciones termoplásticas acordes con la invención también pueden contener cargas orgánicas o inorgánicas u otros aditivos tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (que incluyen nylon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras de metal, alambre, malla, copos o partículas, silicatos de capas expandibles, fosfatos o carbonatos, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, hilos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas, que incluyen nanotubos y nanofibras, wollastonita, grafito, zeolitas y cerámicos, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o titanias. También se pueden emplear aceites u otros agentes de acoplamiento para una mejor unión de las cargas. Aditivos adecuados adicionales incluyen agentes de pegajosidad; aceites, que incluyen aceites parafínicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros según los modos la invención.

Las composiciones poliméricas de esta invención, incluyendo las mezclas anteriores, se pueden procesar por técnicas de moldeo convencionales tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformación, moldeo por vaciado, sobremoldeo, moldeo de inserto, moldeo por soplado, y otras técnicas. Se pueden producir películas, incluyendo películas multicapas, mediante procedimientos de colada o de ensanchado, incluyendo procedimientos de soplado de películas.

Métodos de ensayo

En la descripción caracterizante anterior y los ejemplos que siguen, se pueden emplear las siguientes técnicas analíticas:

Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares se determinan por técnicas ópticas de análisis que incluyen cromatografía de permeación en gel simplificada acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) como describe Rudin, A., "Modern Methods of Polymer Characterization", John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs. 103-112.

Método CRYSTAF estándar

Se determinan las distribuciones de ramificaciones por fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España. Las muestras se disuelven en 1,2,4 triclorobenceno a 160 °C (0,66 mg/mL) durante 1 h y se estabilizan a 95 °C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo oscilan de 95 a 30 °C a una velocidad de enfriamiento de 0,2 °C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de las disoluciones de polímero. La concentración soluble acumulada se mide a medida que el polímero cristaliza al disminuir la temperatura. La derivada analítica del perfil acumulativo refleja la distribución de las ramificaciones de cadena corta del polímero.

Se identifican la temperatura y el área del pico obtenido por CRYSTAF mediante el módulo de análisis de picos incluido en el programa informático CRYSTAF Software (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina buscadora de picos de CRYSTAF identifica la temperatura del pico como el máximo de dW/dT y el área entre las inflexiones positivas mayores a ambos lados del pico identificado en la curva derivada.

Método DSC estándar

Los resultados de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determinan usando un TAI modelo Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un módulo de automuestreo. Se usa un flujo de purga de gas nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se presiona hasta una película fina y se funde en la prensa a 175 °C y después se enfría al aire hasta la temperatura ambiente (25 °C). Se pesan de manera precisa aproximadamente 10 mg de material en la forma de un disco de 5-6 mm de diámetro y se coloca en un cazo de papel de aluminio (aprox. 50 mg) que se cierra plegándolo después. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente hasta 180 °C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos a fin de

retirar cualquier historia térmica previa. Después se enfría la mezcla hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento 10 °C/min y se mantiene a -40 °C durante 3 minutos. Después se calienta la muestra hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

- 5 El pico de fusión DSC se mide como el máximo en caudal de calor (W/g) con respecto a una línea de base lineal dibujada entre -30 °C y el fin de la fusión. El calor de fusión se mide como el área bajo la curva de fusión entre -30 °C y el fin de la fusión usando una línea de base lineal.

Resistencia a la abrasión

- 10 La resistencia a la abrasión se mide en placas moldeadas por compresión según la norma ISO 4649. Se da el valor medio de 3 medidas. Placas de 6,4 mm de grosor se moldean por compresión usando una prensa caliente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). Los gránulos son colocados entre láminas de politetrafluoroetileno, son calentados a 190 °C a 380 kPa (55 psi) durante 3 min, seguido de 1,3 MPa durante 3 min, y después 2,6 MPa durante 3 min. Después la película es enfriada en la prensa con agua corriente fría a 1,3 MPa durante 1 min.

Método GPC

- 15 El sistema cromatográfico de permeación en gel consiste en un instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-210 o bien un Polymer Laboratories Modelo PL-220. La columna y los compartimentos carrusel se hacen funcionar a 140 °C. Se usan tres columnas de Mezcla B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4 triclorobenceno. Se preparan las muestras con una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas, a 160 °C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 ml/minuto.

- 20 La calibración del juego de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de combinación con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno son convertidos en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

- 30 Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el programa informático Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Deformación permanente por compresión

- 35 La deformación permanente por compresión se mide según la norma ASTM D 395. La muestra se prepara apilando discos redondos de 25,4 mm de diámetro de grosores de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm hasta que se alcanza un grosor total de 12,7 mm. Los discos se cortan de placas de 12,7 cm x 12,7 cm moldeadas con una prensa en caliente con las condiciones siguientes: presión cero durante 3 min a 190 °C, seguido de 86 MPa durante 2 min a 190 °C, seguido de enfriamiento dentro de la prensa con agua corriente fría a 86 MPa.

Densidad

- 40 Las medidas de densidad se realizan según la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen a la hora del prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Módulo de flexión/secante

Las muestras se moldean por compresión usando la norma ASTM D 1928. El módulo de flexión y el módulo secante al 2 por ciento se miden según la norma ASTM D-790.

Propiedades ópticas, de tracción, histéresis, y desgarro

- 45 Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de grosor usando una prensa en caliente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). Los gránulos se colocan entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190 °C a 380 kPa (55 psi) durante 3 min, seguido de 1,3 MPa durante 3 min, y después 2,6 MPa durante 3 min. Después, la película es enfriada en la prensa con agua corriente fría a 1,3 MPa durante 1 min. Las películas moldeadas por compresión se usan para medidas ópticas, comportamiento de tracción, recuperación, y relajación de tensión.

- 50 La transparencia se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner como se especifica en la norma ASTM D 1746.

El brillo a 45° se mide usando un BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° como se especifica en la norma ASTM D-

2457.

La turbidez interna se mide usando un BYK Gardner Haze-gard en base a la norma ASTM D 1003 Procedimiento A. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para eliminar los arañazos superficiales.

5 El comportamiento de tensión-deformación por tensión uniaxial se mide usando probetas para medidas de microtensión según la norma ASTM D 1708. Las muestras son estiradas con un Instron a 500 por ciento (%) min^{-1} a 21 °C. La resistencia a la tracción y la elongación de rotura se registran como la media de 5 muestras.

10 La histéresis a 100% y 300% se determina a partir de una carga cíclica a deformaciones de 100% y 300% según la norma ASTM D 1708 con un instrumento Instron™. Se carga la muestra y se descarga a 267 % min^{-1} durante 3 ciclos a 21 °C. Los experimentos cíclicos a 300% y 80 °C se realizan usando una cámara medioambiental. En el experimento a 80 °C, se deja que la muestra se equilibre durante 45 minutos a la temperatura de ensayo antes de realizar el ensayo. En el experimento cíclico a 21 °C, 300% de deformación, se registra la tensión reactiva a 150% de deformación desde el primer ciclo sin carga. El porcentaje de recuperación para todos los experimentos se calcula a partir del primer ciclo de descarga usando la deformación a la que la carga vuelve a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

$$15 \quad \% \text{Recuperación} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

donde ϵ_f es la deformación tomada para la carga de ciclo y ϵ_s es la deformación donde la carga vuelve a la línea de base durante el 1^{er} ciclo sin carga.

20 La relajación de la tensión se mide a 50 por ciento de deformación y 37 °C durante 12 horas usando un instrumento Instron™ equipado con una cámara medioambiental. La geometría del calibrador es de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37 °C durante 45 min en la cámara medioambiental, la muestra fue estirada hasta 50% de deformación a 333 % min^{-1} . La tensión se registró en función del tiempo durante 12 horas. El porcentaje de relajación de la tensión después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

$$\% \text{Relajación de tensión} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

25 donde L_0 es la carga a 50% de deformación en el tiempo 0 y L_{12} es la carga a 50 por ciento de deformación después de 12 horas.

30 Los experimentos de desgarro por tensión en probeta entallada se realizan con muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cm^3 o menos usando un instrumento Instron™. La geometría consiste en una sección del calibrador de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con una entalladura de 2 mm cortada en la muestra a la mitad de la longitud de la probeta. La muestra es estirada a 508 mm min^{-1} a 21 °C hasta que se rompe. La energía de desgarro se calcula como el área bajo la curva de tensión-elongación hasta la deformación para la carga máxima. Se registra la media de al menos 3 muestras.

TMA

35 El Análisis Mecánico Térmico se realiza sobre discos moldeados por compresión, de 30 mm diámetro x 3,3 mm de grosor, formados a 180 °C y 10 MPa de presión de moldeo durante 5 minutos y después enfriados al aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible en Perkin-Elmer. En el ensayo, se aplica una sonda con una punta de 1,5 mm de radio (P/N N519-0416) a la superficie del disco de la muestra con una fuerza de 1 N. La temperatura es elevada a 5 °C/min desde 25 °C. La distancia de penetración de la sonda se mide en función de la temperatura. El experimento acaba cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

DMA

40 El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se mide sobre discos moldeados por compresión formados en una prensa caliente a 180 °C a 10 MPa de presión durante 5 minutos y después enfriados por agua en la prensa a 90 °C/min. El ensayo se realiza usando un reómetro de deformación controlada ARES (TA instruments) equipado con soportes fijos duales para el ensayo de la torsión.

45 Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32 x 12 mm. La muestra es sujeta en ambos extremos entre elementos fijos separados por 10 mm (separación entre sujeciones ΔL) y sometida a etapas de temperatura sucesivas desde -100 °C hasta 200 °C (5 °C por etapa). En cada temperatura se mide el módulo de torsión G' a una frecuencia angular de 10 rad/s, siendo mantenida la amplitud de deformación entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el torque es suficiente y que la medida permanece en el régimen lineal.

Es mantenida una fuerza estática inicial de 10 g (modo de auto-tensión) para impedir distensión en la muestra cuando se produzca la expansión térmica. Como consecuencia, la separación entre las sujeciones ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo finaliza cuando se alcanza la temperatura máxima o cuando la distancia entre las ranuras alcanza 65 mm.

5 Comportamiento de bloqueo de gránulos

Se cargan los gránulos (150 g) en un cilindro hueco de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro que está hecho de dos mitades unidas entre sí por una abrazadera de cremallera. Se aplica una carga de 1,25 kg (2,75 lb) a los gránulos en el cilindro a 45 °C durante 3 días. Después de 3 días, los gránulos se agrupan levemente en un tapón con forma cilíndrica. El tapón se retira de la forma y se mide la resistencia a la adherencia en gránulos cargando el cilindro de gránulos adheridos por compresión usando un instrumento Instron™ para medir la fuerza compresiva necesaria para romper el cilindro separando los gránulos.

Propiedades de fusión

La velocidad de flujo en fusión (MFR) y el índice de fusión, o I_2 , se miden de acuerdo con la norma ASTM D1238, Condición 190 °C/2,16 kg.

15 ATREF

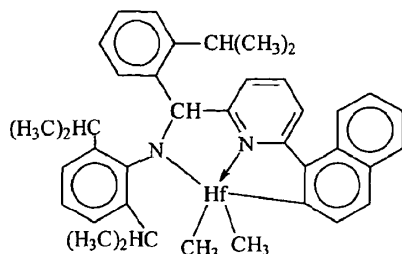
El análisis por fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) se realiza según el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 4.798.081. La composición a ser analizada se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (bolas de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20 °C a una velocidad de enfriamiento de 0,1 °C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojos. Entonces se genera una curva de cromatograma ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizada desde la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente eluyente (triclorobenceno) de 20 a 120 °C a una velocidad de 1,5 °C/min.

Ejemplos

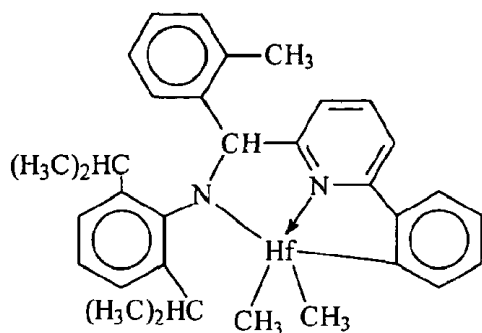
Los siguientes ejemplos se dan como ilustración adicional de la invención, y no se deben interpretar como limitantes. El término "durante una noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, el término "temperatura ambiente", se refiere a una temperatura de 20-25 °C, y el término "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida en el mercado de hidrocarburos alifáticos C_{6-9} disponible bajo la designación comercial Isopar E®, de Exxon Mobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto en la presente memoria no se ajuste a la representación estructural del mismo, la representación estructural prevalecerá. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de selección se llevan a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados son de grado HPLC y se secan antes de usar.

MMAO se refiere a metilalumoxano modificado, un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponible en el mercado en Akzo-Nobel Corporation.

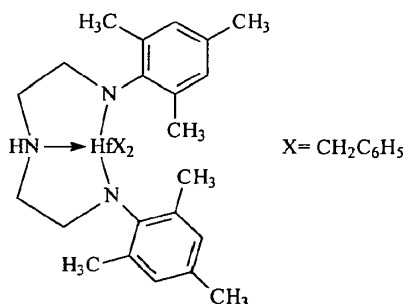
El catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las enseñanzas de la solicitud de patente internacional WO 03/40195, el documento 2003US0204017, y la solicitud de patente internacional WO 04/24740.



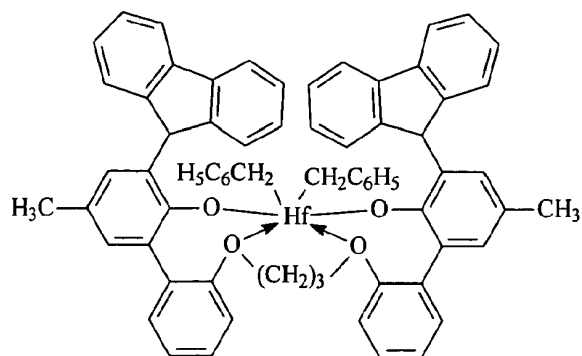
El catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las enseñanzas de la solicitud de patente internacional WO 03/40195, el documento 2003US0204017, y la solicitud de patente internacional WO 04/24740.



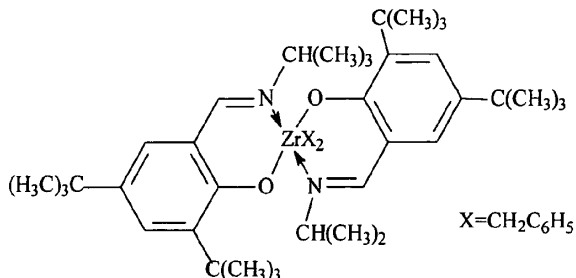
El catalizador (A3) es bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio dibencilo.



5 El catalizador (A4) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diilzirconio (IV) dibencilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2004/0010103.



El catalizador (A5) es bis-(1-metiletil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio dibencilo



La preparación del catalizador (A5) se realiza como sigue.

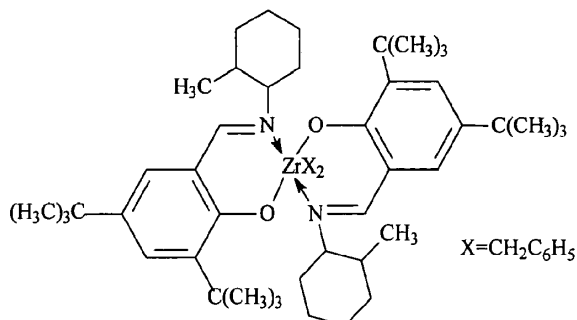
10 a) Preparación de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina

Se añade 3,5-di-t-butilsalicilaldehído (3,00 g) a 10 mL de isopropilamina. La disolución se torna rápidamente amarillo brillante. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, se eliminan los volátiles a vacío para obtener un sólido cristalino amarillo brillante (rendimiento de 87 por ciento).

b) Preparación de bis-(1-metiletil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio dibencilo

Se añade lentamente una disolución de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) en 5 mL de tolueno a una disolución de $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg, 1,1 mmol) en 50 mL de tolueno. La disolución amarilla oscura resultante se agita durante 30 minutos. Se elimina el disolvente a presión reducida para obtener el producto deseado como un sólido marrón rojizo.

- 5 El catalizador (A6) es bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio dibencilo



La preparación del catalizador (A6) se realiza como sigue.

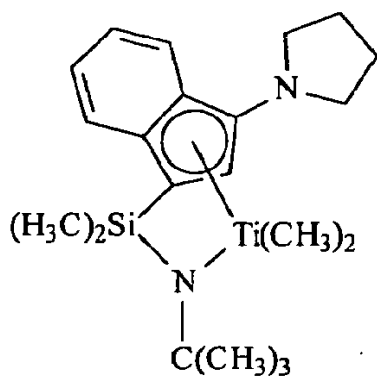
- a) Preparación de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

- 10 Se disuelve 2-metilciclohexilamina (8,44 mL, 64,0 mmoles) en metanol (90 mL) y se añade di-t-butilsalicilaldehído (10,00 g, 42,67 mmoles). La mezcla de reacción se agita durante tres horas y después se enfría hasta $-25\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. El precipitado sólido amarillo resultante se recoge por filtración y se lava con metanol frío (2 x 15 mL), y después se seca a presión reducida. El rendimiento es de 11,17 g de un sólido amarillo. El espectro de RMN de ^1H es consistente con el producto deseado como una mezcla de isómeros.

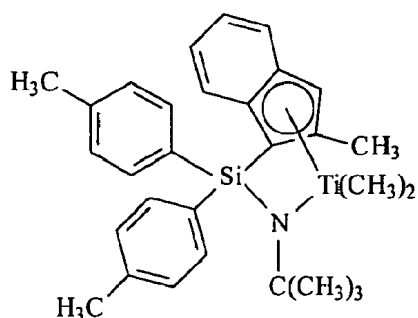
- b) Preparación de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio dibencilo

- 15 Se añade lentamente una disolución de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) en 200 mL de tolueno a una disolución de $Zr(CH_2Ph)_4$ (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 mL de tolueno. La disolución amarilla oscura resultante se agita durante 1 hora a $25\text{ }^\circ\text{C}$. La disolución se diluye adicionalmente con 680 mL de tolueno para dar una disolución que tiene una concentración de 0,00783 M.

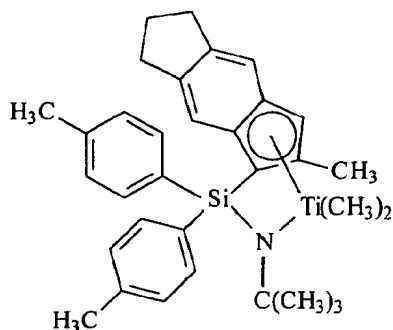
- 20 El catalizador (A7) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas de la patente de EE.UU. 6.268.444:



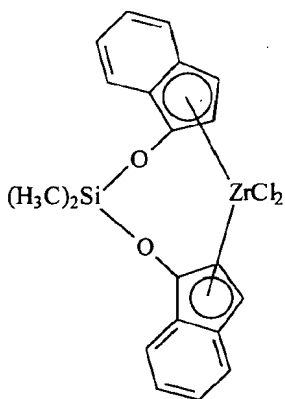
El catalizador (A8) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:



El catalizador (A9) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:



5 El catalizador (A10) es dicloruro de bis(dimetilodisiloxano)(indeno-1-il)zirconio, disponible en Sigma-Aldrich:



10 Cocatalizador 1: Una mezcla de sales de metildi(alquilo C₁₄₋₁₈)amonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato (en sol sucesivo borato de armeenio), preparado por reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C₆F₅)₄], sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.983, Ej. 2.

Cocatalizador 2: Sal mixta de alquil(C₁₄₋₁₈)dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazolida, preparado según la patente de EE.UU. 6.395.671, Ej. 16.

15 Agentes de transporte multicentrados: Los agentes de transporte multicentrados empleados incluyen (1,2-etileno) di(cloruro de cinc) (MSA1), (1,2-etileno)di(bromuro de cinc) (MSA2), (1,2-etileno)-di(etilcinc) (MSA3), (1,2-etileno)bis((trimetil)sililcinc) (MSA4), (1,4-butileno)di(cloruro de cinc) (MSA5), (1,4-butileno)di(bromuro de cinc) (MSA6), (1,4-butileno)di(etilcinc) (MSA7), (1,4-butileno)bis((trimetil)sililcinc) (MSA8), bis(1,2-etilendicinc) (MSA9), bis(1,3-propilendicinc) (MSA10), bis(1,4-butilendicinc) (SA11), metiltri(1,2-etileno-cloruro de cinc) (SA12) y (1,2-etileno)bis(dietilaluminio) (SA13).

Condiciones generales de la polimerización en paralelo de alto rendimiento

20 Las polimerizaciones se realizan usando un reactor de polimerización en paralelo de alto rendimiento (PPR) disponible en Symyx technologies, Inc. y hecho funcionar sustancialmente según las patentes de EE.UU. 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658, y 6.316.663. Las copolimerizaciones de etileno se realizan a 130 °C y 550 kPa (80 psi) con etileno según demanda usando 1,2 equivalentes de cocatalizador 2 en base al catalizador total usado. Se

realiza una serie de polimerizaciones en un reactor paralelo de presión (PPR) que comprende 48 celdas de reactor individuales en una red de 6 x 8 que están provistas de un tubo de vidrio previamente pesado. El volumen de trabajo en cada celda del reactor es 6.000 μ L. En cada celda se controla la presión y temperatura con agitación proporcionada por paletas agitadoras individuales. El gas de monómero y gas de inactivación (aire) son sondados directamente en la unidad PPR y controlados por válvulas automáticas. Los reactivos líquidos se añaden de forma robótica a cada reactor mediante jeringas y el disolvente del depósito es mezcla de alcanos. El orden de adición es disolvente de alcanos mixtos (4 ml), etileno, comonómero de 1-octeno (143 mg), 0,419 μ moles de cocatalizador, agente de transporte multicentrado en las cantidades indicadas, y finalmente, 0,3495 μ moles de catalizador A3. Después de la inactivación, los reactores son enfriados y los tubos de vidrio son descargados. Los tubos son transferidos a una unidad de centrifuga/secado a vacío, y se secan durante 12 horas a 60 °C. Los tubos que contienen el polímero seco se pesan y la diferencia entre este peso y el peso de la tara da el rendimiento neto de polímero. Las composiciones poliméricas resultantes se miden en cuanto a peso molecular (M_w y M_n) usando GPC-LALLS. Se calcula el índice de polidispersidad ($PDI = M_w/M_n$) para cada polímero. La presencia de una polidispersidad (M_w/M_n) más amplia y una distribución bimodal distinta indica un agente de transporte multicentrado acorde con la invención eficaz.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la polimerización de uno o más monómeros polimerizables por adición para formar una composición polimérica, comprendiendo dicho proceso poner en contacto un monómero o mezcla de monómeros polimerizables por adición en un reactor o zona de reactor con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización y un cocatalizador bajo condiciones de polimerización, caracterizado por que al menos una parte de dicha polimerización se lleva a cabo en presencia de un agente de transporte multicentrado que tiene la fórmula siguiente:



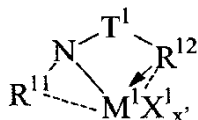
en donde

- 10 M' es un resto de transporte de cadena;
A es un grupo enlazante, siendo el grupo enlazante un grupo orgánico; y
m es un número entero de 2 a 6;

y formar una mezcla polimérica, en donde parte de los polímeros contienen dicho grupo enlazante A.

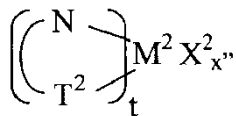
2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende polimerizar uno o más monómeros de olefina a en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas y un agente de transporte multicentrado (MSA) en una zona o reactor de polimerización provocando así la formación de al menos alguna cantidad de un polímero inicial unido al remanente del agente de transporte multicentrado dentro de la zona o reactor; descargar el producto de reacción de la primera zona o reactor a una segunda zona o reactor de polimerización que opera en condiciones de polimerización que son distinguibles de aquellas de la primera zona o reactor de polimerización; transferir al menos algo del polímero inicial unido con el remanente del agente de transporte multicentrado a un sitio catalítico activo en la segunda zona o reactor de polimerización mediante al menos un sitio de transporte remanente del agente de transporte multicentrado; y llevar a cabo la polimerización en la segunda zona o reactor de polimerización para formar un segundo segmento polimérico unido a parte o todo el polímero inicial mediante un resto del agente de transporte multicentrado, teniendo dicho segmento polimérico propiedades poliméricas distinguibles del segmento polimérico inicial.

3. Un proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde el catalizador comprende un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



en donde

- 30 R¹¹ se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo y derivados de los mismos sustituidos de manera inerte que contienen de 1 a 30 de átomos sin contar el hidrógeno o un derivado divalente de los mismos;
T¹ es un grupo formador de puente divalente de 1 a 41 átomos distintos al hidrógeno, preferiblemente 1 a 20 átomos distintos al hidrógeno, y lo más preferiblemente un grupo metileno o silano sustituido con mono- o di- hidrocarbilo C₁₋₂₀; y
35 R¹² es un grupo heteroarilo C₅₋₂₀ que contiene funcionalidad base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo- o piridin-2-ilo sustituido o un derivado divalente de los mismos;
M¹ es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;
X¹ es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;
40 x' es un número de 0 a 5 que indica el número de tales grupos X¹; y los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente, o
un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



en donde

M^2 es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los elementos;

T^2 es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;

5 X^2 es halo, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;

t es uno o dos;

x^n es un número seleccionado para proporcionar balance de cargas;

y T^2 y N están unidos por un agente formador de puentes.

10 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende formar una composición de poliolefina que tiene una distribución de peso molecular bimodal.

5. El proceso de la reivindicación 4, que comprende un componente de peso molecular más elevado con un peso molecular M_w aproximadamente doble o triple que el peso molecular del componente de peso molecular más bajo.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde A es hidrocarbadiilo C_{2-20} .

Fig. 1

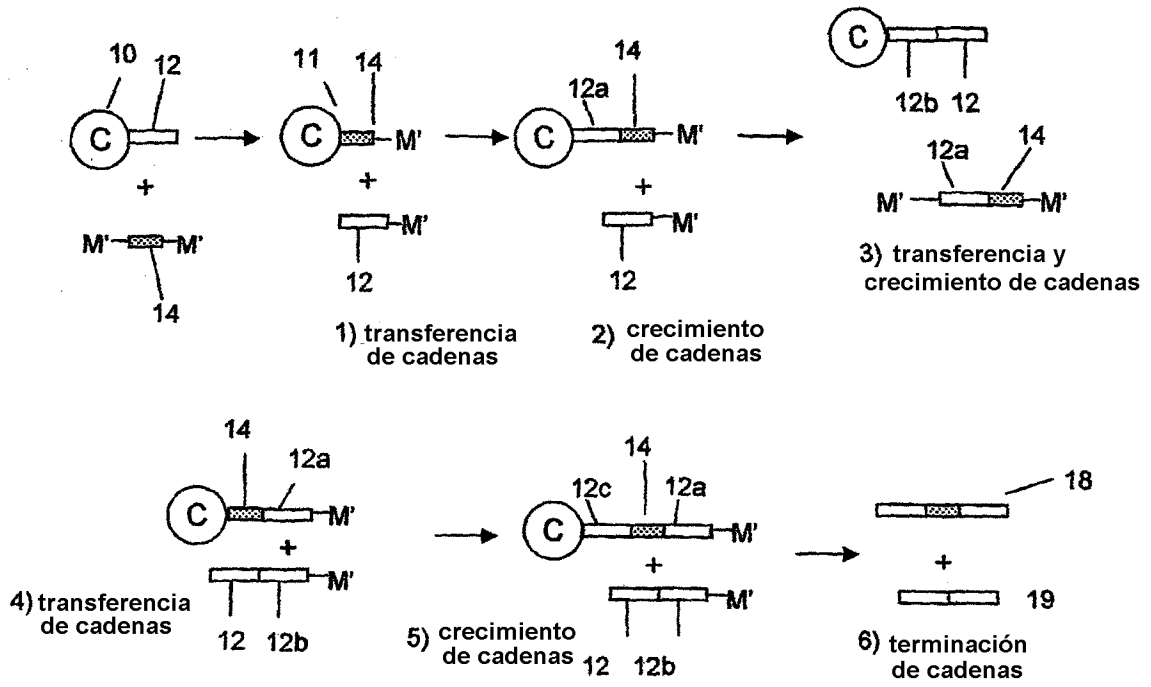


Fig. 2

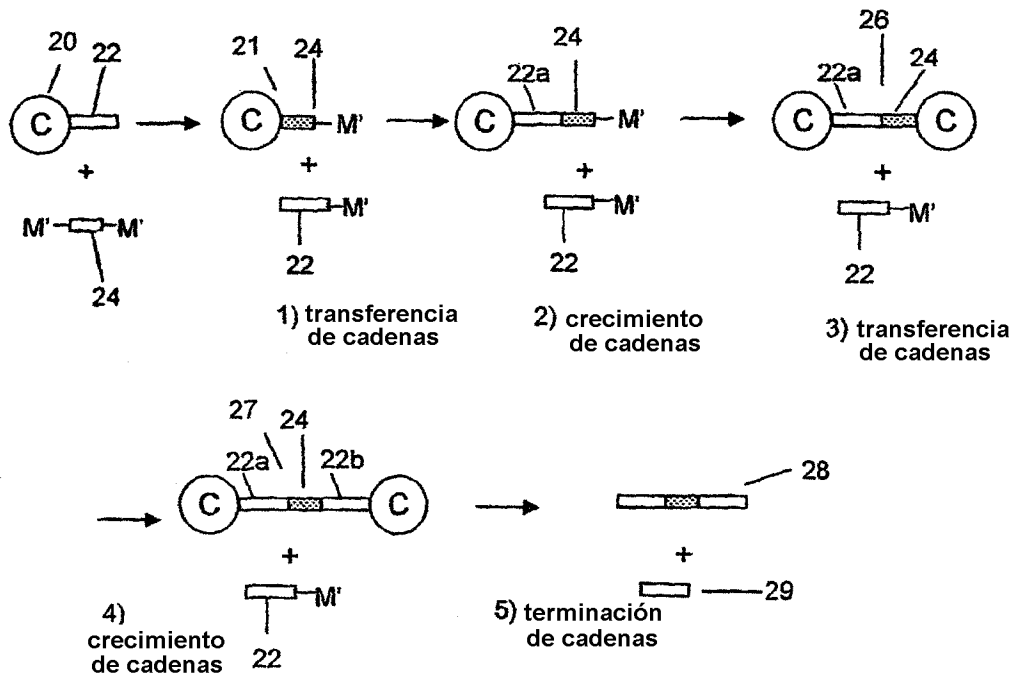


Fig. 3

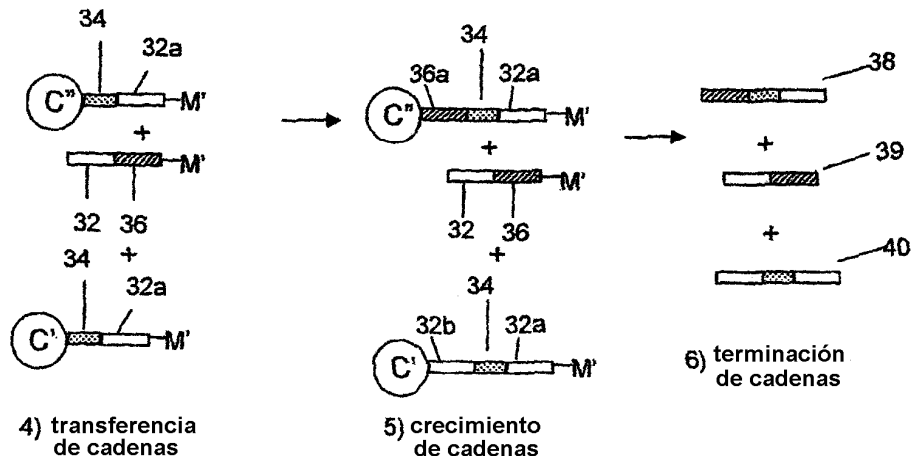
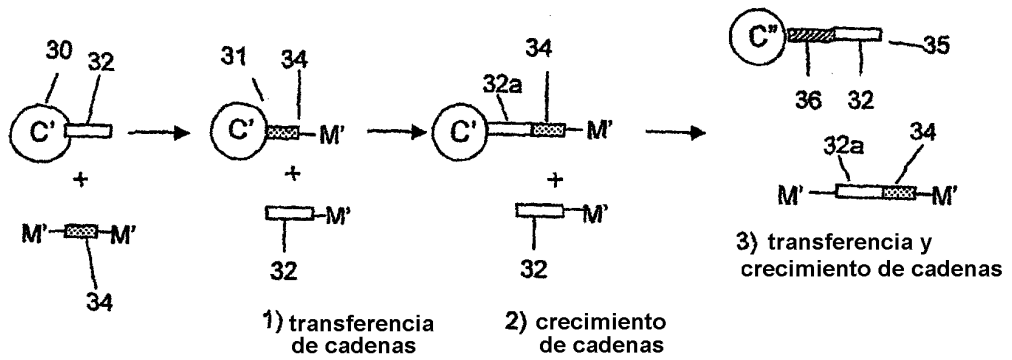


Fig. 4

