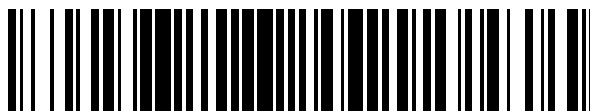


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 196**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/00** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06814361 .9**

96 Fecha de presentación: **08.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1931686**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54 Título: **Procedimiento de polimerización de olefinas de bajo peso molecular de alta actividad**

30 Prioridad:  
**28.09.2005 US 721295 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.11.2012**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:  
**BOONE, HAROLD W.;**  
**FRAZIER, KEVIN A.;**  
**VANDERLENDE, DANIEL D. y**  
**VOSEJPKA, PAUL C.**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 391 196 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**

Procedimiento de polimerización de olefinas de bajo peso molecular de alta actividad.

**Antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere a un procedimiento en el que se copolimerizan propileno y etileno.

5 Los avances en polimerización y catálisis han dado como resultado la capacidad de producir muchos nuevos polímeros que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas, útiles en una amplia variedad de productos superiores y aplicaciones. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la elección del tipo de polimerización (en disolución, suspensión, de alta presión o en fase gaseosa) para producir un polímero particular se ha expandido en gran medida. También, los avances en la tecnología de polimerización han proporcionado procedimientos más eficaces, altamente productivos y mejorados económicamente. Recientemente, se han publicado varias descripciones nuevas relacionadas con complejos metálicos basados en ligandos polivalentes de centro metálico donadores de heteroarilo. Entre estas están las patentes de EE.UU. 6.103.657, 6.906.160, 6.919.407, 6.927.256, las solicitudes de patente de EE.UU. US-A-2002/0142912, US-A-2004/0220050, US-A-2004/0005984, y las solicitudes de patente internacionales WO 2000/020377 y WO 2002/038628.

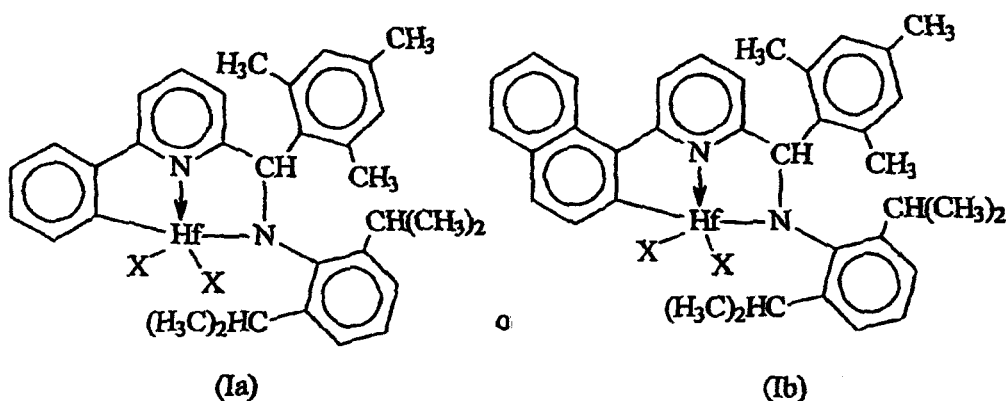
10 La solicitud de patente internacional WO 2004/026925 describe un procedimiento para preparar interpolímeros de etileno y uno o más monómeros olefínicos  $C_{3-8}$ , en el que se pone en contacto una mezcla de monómeros que comprende etileno y uno o más monómeros olefínicos  $C_{3-8}$  con una composición catalítica que comprende un complejo de un metal del Grupo 4 de un ligando base de Lewis polivalente bajo condiciones de polimerización por adición.

15 A pesar de los avances tecnológicos en la industria de las poliolefinas proporcionados por esta nueva clase de catalizador, existen problemas comunes, así como nuevos retos asociados con la operabilidad de los procedimientos. Por ejemplo, los complejos de metales del Grupo 4 basados en ligandos donadores pueden producir polímeros de pesos moleculares extremadamente altos, que, en una polimerización en disolución, pueden dar como resultado mezclas de reacción altamente viscosas, que conducen a altas fuerzas de agitación y requerimientos energéticos. Para disminuir la viscosidad de la mezcla de reacción, se pueden emplear temperaturas de polimerización más altas. De manera desventajosa, sin embargo, temperaturas de polimerización más altas dan como resultado normalmente una reducción en la tacticidad o cristalinidad del polímero, especialmente cuando se producen polímeros normalmente tácticos, especialmente isotácticos. Alternativamente, se conoce añadir un agente de transferencia de cadenas, tal como hidrógeno, al reactor para producir polímeros de pesos moleculares más bajos, reduciendo a propósito de este modo la viscosidad del polímero y, en última instancia, la viscosidad de la mezcla de reacción. Además de añadir un coste adicional y complejidad al procedimiento, la solubilidad de los agentes de transferencia de cadenas convencionales, disminuye generalmente a temperaturas de reacción más altas, limitando de este modo su eficacia. Adicionalmente, los polímeros resultantes también tienden a tener distribuciones de pesos moleculares ensanchadas, haciendo al producto inadecuado para algunos usos finales deseados.

20 Por tanto, sería ventajoso proporcionar un procedimiento de polimerización en disolución para la polimerización de monómeros olefínicos que emplee complejos metálicos específicos basados en ligandos donadores, que sea capaz de operar a altas temperaturas y eficacias y esté adaptado para producir polímeros que tengan un peso molecular o flujo en fusión deseados a la vez de conservar la capacidad de controlar la distribución de pesos moleculares del producto resultante. Además, sería ventajoso proporcionar un procedimiento de polimerización en disolución para la polimerización de monómeros olefínicos que sea capaz de operar a altas temperaturas y eficacias y esté adaptado para producir polímeros que tengan bajos pesos moleculares a la vez de usar cantidades reducidas de agente de transferencia de cadenas, especialmente hidrógeno. Finalmente, sería ventajoso proporcionar un procedimiento de polimerización en disolución para preparar polímeros tácticos, homopolímeros y copolímeros isotácticos que comprendan propileno y/o una olefina  $C_{4-20}$ , que sea capaz de operar a altas temperaturas y esté adaptado para producir polímeros que tengan un peso molecular relativamente bajo a la vez que mantengan una tacticidad o cristalinidad relativamente alta, particularmente uno que no requiera el uso de cantidades excesivas de hidrógeno u otro agente de transferencia de cadenas.

**Compendio de la invención**

40 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento de polimerización por adición que usa un complejo de un ligando donador y un metal del Grupo 4 como catalizador, correspondiendo dicho complejo metálico a la fórmula:



en donde X es un grupo ligando aniónico, preferiblemente halo, alquilo, alcarilo o trihidrocarbilsililmetilo, más preferiblemente cloro, metilo, n-butilo, bencilo o tri(metil)sililmetilo; y

5 los enlaces covalentes están representados por líneas y las interacciones de coordinación están representadas por flechas.

Adicionalmente, según la presente invención, la composición catalítica comprende además un co-catalizador de activación capaz de convertir dicho complejo metálico en un catalizador activo para polimerización por adición. Los componentes adicionales de tal composición catalítica pueden incluir un vehículo o soporte, un disolvente o diluyente líquido, un componente terciario tal como un depurador o activador secundario, y/o uno o más aditivos o adyuvantes, tales como auxiliares de proceso, secuestrantes, agentes de transferencia de cadenas y/o agentes transportadores.

10 Los procedimientos de polimerización son polimerizaciones en disolución, en donde mezclas de etileno y propileno, o mezclas de etileno y/o propileno con uno o más monómeros seleccionados de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, etileno-norborneno, 2,4-hexadieno y 1-buteno son polimerizados o copolimerizados. Deseablemente, los procedimientos son capaces de preparar polímeros que tienen propiedades de flujo en fusión mejoradas, a la vez de emplear cantidades reducidas de hidrógeno u otros aditivos de control del peso molecular. Se usa una temperatura de 100 a 130°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa y una presión parcial de hidrógeno de 25 a 500 kPa.

15 De manera sumamente deseable, la presente invención proporciona un procedimiento en el que monómeros polimerizables por adición son copolimerizados a una temperatura de polimerización relativamente alta en presencia de la composición catalítica precedente para formar un copolímero táctico de alto peso molecular, especialmente un copolímero que es isotáctico o altamente isotáctico, y que tiene un peso molecular reducido.

20 Los complejos metálicos y catalizadores usados en el procedimiento acorde con la invención se pueden usar solos o combinados con otros complejos metálicos o composiciones catalíticas, y el procedimiento de polimerización se puede usar en serie o en paralelo con uno o más otros procedimientos de polimerización. Las composiciones catalíticas de polimerización adicionales adecuadas para el uso en combinación con los complejos metálicos de la presente invención incluyen catalizadores de polimerización de metales de transición de tipo Ziegler-Natta, así como compuestos de metales de transición con enlace  $\pi$ , tales como catalizadores de tipo metalloceno, de geometría constreñida u otros complejos de metales de transición, incluyendo otros complejos de ligandos donadores.

25 Los catalizadores se prefieren para el uso como catalizadores de copolimerización de olefinas porque son capaces de producir copolímeros de peso molecular relativamente bajo, bien con una distribución de pesos moleculares relativamente ancha (para los complejos de fórmula 1a) o bien con una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha (para los complejos de fórmula 1b) a temperaturas de reactor más altas, a la vez que requieren concentraciones reducidas de hidrógeno u otro agente de terminación de cadenas en el reactor.

30 Una ventaja de la presente invención es la capacidad de preparar interpolímeros de propileno/etileno o propileno/etileno/dieno que contienen 85 por ciento o más de restos de propileno polimerizados y peso molecular (Mw) relativamente bajo a la vez que conservan una isotacticidad relativamente alta, así como dureza aumentada. Otra ventaja es la capacidad de preparar interpolímeros de etileno/propileno que contienen 65 por ciento o más de restos de propileno polimerizados y peso molecular (Mw) relativamente bajo a la vez que conservan una isotacticidad relativamente alta. Usando los catalizadores conocidos previamente, para producir tales polímeros de bajo peso molecular se introducen necesariamente niveles más altos de estereoeerrores en el polímero, reduciendo de este modo la isotacticidad y el punto de fusión (Tm) del polímero resultante. Los polímeros con un contenido de etileno más alto poseen una dureza mejorada, haciéndoles muy adecuados para el uso en la preparación de fibras, especialmente por medio de procedimientos de soplado en fusión o hilado por extrusión. Además, los polímeros se emplean útilmente en formulaciones adhesivas o en películas multicapas y laminados, demostrando una compatibilidad y adhesión a sustratos, capas o películas de polietileno mejoradas.

**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 con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. A menos que se indique lo contrario, sea claro a partir del contexto o convencional en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para numerar grupos.

El término “que comprende” y derivados del mismo no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, 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 de otra clase, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier recitación sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente. El término “o”, a menos que se indique de otro modo, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

El término “hetero” o “heteroátomo” se refiere a un átomo distinto del carbono, especialmente Si, B, N, P o O. “Heteroarilo”, “heteroalquilo”, “heterocicloalquilo” y “heteroaralquilo” se refieren a grupos arilo, alquilo, cicloalquilo o aralquilo, respectivamente, en los que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo. “Sustituido de manera inerte” se refiere a sustituyentes en un ligando que no destruyen la operabilidad de la invención. Los sustituyentes inertes preferidos son halo, di(hidrocarbilo C<sub>1-6</sub>)amino, hidrocarbilenamino C<sub>2-6</sub>, halohidrocarbilo C<sub>1-6</sub>, y tri(hidrocarbilo C<sub>1-6</sub>)sililo. El término “polímero”, tal como se emplea en la presente memoria, incluye tanto homopolímeros, esto es, polímeros preparados a partir de un único compuesto reactivo, como copolímeros, esto es, polímeros preparados por reacción de al menos dos compuestos monoméricos reactivos formadores de polímeros. El término “cristalino” se refiere a un polímero que exhibe un patrón de difracción de rayos X a 25 °C y posee una transición de primer orden o punto de fusión (T<sub>m</sub>) cristalino a partir de la curva de calentamiento de la calorimetría de barrido diferencial. El término se puede emplear de manera intercambiable con el término “semicristalino”.

El término “agente de transferencia de cadenas” se refiere a una sustancia química que es capaz de transferir una cadena polimérica creciente a todo o una parte del agente, reemplazando de este modo el sitio catalítico activo por una especie inactiva catalíticamente. Mediante el término “agente transportador de cadenas” se quiere decir un agente de transferencia de cadenas que es capaz de devolver la cadena de polímero creciente al mismo o un diferente sitio catalítico activo, en donde la polimerización puede reanudarse. Por tanto, un agente transportador de cadenas se distingue de un agente de transferencia de cadenas en que el crecimiento del polímero no se termina necesariamente debido a la interacción con dicho agente.

La invención está dirigida hacia un procedimiento de polimerización por adición que usa composiciones catalíticas que comprenden complejos metálicos. La invención también se refiere a un procedimiento de polimerización que tiene una operabilidad y capacidades de producto mejoradas usando los presentes complejos metálicos. Se ha descubierto, sorprendentemente, que usar la presente composición catalítica da como resultado un peso molecular del polímero sustancialmente reducido, sin necesidad de utilizar cantidades excesivas de un agente de transferencia de cadenas tal como hidrógeno. En particular, utilizar la presente composición catalítica da como resultado una mejora sustancial en la operabilidad del procedimiento, una capacidad de controlar el peso molecular del polímero sin el uso de aditivos de terminación de cadenas, la capacidad de preparar polímeros de bajo peso molecular que tienen una alta tacticidad o cristalinidad, asociada con valores B de 1,03 a 1,09. La presente invención, por tanto, da al operador la capacidad de producir un intervalo más amplio de polímeros en una configuración de reactor dada.

Tal como se emplea en la presente memoria, el término “valor B” se refiere a la medida de distribución (aleatoria o no aleatoria) de unidades de monómero en un copolímero, y se determina según la técnica de J. L. Koenig, “Spectroscopy of Polymers”, American Chemical Society, pub., Washington, DC (1992). Específicamente, el término se puede usar con respecto a las unidades de etileno polimerizadas de un copolímero de propileno y etileno o de un copolímero de propileno, etileno y al menos un comonómero insaturado. Los valores B pueden oscilar de 0 a 2. Para copolímeros que tienen un valor B más alto, la distribución de comonómero es más alternante. Para copolímeros que tienen un valor B más bajo, la distribución de comonómero es más de bloques o arracimada. Un valor B de 1,00 indica un copolímero perfectamente aleatorio.

Típicamente, los valores B de copolímeros de propileno/etileno preparados usando un catalizador de ligando heteroarilo, con centro metálico, no metalocénico, tal como los descritos en la patente de EE.UU. 6.927.256, son mayores que 1,00, y generalmente caen entre 1,03-1,09, mientras que los valores B de copolímeros de propileno/etileno preparados usando catalizadores que comprenden un grupo ligando unido por enlace π, tales como metalocenos, son típicamente menores que 1,00, y generalmente de 0,80 a 0,95.

Los polímeros de la invención tienen también secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. “Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas” y términos similares significa que las secuencias tienen una triada (mm)

isotáctica medida por  $^{13}\text{C}$  NMR mayor que 0,85, preferiblemente mayor que 0,90, más preferiblemente mayor que 0,93 y lo más preferiblemente mayor que 0,95. La medición de triadas isotácticas por la técnica precedente se conoce en la técnica, y se describió previamente en la patente de EE.UU. 5.504.172, la solicitud de patente internacional WO 00/01745 y en otras partes.

5 Los complejos metálicos descritos previamente se activan típicamente de diversas maneras para dar compuestos catalíticos que tienen un sitio de coordinación vacante que se coordinará, insertará, y polimerizará monómeros polimerizables por adición, especialmente olefinas. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas, el término “activador” o “co-catalizador” se define como que es cualquier compuesto o componente o método que puede activar cualquiera de los compuestos catalíticos de la invención descritos  
10 anteriormente. Ejemplos no limitantes de activadores adecuados incluyen ácidos de Lewis, activadores iónicos no coordinantes, activadores ionizantes, compuestos organometálicos, y combinaciones de las sustancias precedentes que puedan convertir un compuesto catalítico neutro en una especie catalíticamente activa.

15 Se cree, sin desear estar atado por tal creencia, que en una realización de la invención, la activación del catalizador puede implicar la formación de una especie catiónica, parcialmente catiónica o de ión bipolar, por medio de transferencia de protones, oxidación u otro proceso de activación adecuado. Es de entender que la presente invención es operable y totalmente habilitada sin importar si tal especie catiónica, parcialmente catiónica o de ión bipolar identificable resulta o no realmente durante el proceso de activación, también denominado de manera intercambiable en la presente memoria proceso de “ionización” o “proceso de activación iónica”.

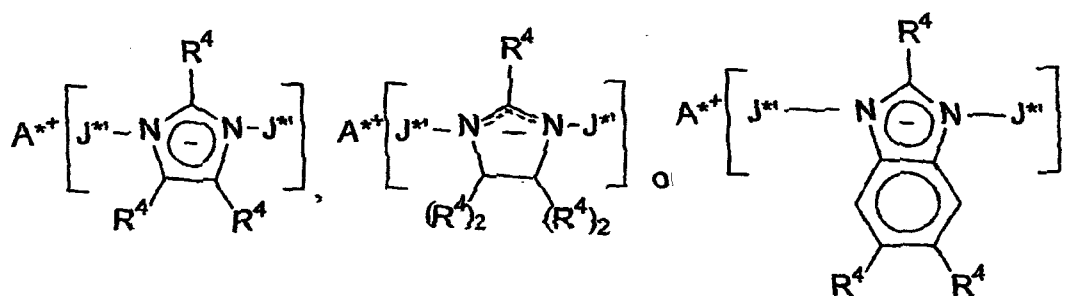
20 Una clase adecuada de activadores o co-catalizadores organometálicos son los alumoxanos, también denominados alquilaluminóxanos. Los alumoxanos son activadores bien conocidos para el uso con compuestos catalíticos de tipo metaloceno para preparar catalizadores de polimerización por adición. Hay diversos métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, ejemplos no limitantes de los cuales se describen en las patentes de EE.UU. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253,  
25 5.731.451, 5.744.656; las publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y la publicación PCT WO 94/10180. Los alumoxanos preferidos son metilalumoxanos modificados con tri(alquilo  $\text{C}_{3-6}$ )aluminio, especialmente metilalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio, disponible en el mercado como MMAO-3A, de Akzo Nobel, Inc.

30 Está dentro del alcance de esta invención usar alumoxano(s) o alumoxano(s) modificados como activador o como componente terciario en el procedimiento inventado. Esto es, el compuesto se puede usar solo o en combinación con otros activadores, neutros o iónicos, tales como compuestos de tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano polihalogenados (solicitud de patente internacional WO 98/43983), y combinaciones de los mismos. Cuando se usa como componente terciario, la cantidad de alumoxano empleada es generalmente menor que la necesaria para activar eficazmente el complejo metálico cuando se emplea solo. En esta realización, se cree, sin desear estar atado por tal creencia, que el alumoxano no contribuye significativamente a la activación real del catalizador. No obstante lo anterior, es de entender que algo de participación del alumoxano en el proceso de activación no está necesariamente excluida.

40 Los co-catalizadores ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o sólo débilmente coordinado a, un anión del compuesto ionizante. Tales compuestos se describen en las publicaciones europeas EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277003 y EP-A-277004, y en las patentes de EE.UU. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124. Se prefieren entre los activadores precedentes las sales que contienen el catión amonio, especialmente las que contienen cationes amonio sustituidos con trihidrocarbilo que contienen uno o dos grupos alquilo  $\text{C}_{10-40}$ , especialmente cationes metilbis(octadecil)amonio y metilbis(tetradecil)amonio y un anión no coordinante,  
45 especialmente un anión tetrakis(perfluoro)arilborato, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato. Se entiende además que el catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de diferentes longitudes. Por ejemplo, el catión amonio protonado derivado de la amina de cadena larga disponible en el mercado que comprende una mezcla de dos grupos alquilo  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$  o  $\text{C}_{18}$  y un grupo metilo. Tales aminas están disponibles en Chemtura Corp., bajo el nombre comercial Kemamine™ T9701, y en Akzo-Nobel bajo el nombre comercial Armeen™ M2HT. Un activador de sal de amonio más preferido es el tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquilo  $\text{C}_{14-20}$ )amonio.

50 Los métodos de activación que usan compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero son capaces de formar composiciones catalíticas activas, tales como sales de ferrocenio de los aniones no coordinantes precedentes, también están contemplados para el uso en la presente memoria, y se describen en las publicaciones europeas EP-A-426637, EP-A-573403 y en la patente de EE.UU. 5.387.568.

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



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  $C_{10-40}$ , especialmente un catión metildi(alquilo  $C_{14-20}$ )amonio,

- 5  $R^4$ , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo (que incluye mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo  $C_{1-20}$ , y

$J^{**}$  es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio.

- 10 Los ejemplos de estos activadores de catalizadores incluyen sales de trihidrocarbilonio, especialmente sales de metildi(alquilo  $C_{14-20}$ )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)aluminio)imidazolida,

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-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 fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenilo). También están contempladas por la invención combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase, por ejemplo, la solicitud de patente europea 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 de activación con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. La solicitud de patente internacional WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. La solicitud de patente europea EP-A-781299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, la solicitud de patente europea EP-A-615981 y la publicación PCT WO 98/32775.

También está dentro del alcance de esta invención que los complejos metálicos descritos anteriormente pueden ser combinados con más que uno de los activadores o métodos de activación descritos anteriormente. La relación molar del (de los) componente(s) activador(es) al complejo metálico en las composiciones catalíticas de la invención está adecuadamente en el intervalo de entre 0,3:1 y 2000:1, preferiblemente 1:1 a 800:1, y lo más preferiblemente 1:1 a 500:1. Donde el activador es un activador ionizante, tal como los basados en el anión tetrakis(pentafluorofenil)boro o el ácido fuerte de Lewis trispentafluorofenilboro, la relación molar del metal o metaloide del componente activador al complejo metálico está preferiblemente en el intervalo de entre 0,3:1 y 3:1.

#### Componentes terciarios

Además del complejo metálico y co-catalizador o activador, está contemplado que se puedan añadir ciertos componentes terciarios o mezclas de los mismos a la composición catalítica o la mezcla de reacción a fin de obtener un rendimiento catalítico mejorado u otro beneficio. Los ejemplos de tales componentes terciarios incluyen depuradores diseñados para reaccionar con contaminantes en la mezcla de reacción para impedir la desactivación del catalizador. Los componentes terciarios adecuados también pueden activar o ayudar en la activación de uno o más de los complejos metálicos empleados en la composición catalítica.

Los ejemplos incluyen ácidos de Lewis, tales como compuestos de trialquilaluminio, compuestos de dialquilmagnesio, alcóxidos de dialquilaluminio, N,N-dialquilamidas de dialquilaluminio, N,N-dialquilamidas de di(trialquilsilil)aluminio, N,N-di(trialquilsilil)amidas de dialquilaluminio, dialcóxidos de alquilaluminio, di(N,N-dialquilamidas) de alquilaluminio, N,N-dialquilamidas de tri(alquil)sililaluminio, N,N-di(trialquilsilil)amidas de alquilaluminio, diarilóxidos de alquilaluminio, bis(amidas) de puente  $\mu$  de alquilaluminio, tales como bis(etilaluminio)-1-fenil-2-(fenil)amido- $\mu$ -bis(difenilamida), y/o alumoxanos; así como bases de Lewis, compuestos orgánicos de éter, poliéter, amina y poliamina. Muchos de los compuestos precedentes y su uso en polimerizaciones se describen en las patentes de EE.UU. 5.712.352 y 5.763.543, y en la solicitud de patente internacional WO 96/08520. Los ejemplos preferidos de los componentes terciarios precedentes incluyen compuestos de trialquilaluminio, arilóxidos de dialquilaluminio, diarilóxidos de alquilaluminio, amidas de dialquilaluminio, diamidas de alquilaluminio, tri(hidrocarbilsilil)amidas de dialquilaluminio, bis(tri(hidrocarbilsilil)amidas) de alquilaluminio, alumoxanos y alumoxanos modificados. Son componentes terciarios sumamente preferidos los alumoxanos, alumoxanos modificados o compuestos que corresponden a la fórmula  $R^e_2Al(OR^f)$  o  $R^e_2Al(NR^g)_2$ , en donde  $R^e$  es alquilo  $C_{1-20}$ ,  $R^f$ , independientemente en cada caso, es arilo  $C_{6-20}$ , preferiblemente fenilo o 2,6-di-t-butil-4-metilfenilo, y  $R^g$  es alquilo  $C_{1-4}$  o tri(alquilo  $C_{1-4}$ )sililo, preferiblemente trimetilsililo. Los componentes terciarios sumamente preferidos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con tri(isobutilaluminio), 2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido de di(n-octil)aluminio y N,N-bis(trimetilsilil)amida de di(2-metilpropil)aluminio.

Otro ejemplo de un componente terciario adecuado es una sal metálica de hidroxicarboxilato, por la cual se quiere decir cualquier sal de ácido mono-, di- o tricarbónico sustituida con hidroxilo, en donde la parte de metal es un derivado catiónico de un metal de los Grupos 1-13 de la Tabla Periódica de los Elementos. Este compuesto se puede usar para mejorar la morfología del polímero, especialmente en una polimerización en fase gaseosa. Ejemplos no limitantes incluyen sales de ácidos carboxílicos sustituidos saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos o cíclicos saturados, donde el ligando carboxilato tiene de uno a tres sustituyentes hidroxilo y de 1 a 24 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen hidroxiacetato, hidroxipropionato, hidroxibutirato, hidroxivalerato, hidroxipivalato, hidroxicaproato, hidroxicaprilato, hidroxihexanoato, hidroxipelargonato, hidroxidodecanoato, hidroxioleato, hidroxioctanoato, hidroxipalmitato, hidroximargarato, hidroximargarato, hidroxistearato, hidroxiaracato y hidroxitercosanoato. Ejemplos no limitantes de la parte metálica incluyen un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li y Na. Las sales metálicas preferidas son sales de cinc.

En una realización, la sal metálica de hidroxicarboxilato se representa por la siguiente fórmula general:



M es un metal de los Grupos 1 a 16 y de las series Lantánida y Actínida, preferiblemente de los Grupos 1 a 7 y 12 a 16, más preferiblemente de los Grupos 3 a 7 y 12 a 14, incluso más preferiblemente del Grupo 12, y lo más

preferiblemente Zn;

Q es halógeno, hidrógeno, hidróxido o un grupo alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano, sulfonato o siloxano de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno;

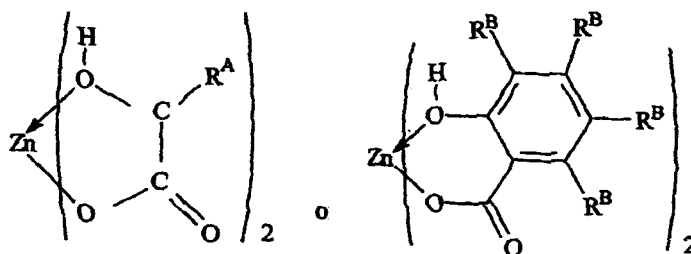
5 R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono, y opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, alcoxi, N,N-dihidrocarbamilamino o halo, a condición de que en un caso R está sustituido con un grupo hidroxilo o N,N-dihidrocarbamilamino, preferiblemente un grupo hidroxilo que está coordinado al metal, M, por medio de electrones no compartidos del mismo;

x es un número entero de 0 a 3;

y es un número entero de 1 a 4.

10 En una realización preferida, M es Zn, x es 0 e y es 2.

Los ejemplos preferidos de las sales metálicas de hidroxicarboxilato precedentes incluyen compuestos de las fórmulas:



en las que R<sup>A</sup> y R<sup>B</sup>, independientemente en cada caso, son hidrógeno, halógeno o alquilo C<sub>1-6</sub>.

15 Se pueden incorporar otros aditivos en las composiciones catalíticas o emplearse simultáneamente en la reacción de polimerización para uno o más fines beneficiosos. Los ejemplos de aditivos que se conocen en la técnica incluyen sales metálicas de ácidos grasos, tales como mono-, di- y tri- estearatos, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio, cinc, calcio, titanio o magnesio. Los ejemplos de tales aditivos incluyen Estearato de Aluminio #18, Estearato de Aluminio #22, Estearato de Aluminio #132 y Estearato de Aluminio EA de Grado Alimentario, todos los cuales están disponibles en Chemtura Corp. El uso de tales aditivos en una composición catalítica se describe en la patente de EE.UU. 6.306.984.

20 Aditivos adecuados adicionales incluyen agentes antiestáticos tales como aminas grasas, por ejemplo, estearilamina etoxilada AS 990, aditivo de cinc AS 990/2, una mezcla de estearilamina etoxilada y estearato de cinc, o AS 990/3, una mezcla de estearilamina etoxilada, estearato de cinc y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo, disponible también en Chemtura Corp.

25 Los compuestos catalíticos y composiciones catalíticas descritos anteriormente se pueden combinar con uno o más materiales de soporte o vehículos usando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o los descritos más adelante. Tales catalizadores soportados son particularmente útiles para polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Bien la composición catalítica o bien los componentes individuales de la misma pueden estar en una forma soportada, por ejemplo depositados en, puestos en contacto con, o incorporados dentro de un soporte o vehículo.

30 Los términos "soporte" o "vehículo" se usan de manera intercambiable, y son cualquier material de soporte poroso o no poroso, preferiblemente un material de soporte poroso, por ejemplo, óxidos, carburos, nitruros y haluros inorgánicos. Otros vehículos incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, un soporte orgánico funcionalizado o reticulado, tal como poliestireno y divinilbenceno, poliolefinas o compuestos poliméricos, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos.

35 Los vehículos preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos metálicos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, carburo de silicio, nitruro de boro y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titanía, circonia y arcillas. También, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo y sílice-titanía.

40 Se prefiere que el vehículo tenga un área superficial en el intervalo de 10 a 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de 0,1 a 4,0 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 500µm. Más preferiblemente, el área superficial del vehículo está en el intervalo de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0,5 a 3,5 cm<sup>3</sup>/g, y un tamaño medio de partícula de 20 a 200nm. Lo más preferiblemente, el área superficial del vehículo está en el intervalo de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0,8 a 3,0 cm<sup>3</sup>/g, y el tamaño medio de partícula es de 20 a 200 µm. El tamaño medio de poro de un vehículo de la invención está típicamente en el intervalo de 1 a 100 nm,



preferiblemente 5 a 50 nm, y lo más preferiblemente 7,5 a 35 nm.

Se describen ejemplos de composiciones catalíticas soportadas empleadas adecuadamente en la presente invención en las patentes de EE.UU.: 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032 y 5.770.664; y las publicaciones PCT: WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297.

Se describen ejemplos de técnicas para soportar composiciones catalíticas de tipo convencional que se pueden emplear también en la presente invención en las patentes de EE.UU. 4.894.424, 4.376.062, 4.395.359, 4.379.759, 4.405.495, 4.540.758 y 5.096.869. Está contemplado que los compuestos catalíticos de la invención se pueden depositar en el mismo soporte junto con un activador, o que el activador se puede usar en una forma no soportada, o depositado en un soporte diferente de los compuestos catalíticos soportados de la invención, o cualquier combinación de los mismos.

Hay diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico o composición catalítica de polimerización adecuado para el uso en la presente invención. Por ejemplo, el compuesto catalítico de la invención puede contener un ligando unido a un polímero, como se describe en las patentes de EE.UU. 5.473.202 y 5.770.755. La composición catalítica de la presente invención también puede ser secada por rociado usando técnicas descritas en la patente de EE.UU. 5.648.310. El soporte usado con la composición catalítica de la invención puede estar funcionalizado como se describe en la publicación europea EP-A-802 203. Al menos un sustituyente o grupo saliente del catalizador puede ser seleccionado como se describe en la patente de EE.UU. 5.688.880. La composición catalítica soportada puede incluir un modificador de superficie como se describe en la solicitud de patente internacional WO 96/11960.

Un método preferido para producir una composición catalítica soportada acorde con la invención se describe en las publicaciones PCT WO 96/00245 y WO 96/00243. En este método preferido, el compuesto catalítico y los activadores se combinan en líquidos independientes. Los líquidos pueden ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una disolución o suspensión con los compuestos catalíticos y/o el activador. En la realización más preferida, los líquidos son el mismo hidrocarburo alifático o aromático lineal o cíclico, lo más preferiblemente hexano o tolueno. Las mezclas o disoluciones de compuesto catalítico y activador se mezclan entre sí y opcionalmente se añaden a un soporte poroso o, alternativamente, el soporte poroso se añade a las mezclas respectivas. La composición soportada resultante se puede secar para retirar el diluyente, si se desea, o utilizar por separado o en combinación en una polimerización. De manera sumamente deseable, el volumen total de la disolución del compuesto catalítico y la disolución del activador o las mezclas de los mismos es menos que cinco veces el volumen de poro del soporte poroso, más preferiblemente menos que cuatro veces, incluso más preferiblemente menos que tres veces; siendo los intervalos más preferidos de 1,1 veces a 3,5 veces el volumen de poro del soporte.

Los procedimientos para medir el volumen de poro total de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica. El procedimiento preferido es la absorción de nitrógeno BET. Otro método adecuado bien conocido en la técnica se describe en Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, *Analytical Chemistry*, (1956) 28, 332-334.

Está contemplado además por la invención que se pueden combinar otros catalizadores con los compuestos catalíticos de la invención. Se describen ejemplos de tales otros catalizadores en las patentes de EE.UU. 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, 5.719.241, 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031; y la publicación PCT WO 96/23010. En particular, los compuestos que se pueden combinar con los complejos metálicos de la invención para producir mezclas de polímeros en una realización de la invención incluyen compuestos metálicos de transición Ziegler-Natta convencionales, así como complejos de coordinación, incluyendo complejos de metales de transición.

Los compuestos metálicos de transición Ziegler-Natta convencionales incluyen los bien conocidos compuestos soportados de dicloruro de magnesio, compuestos de vanadio, y catalizadores de cromo (también conocidos como "catalizadores de tipo Phillips"). Se discuten ejemplos de estos catalizadores en las patentes de EE.UU. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los complejos de metales de transición adecuados que se pueden usar en la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos 3 a 8, preferiblemente del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos, que contienen grupos ligando inertes y capaces de activarse por contacto con un co-catalizador.

Los compuestos catalíticos de Ziegler-Natta adecuados incluyen derivados de alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro de los metales precedentes, especialmente titanio. Los compuestos preferidos de titanio incluyen  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  y  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ , y mezclas de los mismos, preferiblemente soportados en un soporte inerte, usualmente  $MgCl_2$ . Se describen otros ejemplos en las patentes de EE.UU. Nos. 4.302.565, 4.302.566 y 6.124.507, por ejemplo.

Ejemplos no limitantes de compuestos catalíticos de vanadio incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxihaluros y alcóxidos

tales como  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$ , donde Bu es butilo, y  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ; tetrahaluro de vanadio y alcoxihaluros de vanadio tales como  $\text{VCl}_4$  y  $\text{VCl}_3(\text{OBu})$ ; acetilacetatos y cloroacetilacetatos de vanadio y vanadilo tales como  $\text{V}(\text{AcAc})_3$  y  $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$ , donde (AcAc) es un acetilacetato.

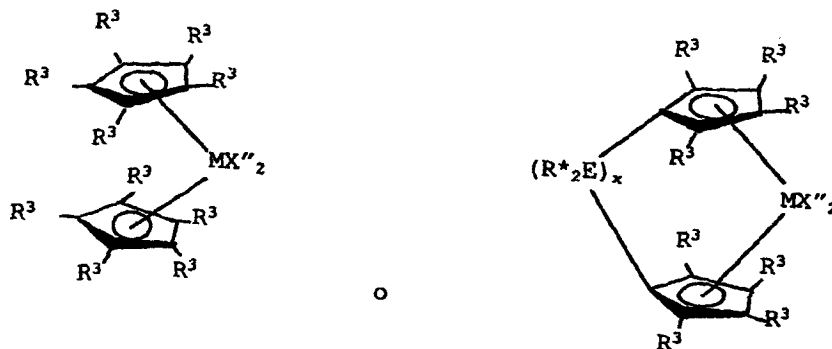
5 Los compuestos catalíticos de cromo de tipo convencional adecuados para el uso en la presente invención incluyen  $\text{CrO}_3$ , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), 2-etil-hexanoato de cromo, y acetilacetato de cromo ( $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ). Se describen ejemplos no limitantes en las patentes de EE.UU. Nos. 2.285.721, 3.242.099 y 3.231.550.

10 Se describen aún otros compuestos catalíticos de metales de transición de tipo convencional adecuados para el uso en la presente invención en las patentes de EE.UU. Nos. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723, y las publicaciones europeas EP-A-416815 y EP-A-420436.

15 Los compuestos co-catalíticos para uso con los compuestos catalíticos de tipo convencional anteriores son típicamente derivados organometálicos de metales de los Grupos 1, 2, 12 o 13. Ejemplos no limitantes incluyen metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, diisobutiletaboro, dietilcadmio, di-n-butilcinc y tri-n-amilboros, y, en particular, compuestos de trialkilaluminio, tales como tri-hexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y triisobutilaluminio. Otros compuestos co-catalíticos adecuados incluyen mono-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 13, y mono- o di-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 13. Ejemplos no limitantes de tales compuestos co-catalíticos de tipo convencional incluyen bromuro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilboros, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboros, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboros, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboros, hidruro de dibromoaluminio e hidruro de bromocadmio. Los compuestos co-catalíticos organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica, y se puede encontrar una discusión más completa de estos compuestos en las patentes de EE.UU. 3.221.002 y 5.093.415.

25 Los complejos de coordinación de metales de transición adecuados incluyen compuestos catalíticos de metaloceno, que son compuestos de tipo sándwich medio y completo que tienen uno o más ligandos unidos por enlace  $\pi$ , que incluyen estructuras de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de función similar tal como pentadieno, ciclooctatetraenilo e imidas. Los compuestos típicos se describen generalmente como complejos de coordinación que contienen uno o más ligandos capaces de unirse por enlace  $\pi$  a un átomo de metal de transición, usualmente, ligandos o restos derivados de ciclopentadienilo, en combinación con un metal de transición seleccionado del Grupo 3 a 8, preferiblemente 4, 5 o 6, o de las series lantánida y actínida de la Tabla Periódica de los Elementos. Se describen compuestos catalíticos de tipo metaloceno ilustrativos en, por ejemplo, las patentes de EE.UU.: 4.530.914, 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.055.438, 5.096.867, 5.120.867, 5.124.418, 5.198.401.5.210.352, 5.229.478, 5.264.405, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.347.025, 5.350.723, 5.384.299, 5.391.790, 5.391.789, 5.399.636, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5.534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 5.698.634, 5.710.297, 5.712.354, 5.714.427, 5.714.555, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 y 5.770.664; las publicaciones europeas: EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-A-0 485 822, EP-A-0 485 823, EP-A-0 743 324, EP-A-0 518 092; y las publicaciones PCT: WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759 y WO 98/011144.

40 Los ejemplos preferidos de metalocenos usados en combinación con los complejos metálicos de la presente invención incluyen compuestos de las fórmulas:



en las que:

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

45  $\text{R}^3$ , independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho  $\text{R}^3$  hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o

grupos  $R^3$  adyacentes forman entre sí un derivado divalente (esto es, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando de este modo un sistema de anillos condensados,

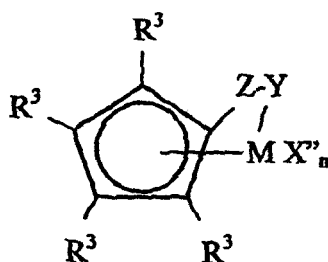
5  $X''$ , independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos  $X''$  forman entre sí un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos distintos del hidrógeno que forma un complejo  $\pi$  con M, con lo cual M está en el estado de oxidación formal +2,

$R^*$ , independientemente en cada caso, es alquilo  $C_{1-4}$  o fenilo,

E, independientemente en cada caso, es carbono o silicio, y

x es un número entero de 1 a 8.

10 Ejemplos adicionales de complejos de coordinación usados en combinación con los complejos metálicos de la presente invención son los de la fórmula:



en la que:

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

15  $R^3$ , independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho  $R^3$  hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos  $R^3$  adyacentes forman entre sí un derivado divalente (esto es, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando de este modo un sistema de anillos condensados,

20 cada  $X''$  es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbamilamino o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos  $X''$  forman entre sí un dieno conjugado  $C_{5-30}$  neutro o un derivado divalente del mismo;

Y es -O-, -S-, -NR\*-, -PR\*-;

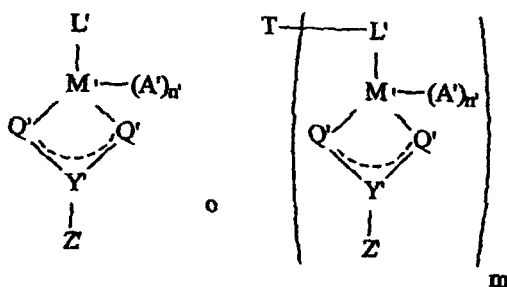
Z es  $SiR^*_2$ ,  $CR^*_2$ ,  $SiR^*_2SiR^*_2$ ,  $CR^*_2CR^*_2$ ,  $CR^*=CR^*$ ,  $CR^*_2SiR^*_2$ , o  $GeR^*_2$ , en donde  $R^*$  es como se definió previamente, y

25 n es un número entero de 1 a 3.

Los tipos precedentes de complejos de coordinación se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.703.187, 5.965.756, 5.150.297, 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401 y 5.723.398, las publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 02/02577, WO 02/38628; y las publicaciones europeas EP-A-578838, EP-A-638595, EP-A-513380 y EP-A-816372.

30 Complejos metálicos de coordinación adecuados adicionales usados en combinación con los complejos metálicos en el procedimiento de la presente invención son complejos de un metal de transición, un ligando unido por enlace sustituido o no sustituido, y uno o más restos heteroalilo, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 5.527.752 y 5.747.406, y la patente europea EP-B-0 735 057. Preferiblemente, estos compuestos catalíticos se representan por una de las siguientes fórmulas:

35



en las que M' es un metal de los Grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente titanio, circonio o hafnio, lo más preferiblemente circonio o hafnio;

- 5 L' es un ligando unido por enlace  $\pi$  sustituido o no sustituido coordinado a M' y, cuando T está presente, unido a T, preferiblemente L' es un ligando cicloalcadienilo, opcionalmente con uno o más grupos sustituyentes hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o derivados de anillos condensados del mismo, por ejemplo, un ligando ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo;

cada Q' se selecciona independientemente del grupo que consiste en -O-, -NR', -CR'2- y -S-, preferiblemente oxígeno;

- 10 Y' es C o bien S, preferiblemente carbono;

Z' se selecciona del grupo que consiste en -OR', -NR'2-, -CR'3-, -SR', -SiR'3-, -PR'2-, -H, y grupos arilo sustituidos o no sustituidos, a condición de que cuando Q es -NR' entonces Z se selecciona del grupo que consiste en: OR', -NR'2-, -SR', -SiR'3-, -PR'2 y -H, preferiblemente Z se selecciona del grupo que consiste en -OR', -CR'3 y -NR'2.

n' es 1 o 2, preferiblemente 1;

- 15 A' es un grupo aniónico univalente cuando n es 2 o A' es un grupo aniónico divalente cuando n es 1, preferiblemente A' es un carbamato, hidroxicarboxilato, u otro resto heteroalilo descrito por la combinación de Q', Y' y Z'.

cada R' es independientemente un grupo que contiene carbono, silicio, nitrógeno, oxígeno y/o fósforo, y uno o más grupos R' también pueden estar unidos al sustituyente L', preferiblemente R' es un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo;

- 20 T es un grupo formador de puente seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilenos y arilenos que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con carbono o heteroátomo(s), germanio, silicio y alquilfosfina; y

m es 2 a 7, preferiblemente 2 a 6, lo más preferiblemente 2 o 3.

- 25 En las fórmulas precedentes, el sustituyente soportador formado por Q', Y' y Z' es un ligando polidentado no cargado que ejerce efectos electrónicos debido a su alta polarizabilidad, similar al ligando ciclopentadienilo. En las realizaciones más preferidas de esta invención, se emplean los carbamatos disustituidos y los hidroxicarboxilatos. Ejemplos no limitantes de estos compuestos catalíticos incluyen tris(dietilcarbamato) de indenilcirconio, tris(trimetilacetato) de indenilcirconio, tris(p-toluato) de indenilcirconio, tris(benzoato) de indenilcirconio, tris(trimetilacetato) de (1-metilindenil)circonio, tris(dietilcarbamato) de (2-metilindenil)circonio, tris(trimetilacetato) de (metilciclopentadienil)circonio, tris(trimetilacetato) de ciclopentadienilcirconio, tris(trimetilacetato) de tetrahidroindenilcirconio, y tris(benzoato) de (pentametil-ciclopentadienil)circonio. Los ejemplos preferidos son el tris(dietilcarbamato) de indenilcirconio, tris(trimetilacetato) de indenilcirconio, y tris(trimetilacetato) de (metilciclopentadienil)circonio.

- 35 En otra realización de la invención, los compuestos catalíticos adicionales son los complejos de ligandos heterocíclicos que contienen nitrógeno, basados en ligandos bidentados que contienen restos de piridina o quinolina, tales como los descritos en las solicitudes de patente internacional WO 96/33202, WO 99/01481, WO 98/42664 y la patente de EE.UU. 5.637.660.

- 40 Está dentro del alcance de esta invención, en una realización, que complejos catalíticos de compuestos de Ni<sup>2+</sup> y Pd<sup>2+</sup> descritos en los artículos de Johnson et al., "New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins", *J.A.C.S.* (1995) 117, 6414-6415, y Johnson et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", *J.A.C.S.* (1996) 118, 267-268, y la solicitud de patente internacional WO 96/23010, se pueden combinar con los presentes complejos metálicos para el uso en el procedimiento de la invención. Estos complejos pueden ser bien aductos de dialquiléter, o bien productos de reacción alquilados de los complejos de dihaluro descritos que pueden ser activados a un estado catiónico por los
- 45 co-catalizadores de tipo convencional o los activadores de esta invención descritos más adelante.

Compuestos catalíticos adecuados adicionales para uso en las composiciones catalíticas mixtas precedentes son ligandos basados en diimina que contienen compuestos de metales del Grupo 8 a 10, descritos en las publicaciones PCT WO 96/23010 y WO 97/48735, y Gibson et al., Chem. Comm. (1998) 849-850.

5 Otros catalizadores son los imidocomplejos de metales del Grupo 5 y 6 descritos en la publicación europea EP-A-0 816 384 y la patente de EE.UU. 5.851.945. Además, los catalizadores incluyen compuestos del Grupo 4 de bis(arilamido) con puente descritos por D. H. McConville, et al., Organometallics (1995) 14, 5478-5480. Otros catalizadores se describen como bis(ligandos de nitrógeno hidroxiaromáticos) en la patente de EE.UU. 5.852.146. Otros catalizadores de tipo metaloceno que contienen uno o más átomos del Grupo 15 incluyen los descritos en la solicitud de patente internacional WO 98/46651. Otros catalizadores más de tipo metaloceno incluyen los catalizadores multinucleares descritos en la solicitud de patente internacional WO 99/20665.

10 Está contemplado en algunas realizaciones que los compuestos catalíticos empleados en adición a los de la invención descritos anteriormente puedan estar sustituidos asimétricamente en términos de sustituyentes adicionales o tipos de sustituyentes, y/o no equilibrados en términos del número de sustituyentes adicionales en los grupos ligando unidos por enlace  $\pi$ . También está contemplado que tales catalizadores adicionales puedan incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos, o pueden ser quirales y/o compuestos catalíticos con puentes.

15 En una realización de la invención, una o más olefinas, preferiblemente una o más olefinas  $C_{2-30}$ , preferiblemente etileno y/o propileno, son polimerizadas en presencia de la composición catalítica antes de la polimerización principal. La prepolimerización se puede llevar a cabo de manera discontinua o de manera continua en fase gaseosa, disolución o suspensión, incluyendo a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero olefínico o combinación y/o en presencia de cualquier agente controlador del peso molecular tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las patentes de EE.UU. 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578, la publicación europea EP-A-279863, y la publicación PCT WO 97/44371. Una composición catalítica prepolimerizada para los fines de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas es preferiblemente un sistema catalítico soportado.

20 El método para preparar la composición catalítica implica generalmente la combinación, contacto y/o mezcla de los respectivos componentes catalíticos, opcionalmente en presencia del monómero o monómeros a ser polimerizados. Idealmente, la puesta en contacto se realiza bajo condiciones inertes o bajo condiciones de polimerización a una temperatura en el intervalo de 0 a 200 °C, más preferiblemente de 15 a 190 °C, y preferiblemente a presiones desde la ambiente (600 kPa) hasta 7 MPa. La puesta en contacto se realiza deseablemente en una atmósfera gaseosa inerte, tal como nitrógeno, sin embargo, también está contemplado que la combinación se pueda realizar en presencia de olefina(s), disolventes e hidrógeno.

25 Las técnicas y equipos de mezcla contemplados para el uso en el método de la invención son bien conocidos. Las técnicas de mezcla pueden implicar cualquier medio mecánico de mezcla, por ejemplo, agitación, remoción, volteo y rotación. Otra técnica contemplada implica el uso de fluidización, por ejemplo en un recipiente reactor de lecho fluido donde gases en circulación proporcionan la mezcla.

30 Para composiciones catalíticas soportadas, la composición catalítica está seca sustancialmente y/o es de libre fluidez. En una realización preferida, los diversos componentes son puestos en contacto en un mezclador rotatorio, mezclador de volteo, o en un procedimiento de mezcla de lecho fluidizado, en una atmósfera de nitrógeno, y cualquier diluyente líquido es retirado posteriormente.

35 Los procedimientos de polimerización por adición adecuados en los que las presentes composiciones catalíticas se pueden emplear incluyen solución, fase gaseosa, fase de suspensión, alta presión, o combinaciones de los mismos. Es particularmente preferido una polimerización en solución o suspensión de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno, 4-metil-1-penteno o propileno. La invención es particularmente muy adecuada para procedimientos en los que se homopolimeriza propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno, se copolimerizan etileno y propileno, o se copolimeriza etileno, propileno o una mezcla de los mismos con uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-octeno, 4-metil-1-penteno, etiliden-norborneno, 2,4-hexadieno y 1-buteno. Los homopolímeros de 1-buteno y 4-metil-1-penteno y copolímeros de los mismos, especialmente con etileno o propileno son, deseablemente, altamente isotácticos y se emplean útilmente en formulaciones adhesivas.

40 Otros monómeros útiles en el procedimiento de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Monómeros no limitantes útiles en la invención incluyen norborneno, isobutileno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, isopreno, 1-penteno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

45 Por regla general, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo, donde en una parte del ciclo de un sistema reactor, una corriente gaseosa circulante, conocida además como corriente de reciclado o medio fluidizante, es calentada en el reactor por el calor de polimerización. Este calor es retirado de la composición de reciclado en otra parte del ciclo por un sistema de enfriamiento externo al reactor. De manera

5 general, en un procedimiento de lecho fluidizado gaseoso para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros es recirculada de manera continua a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. La corriente gaseosa es extraída del lecho fluidizado y reciclada de vuelta hacia el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico es extraído del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Se describen ejemplos de tales procedimientos en las patentes de EE.UU. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228.

La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 700 kPa a 3500 kPa, preferiblemente en el intervalo de 1400 kPa a 2800 kPa, más preferiblemente en el intervalo de 1700 kPa a 2400 kPa.

10 La temperatura del reactor en el procedimiento en fase gaseosa puede variar de 30 a 120 °C, preferiblemente de 60 a 115 °C, más preferiblemente de 70 a 110 °C, y lo más preferiblemente de 70 a 95 °C.

15 Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de 100 kPa a 5 MPa, y temperaturas en el intervalo de 0 a 120 °C. En una polimerización en suspensión, una suspensión de polímero sólido, en partículas, se forma en un diluyente de polimerización líquido al que se añaden monómeros y a menudo hidrógeno junto con catalizador. El diluyente es intermitente o continuamente retirado del reactor, donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan al reactor. El diluyente líquido empleado debe permanecer líquido bajo las condiciones de polimerización, y ser relativamente inerte. Los diluyentes preferidos son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, preferiblemente se emplea propano, n-butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, ciclohexano o una mezcla de los mismos. Se describen ejemplos de procedimientos de polimerización en suspensión adecuados para el uso en la presente invención en las patentes de EE.UU. 3.248.179 y 4.613.484.

20 Se describen ejemplos de procedimientos en disolución que se emplean adecuadamente con las composiciones catalíticas de la presente invención en las patentes de EE.UU. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555. De manera sumamente preferible, el procedimiento en disolución es una polimerización de etileno o una copolimerización de etileno/propileno operada de una manera continua o semicontinua con alta conversión de etileno, preferiblemente mayor que 98 por ciento, más preferiblemente mayor que 99,5 por ciento de conversión de etileno. Las temperaturas típicas para polimerizaciones en disolución son de 70 a 150 °C, más preferiblemente de 100 a 130 °C.

25 Sean las que sean las condiciones del procedimiento empleadas (fase gaseosa, suspensión o fase de disolución), para conseguir los beneficios de la presente invención, la presente polimerización se realiza deseablemente a una temperatura mayor que o igual a 100 °C, más preferiblemente mayor que o igual a 110 °C, y lo más preferiblemente mayor que o igual a 115 °C.

#### Propiedades de los polímeros

35 Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención incluyen copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, copolímeros de etileno/propileno y terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Son polímeros especialmente preferidos interpolímeros de propileno/etileno o propileno/etileno/dieno que contienen 65 por ciento o más, preferiblemente 85 por ciento o más de propileno polimerizado y segmentos de propileno sustancialmente isotácticos.

40 Los copolímeros de alto contenido en etileno formados por el presente procedimiento tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente en el intervalo de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,92 g/cm<sup>3</sup>. Deseablemente, tienen adicionalmente un índice de fusión ( $I_2$ ) determinado según ASTM D-1238, Condición E, de 1 a 100 dg/min, preferiblemente de 2 a 10 dg/min. Los copolímeros de propileno/etileno preparados según el presente procedimiento tienen deseablemente un  $\Delta H_f$  (J/g) de 25 a 55, preferiblemente de 29-52. De manera sumamente deseable, los polímeros preparados según la presente invención son copolímeros de propileno/etileno que contienen 85 a 95 por ciento, preferiblemente 87 a 93 por ciento de propileno polimerizado, una densidad de 0,860 a 0,885, y una velocidad de flujo en fusión (VFF) determinada según ASTM D-1238, Condición L, de 10 a 500, preferiblemente de 10 a 100. Por regla general, los polímeros producidos por el procedimiento de la invención tienen una distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$  o PDI) de 2,0 a 15,0, preferiblemente de 2,0 a 10,0.

50 "Polidispersidad ancha", "distribución de pesos moleculares ancha", "MWD ancha" y términos similares significan un PDI mayor que o igual a 3,0, preferiblemente de 3,0 a 8,0. Los polímeros para uso en aplicaciones de fibra y revestimiento por extrusión tienen típicamente una polidispersidad relativamente ancha. Los catalizadores que comprenden un complejo según la fórmula 1a están especialmente adaptados para preparar tales interpolímeros de propileno/etileno que tienen una distribución de pesos moleculares ancha para este uso final.

55 "Polidispersidad estrecha", "distribución de pesos moleculares estrecha", "MWD estrecha" y términos similares significan un PDI menor que 3,0, preferiblemente de 2,0 a 2,7. Los polímeros para uso en aplicaciones adhesivas tienen preferentemente una polidispersidad más estrecha. Los catalizadores que comprenden un complejo según la fórmula 1b están especialmente adaptados para preparar tales interpolímeros de propileno/etileno de distribución de

pesos moleculares estrecha para este uso final.

Una técnica adecuada para determinar la distribución de pesos moleculares de los polímeros es la cromatografía de permeación sobre gel (GPC) usando una unidad cromatográfica de alta temperatura PL-GPC-220 de Polymer Laboratories equipada con cuatro columnas de lecho mixto lineales (Polymer Laboratories (tamaño de partícula 20  $\mu\text{m}$ )). La temperatura del horno se fija en 160°C, con la zona caliente del automuestreador a 160°C y la zona cálida a 145°C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El caudal es 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de inyección es 100 microlitros. Se preparan disoluciones de aproximadamente 0,2 por ciento de las muestras para inyección disolviendo la muestra en 1,2,4-triclorobenceno purgado con nitrógeno que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160 °C con agitación suave.

El peso molecular se determina usando diez patrones de poliestireno de distribuciones de pesos moleculares estrechas (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1, que van de 580 a 7.500.000 g/mol) conjuntamente con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polipropileno equivalentes se determinan usando coeficientes de Mark-Houwink apropiados para polipropileno (*J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3763-3782 (1984)) y poliestireno (*Macromolecules*, 4, 507 (1971)) en la ecuación de Mark-Houwink:  $\{N\} = KMa$ ,

donde  $K_{pp} = 1,90 \times 10^{-4}$ ,  $a_{pp} = 0,725$  y  $K_{pe} = 1,26 \times 10^{-4}$ ,  $a_{pe} = 0,702$ .

Una técnica adecuada para medir las propiedades térmicas de los polímeros es por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Los principios generales de las medidas por DSC y las aplicaciones de la DSC para estudiar polímeros cristalinos se describen en textos estándar, tales como E. A. Turi, ed., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, (1981). Una técnica adecuada para realizar análisis DSC es usando el dispositivo DSC modelo Q1000 de TA Instruments, Inc. Para calibrar el instrumento, primero se obtiene una línea de base ejecutando la DSC de -90°C a 290°C sin ninguna muestra en el cazo de aluminio para DSC. Después se analizan 7 gramos de una muestra de indio reciente calentando la muestra hasta 180°C, enfriando la muestra hasta 140°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, seguido de mantener la muestra isotérmicamente a 140°C durante 1 minuto, seguido de calentar la muestra de 140°C a 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio se determinan y se comprueba que estén dentro de 0,5°C de 156,6°C para el comienzo de la fusión y dentro de 0,5 J/g de 28,71 J/g para el calor de fusión. Después, se analiza agua desionizada enfriando una pequeña gota de muestra reciente en el cazo para DSC desde 25°C hasta -30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. La muestra es retenida a -30°C durante 2 minutos y calentada hasta 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El comienzo de la fusión se determina y se comprueba que esté dentro de 0,5°C de 0°C.

Las muestras se preparan prensando el polímero hasta una fina película a una temperatura de 190°C. Se pesan aproximadamente 5 a 8 mg de muestra de película y se colocan en el cazo de DSC. La tapa se ajusta sobre el cazo para asegurar una atmósfera cerrada. El cazo con la muestra se coloca en la celda DSC y entonces se calienta a una velocidad de aproximadamente 100°C/min hasta una temperatura de aproximadamente 30°C por encima de la temperatura de fusión. La muestra se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos, después se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta -40°C, y se mantiene a esa temperatura durante 3 minutos. Después, la muestra se calienta de nuevo a una velocidad de 10°C/min hasta que la fusión es completa. Las curvas de entalpía resultantes se analizan en cuanto a temperatura de fusión pico, temperaturas de cristalización de comienzo y pico, calor de fusión y calor de cristalización.

Los presentes interpolímeros de propileno con etileno y opcionalmente  $\alpha$ -olefinas  $C_{4-20}$  tienen un punto de fusión relativamente ancho, como evidencia la curva de calentamiento DSC. Se cree que esto puede ser debido a la distribución única de secuencias poliméricas de etileno dentro de las cadenas del polímero. Como consecuencia del hecho anterior, los datos del punto de fusión,  $T_m$ , no se reportan generalmente en la presente memoria ni se utilizan en la descripción de las propiedades del polímero. La cristalinidad se determina en base a medidas de  $\Delta H_f$ , siendo el tanto por ciento de cristalinidad determinado por la fórmula:  $\Delta H_f / 165 \text{ (j/g)} \times 100$ . De manera general, se observa un pico de fusión relativamente estrecho para interpolímeros de propileno/etileno preparados usando un catalizador de metaloceno, mientras que los polímeros acordes con la presente invención poseen una curva de punto de fusión relativamente ancha. Se ha encontrado que los polímeros que tienen un punto de fusión ensanchado son sumamente útiles en aplicaciones que requieren una combinación de elasticidad y rendimiento a alta temperatura, tales como fibras elastoméricas o adhesivos, por ejemplo.

Una característica en la curva DSC de polímeros de propileno/etileno que poseen un punto de fusión relativamente ancho es que la  $T_{me}$ , la temperatura a la que termina la fusión, sigue siendo esencialmente la misma, y la  $T_{max}$ , la temperatura de fusión pico, disminuye según aumenta la cantidad de etileno en el copolímero. Un rasgo adicional de tales polímeros es que la asimetría de la curva TREF es generalmente mayor que -1,60, más preferiblemente mayor que -1,00.

La determinación de la distribución de longitudes de las secuencias cristalizables en un copolímero se puede medir por la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF), como describen L. Wild et al., *Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed.*, 20, 441, (1982), Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25 (1990), y en otras partes. Una versión de esta técnica, fraccionamiento analítico por

elución con aumento de la temperatura (ATREF), no se ocupa del aislamiento real de fracciones, sino que determina de manera más precisa la distribución de pesos de las fracciones, y es especialmente adecuada para el uso con tamaños de muestra pequeños.

5 Aunque la TREF y la ATREF fueron aplicadas originalmente al análisis de copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas superiores, también se pueden adaptar para el análisis de copolímeros de propileno con etileno (o  $\alpha$ -olefinas superiores). El análisis de copolímeros de propileno puede requerir el uso de temperaturas más altas para la disolución y cristalización de polipropileno isotáctico, puro, pero la mayor parte de los productos de copolimerización de interés eluyen a temperaturas similares a las observadas para copolímeros de etileno. La siguiente tabla resume las condiciones usadas para el análisis de copolímeros de propileno/etileno.

Parámetro	Explicación
Tipo y tamaño de columna	Acero inoxidable con 1,5 cm <sup>3</sup> de volumen intersticial
Detector de masa	Detector de infrarrojo de haz simple a 2920 cm <sup>-1</sup>
Temperatura de inyección	150°C
Dispositivo de control de la temperatura	Horno de GC
Disolvente	1,2,4-triclorobenceno
Concentración	0,1 a 0,3 por ciento (%) (peso/peso)
Velocidad de enfriamiento 1	140°C a 120°C a -6,0°C/min
Velocidad de enfriamiento 2	120°C a 44,5°C a -0,1°C/min
Velocidad de enfriamiento 3	44,5°C a 20°C a -0,3°C/min
Velocidad de calentamiento	20°C a 140°C a 1,8°C/min
Velocidad de adquisición de datos	12/min

10 Los datos obtenidos a partir del análisis TREF o ATREF se expresan como una representación gráfica normalizada de fracción de peso del polímero en función de la temperatura de elución. El mecanismo de separación es análogo al de copolímeros de etileno, por lo que el contenido molar del componente cristizable (etileno) es el principal factor que determina la temperatura de elución. En el caso de copolímeros de propileno, el contenido molar de unidades de propileno isotáctico determina principalmente la temperatura de elución.

15 La curva TREF o ATREF de un copolímero de propileno/etileno homogéneo catalizado por metaloceno se caracteriza por un efecto de cola gradual a temperaturas de elución más bajas, comparado con la agudeza o pendiente de la curva a temperaturas de elución más altas. Un término estadístico que refleja este tipo de sesgo es la asimetría. El índice de asimetría,  $S_{ix}$ , determinado por la siguiente fórmula, se puede emplear como medida de esta asimetría.

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

20 El valor  $T_{max}$  se define como la temperatura de la fracción de peso más grande que eluye entre 50 y 90°C en la curva TREF.  $T_i$  y  $w_i$  son la temperatura de elución y la fracción de peso respectivamente de una fracción  $i$ -ésima arbitraria en la distribución TREF. Las distribuciones se normalizan (la suma de las  $w_i$  es igual al 100 por ciento) con respecto al área total de la curva que eluye por encima de 30°C. Por tanto, el índice refleja sólo las propiedades del polímero cristalizado, y cualquier influencia debida a polímero no cristalizado (polímero aún en disolución a o por debajo de 30°C) es omitida del cálculo.

Los polímeros acordes con la invención que tienen un punto de fusión relativamente ancho en la curva DSC se caracterizan deseablemente por un índice de asimetría mayor que -1,6, más preferiblemente mayor que -1,2.

30 La tacticidad del polímero, el contenido de propileno, los regio-errores y otras propiedades se determinan por técnicas NMR estándar. Las tacticidades (mm) o (rr) se calculan en base a meso- o regio-triadas, y se pueden expresar como relaciones menores que 1 o como tantos por ciento. La isotacticidad del propileno al nivel de triada



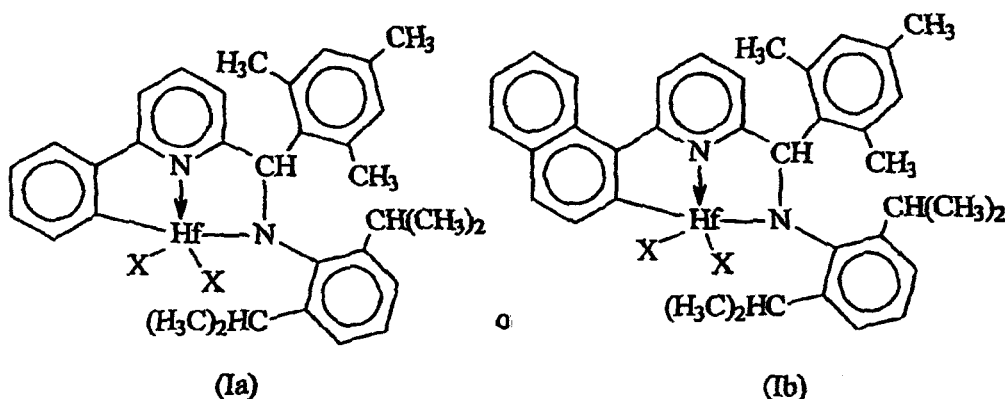
(mm) se determina a partir de las integrales de la triada mm (22,70-21,28 ppm), la triada mr (21,28-20,67 ppm) y la triada rr (20,67-19,74). La isotacticidad mm se determina dividiendo la intensidad de la triada mm por la suma de las triadas mm, mr y rr. Para interpolímeros que contienen etileno, la región mr se corrige restando la integral del pico 37,5-39 ppm. Para copolímeros con otros monómeros que producen picos en las regiones de las triadas mm, mw y rr, las integrales para estas regiones se corrigen de manera similar restando la intensidad del pico interferente usando técnicas NMR estándar, una vez que los picos han sido identificados. Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante el análisis de una serie de copolímeros de diversos niveles de incorporación de monómero, mediante asignaciones de la bibliografía, mediante etiquetado isotópico, u otros medios que son conocidos en la técnica.

Los picos  $^{13}\text{C}$  NMR que corresponden a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm son el resultado de errores de inserción 2,1 de unidades de propileno en la cadena de polímero creciente. Estos picos son de intensidad aproximadamente igual, y representan de 0,01-7, preferiblemente 0,01 a 2 por ciento en moles de las inserciones de propileno en la cadena de homopolímero o copolímero. Los regio-errores se calculan como la mitad de la suma de los dos de los metilos que aparecen a 14,6 y 15,7 ppm, dividido por los metilos totales a 14-22 ppm. Debido a que los polímeros de la invención son capaces de conseguir bajos pesos moleculares a temperaturas de reactor reducidas, los regio-errores que resultan de temperaturas de polimerización más altas son generalmente reducidos, y los polímeros poseen una combinación única de bajo peso molecular con alta cristalinidad y un punto de fusión ensanchado.

### Realizaciones específicas

Las siguientes realizaciones específicas de la invención y combinaciones de las mismas son especialmente deseables, y se delimitan en la presente memoria a fin de proporcionar una descripción detallada para las reivindicaciones adjuntas.

1. Un procedimiento de polimerización por adición en el que se copolimerizan propileno y etileno, o propileno, etileno y uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-octeno, 4-metil-1-penteno, etiliden-norborneno, 2,4-hexadieno y 1-buteno son copolimerizados a una temperatura de 100 a 130°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una presión parcial de hidrógeno de 25 a 500 kPa, caracterizado porque la composición catalítica comprende un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



en donde X es un grupo ligando aniónico; y

los enlaces covalentes se representan por líneas y las interacciones de coordinación se representan por flechas,

y un co-catalizador, y en donde el procedimiento es un procedimiento de polimerización en disolución.

2. El procedimiento según la realización 1, en el que X en cada caso es cloro, metilo, n-butilo, bencilo o tri(metil)sililmetilo.

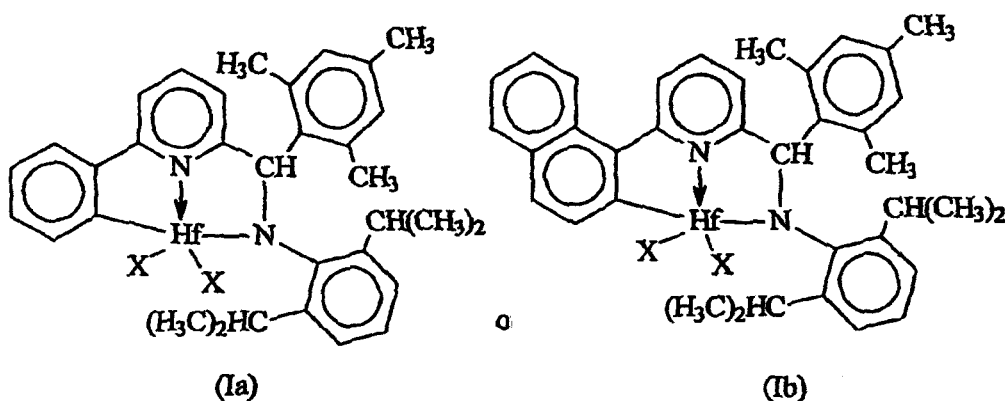
3. Un procedimiento en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 130°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de  $\text{H}_2$ /h) de 5000 a 50.000 en presencia de un catalizador que comprende un metal del Grupo 4 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 150.000, un Mw/Mn de 2,0 a 10, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 5 a 15 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 90, y un valor B de 1,03 a 1,09.

4. Un procedimiento según la realización 3, en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 130°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de  $\text{H}_2$ /h) de 5000 a 50.000 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 150.000, un Mw/Mn de 2,0 a 10, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 5 a 15 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 90, un  $\Delta H_f$  de 25 a 55 j/g; y un valor B de 1,03 a 1,09.

5. Un procedimiento según la realización 3, en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 105°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de H<sub>2</sub>/h) de 5000 a 50.000 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 100.000, un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, y un valor B de 1,03 a 1,09.

6. Un procedimiento según la realización 3, en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 105°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de H<sub>2</sub>/h) de 5000 a 50.000 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 100.000, un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, un ΔH<sub>f</sub> de 25 a 55 j/g; y un valor B de 1,04 a 1,09.

7. Un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 150.000, un Mw/Mn de 2,0 a 10, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 5 a 15 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 90, y un valor B de 1,03 a 1,09, en donde el copolímero se prepara usando un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



en donde X es un grupo ligando aniónico; y

los enlaces covalentes se representan por líneas y las interacciones de coordinación se representan por flechas.

8. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la realización 7, que tiene un ΔH<sub>f</sub> de 25 a 55 j/g.

9. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la realización 7, que tiene un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, y un valor B de 1,04 a 1,09.

10. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la realización 7, que tiene un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, un ΔH<sub>f</sub> de 25 a 55 j/g; y un valor B de 1,04 a 1,09.

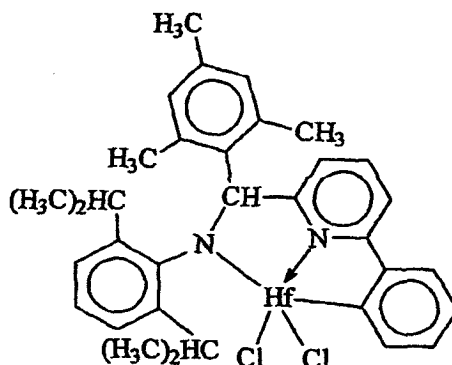
11. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la realización 7, que tiene un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento; una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93; y un ΔH<sub>f</sub> de 25 a 55 j/g.

12. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la realización 7, que tiene un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento; una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93; un ΔH<sub>f</sub> de 29 a 52 j/g; y un valor B de 1,04 a 1,09.

### Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, que no deben ser considerados como limitantes de la presente invención. El experto en la técnica apreciará que la invención descrita en la presente memoria puede ser practicada en ausencia de cualquier componente que no haya sido descrito específicamente. El término "durante una noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, "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<sub>6-9</sub> disponible bajo la designación comercial Isopar E<sup>®</sup>, de Exxon Mobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto en la presente memoria no sea conforme 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 cribado se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados fueron de calidad HPLC y se secaron antes de su uso.

**Ejemplo 1 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(fenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanoaminato(2-),N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>] dicloruro de hafnio**



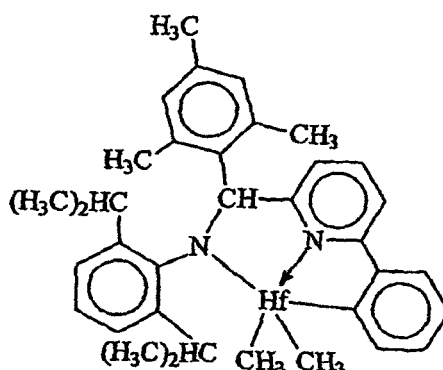
5 **a) 2-Formil-6-bromopiridina** Este compuesto se sintetiza sustancialmente según procedimientos de la bibliografía (*Tetrahedron Letters*, 2001, 42, 4841).

10 **b) 6-Bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)iminopiridina** Un matraz de fondo redondo de 3 cuellos, de 500 ml, seco, se carga con una disolución de 2-formil-6-bromopiridina (72,1 g, 383 mmol) y 2,6-diisopropilanilina (72,5 g, 383 mmol) en 500 ml de tolueno anhidro que contiene tamices moleculares de 0,3 nm (6 g) y 80 mg de ácido p-toluenosulfónico. El reactor está equipado con un condensador, un agitador mecánico en cabeza y una cavidad de termopar. La mezcla se calienta hasta 70 °C bajo N<sub>2</sub> durante 12 h. Después de la filtración y retirada de los volátiles a presión reducida, se aísla un aceite marrón. El rendimiento es 109 g, 81,9 por ciento.

15 **c) 6-(fenil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina** Se disuelven ácido fenilborónico (316 mmol) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (792 mmol) en 200 ml de H<sub>2</sub>O/etanol 1:1 desgasificados. Esta disolución se añade a una disolución en tolueno (500 ml) de 6-bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)iminopiridina (109 g, 316 mmol). Dentro de una caja seca, se disuelve 1 g (0,86 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) en 50 ml de tolueno desgasificado. La disolución se retira de la caja seca y se carga en el reactor purgado con N<sub>2</sub>. La disolución bifásica se agita vigorosamente y se calienta hasta 70 °C durante 4-12 h. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la fase orgánica se separa, la capa acuosa se lava con tolueno (3 x 75 ml), y los extractos orgánicos combinados se lavan con H<sub>2</sub>O (3 x 200 ml) y se secan sobre MgSO<sub>4</sub>. Después de retirar los volátiles a presión reducida, el aceite amarillo claro resultante se purifica por medio de recristalización desde metanol para dar un sólido amarillo. El rendimiento es 109 g, 87,2 por ciento; p.f. 142-144 °C.

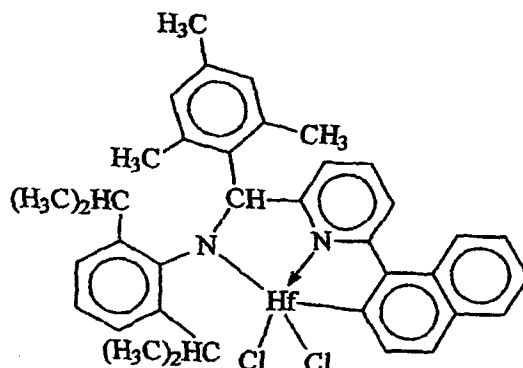
25 **d) N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(1-fenil)-piridinametanamina** La imina, 6-(fenil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]-piridina (1,0 g, 2,9 mmol) se agita magnéticamente como una suspensión en 60-70 ml de éter seco en una atmósfera de nitrógeno a -40 °C. Una disolución en éter de mesitil-litio (0,55 g, 4,3 mmol en 25 ml de éter seco) se añade lentamente usando una jeringuilla a lo largo de un periodo de 4-5 minutos. Después de completarse la adición, la mezcla se calienta hasta 0 °C y se continúa hasta que el análisis por cromatografía en capa fina indica que se ha producido una conclusión sustancial. La reacción se inactiva mediante la adición lenta de NH<sub>4</sub>Cl acuoso 1N (10 ml). La mezcla se diluye con más éter, después se lava 2 veces con salmuera, después se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y se despoja del disolvente a presión reducida. El producto bruto obtenido es un aceite amarillo (1,18 g; 88 por ciento) y se usa sin purificación adicional.

30 **e) [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(fenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanoaminato(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>] dicloruro de hafnio** Una jarra de vidrio se carga con 1,77 mmol del ligando de la etapa a) anterior disuelto en 30 ml de hexano. A esta disolución se le añaden 1,77 mmol de *n*-BuLi (disolución 2,5 M en hexanos) mediante jeringuilla. Esta disolución se agita durante 0,5 horas, se retira el hexano, se añade tolueno, y después se añaden 1,77 mmol de HfCl<sub>4</sub> sólido. La jarra se tapa con un condensador de reflujo enfriado por aire y la mezcla se calienta a reflujo durante aproximadamente 1 hora. El producto no fue aislado.

**Ejemplo 2 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(fenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanoaminato(2-),N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>] dimetil-hafnio**

5 La mezcla de reacción del Ejemplo 1, etapa e) se enfría y se añaden mediante una jeringuilla 5,31 mmol de MeMgBr (3 equivalentes, disolución 3,0 M en éter dietílico), y la mezcla resultante se agita durante una noche a temperatura ambiente. El disolvente (tolueno, hexanos y éter dietílico) se retira de la mezcla de reacción a presión reducida. Se  
 10 añade tolueno (30 ml) al residuo y la mezcla se filtra, y el residuo se lava con tolueno adicional (30 ml). El disolvente se retira a presión reducida de la mezcla y se añade hexano, después se retira a vacío. Se añade de nuevo hexano, la suspensión resultante se filtra y el producto se lava con pentano para dar el producto deseado como un polvo  
 amarillo pálido. El rendimiento es 45 por ciento.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  8,4 (d, 1H), 7,4-7,6 (multipletes, 2H), 6,8-7,4 (multipletes, 6H), 6,6 (multipletes, 3H), 6,4 (d, 1H), 3,8 (septete, 1H), 3,3 (septete, 1H), 2,1 (s, 3H), 2,0 (s, 3H), 1,8 (s, 3H), 1,4 (d, 3H), 1,4 (d, 3H), 1,2 (d, 3H), 1,0 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,4 (d, 3H).

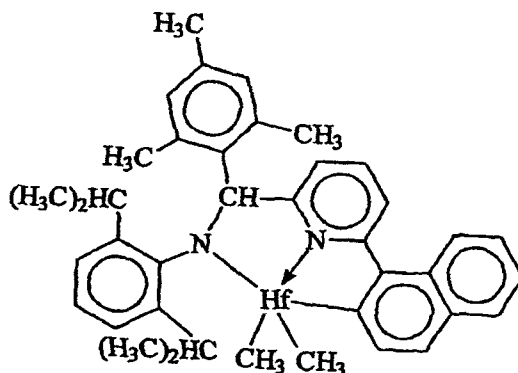
**Ejemplo 3 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(1-naftalenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanoaminato(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]dicloruro de hafnio**

20 **a) 6-Naftil-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina** Se disuelven ácido naftilborónico (54,5 g, 316 mmol) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (83,9 g, 792 mmol) en 200 ml de H<sub>2</sub>O/etanol 1:1 desgasificados. Esta disolución se añade a una disolución en tolueno (500 ml) de 6-bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)iminopiridina (Ej. 1, etapa b, 109 g, 316 mmol). Dentro de una caja seca, se disuelve 1 g (0,86 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) en 50 ml de tolueno desgasificado. La disolución se retira de la caja seca y se carga en el reactor purgado con N<sub>2</sub>. La disolución bifásica se agita vigorosamente y se calienta hasta 70 °C durante 4-12 h. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la fase orgánica se separa, la capa acuosa se lava con tolueno (3 x 75 ml), y los extractos orgánicos combinados se lavan con H<sub>2</sub>O (3 x 200 ml) y se secan sobre MgSO<sub>4</sub>. Después de retirar los volátiles a presión reducida, el aceite amarillo claro resultante se purifica por medio de recristalización desde metanol para dar un sólido amarillo. El rendimiento es 109 g, 87,2 por ciento; p.f. 142-144 °C.

30 **b) N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(1-naftalenil)-2-piridinametanamina** La imina, 6-naftil-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]-piridina (2,0 g, 5 mmol) se agita magnéticamente como una suspensión en 60-70 ml de éter seco en una atmósfera de nitrógeno a -40 °C. Una disolución en éter de mesitil-litio (1,28 g, 10 mmol en aproximadamente 25 ml de éter seco) se añade lentamente usando una jeringuilla a lo largo de un periodo de 4-5 minutos. La mezcla de reacción se agita durante una noche, después se inactiva mediante la adición lenta, cuidadosa, de NH<sub>4</sub>Cl acuoso 1N (10 ml). La mezcla se diluye con más éter, se lava 2 veces con salmuera, después se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y se despoja del disolvente a presión reducida. El producto bruto obtenido es un aceite marrón (2,44 g; 95 por ciento) y se usa sin purificación adicional.

c) **[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(1-naftalenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanoaminato(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]dicloruro de hafnio** Una jarra de vidrio se carga con 4,76 mmol del ligando de la etapa b) anterior disuelto en 30 ml de hexano. A esta disolución se le añaden 4,76 mmol de *n*-BuLi (disolución 2,5 M en hexanos) mediante una jeringuilla. Esta disolución se agita durante 0,5 horas. Se retira el tolueno, se añade hexano y el sólido marrón resultante se lava con hexano. El sólido marrón resultante se redissuelve en tolueno y se añaden 3,2 mmol de HfCl<sub>4</sub> sólido. La jarra se tapa con un condensador de reflujo enfriado por aire y la mezcla se calienta a reflujo durante aproximadamente 1 hora.

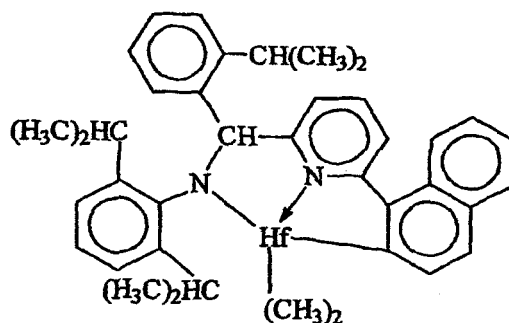
**Ejemplo 4 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,4,6-trimetilfenil]-6-(1-naftalenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanamino(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]dimetil-hafnio**



A la mezcla de reacción enfriada del Ejemplo 3, etapa c), se le añaden mediante una jeringuilla 11,2 mmol de MeMgBr (3,5 equivalentes, disolución 3,0 M en éter dietílico), y la mezcla resultante se agita durante una noche a temperatura ambiente. El disolvente (tolueno, hexanos y éter dietílico) se retira de la mezcla de reacción a presión reducida. Se añade tolueno (30 ml) al residuo y la mezcla se filtra, y el residuo se lava con tolueno adicional (30 ml). El disolvente se retira a presión reducida de la disolución de tolueno combinada y se añade hexano, después se retira a presión reducida. Se añade de nuevo hexano y la suspensión resultante se filtra. El material sólido resultante se disuelve en benceno, se vuelve a filtrar, se seca a presión reducida y se lava con pentano para dar el producto deseado como un polvo amarillo brillante. El rendimiento es 56 por ciento.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  8,6 (d, 1H), 8,25 (d, 1H), 7,8 (d, 1H), 7,7 (m, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,3 (m, 2H), 7,2 (multipletes, 2H), 7,1 (m, 1H), 6,8 (t, 1H), 6,5-6,7 (multipletes, 3H), 6,4 (d, 1H), 3,8 (septete, 1H), 3,4 (septete, 1H), 2,1 (s, 3H), 2,0 (s, 3H), 1,8 (s, 3H), 1,4 (d, 3H), 1,3 (d, 3H), 1,2 (d, 3H), 1,1 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,4 (d, 3H).

**Ejemplo Comparativo A [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2-(2-propil)fenil]-6-(1-naftalenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanamino(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]dimetil-hafnio**



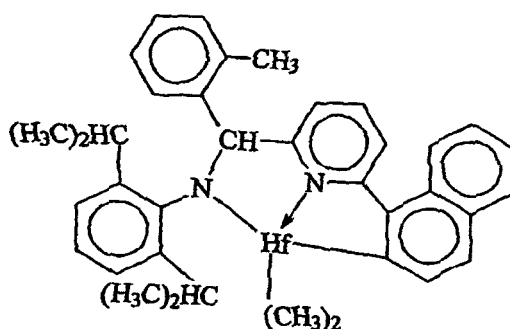
a) **2-[N-(2,6-diisopropilfenilamino)-*o*-isopropilfenilmetil]-6-(1-naftil)-piridina**. La imina, 6-(1-naftil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina del Ej. 1, etapa c) (2,20 g, 5,6 mmol) se agita magnéticamente como una suspensión en 60-70 ml de éter seco en una atmósfera de nitrógeno. Una disolución en éter de 2-isopropilfenil-litio (1,21 g, 9,67 mmol en 25 ml de éter seco) se añade lentamente usando una jeringuilla a lo largo de un periodo de 4-5 minutos. Después de completarse la adición, se retira una pequeña muestra, se inactiva con NH<sub>4</sub>Cl y la capa orgánica se analiza por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) para comprobar el consumo completo del material de partida. El resto de la reacción se inactiva mediante la adición lenta, cuidadosa, de NH<sub>4</sub>Cl acuoso 1N (10 ml). La mezcla se diluye con más éter, después se lava dos veces con salmuera, después se seca (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se filtra y se despoja del disolvente a presión reducida. El producto bruto obtenido como un aceite rojo espeso (2,92 g; rendimiento teórico = 2,87 g) se usa sin purificación adicional.

b) **Dicloruro de 2-[N-(2,6-diisopropilfenilamido)-*o*-isopropilfenil-metil]-6-(2- $\eta$ -1-naftil)-piridilhafnio(IV)** Una jarra

de vidrio se carga con 8,89 mmol del ligando de la etapa a) disuelto en 30 ml de tolueno. A esta disolución se le añaden 8,98 mmol de *n*-BuLi (disolución 2,5 M en hexanos) mediante una jeringuilla. Esta disolución se agita durante 0,5 horas, después se añaden 8,89 mmol de HfCl<sub>4</sub> sólido. La jarra se tapa con un condensador de reflujo enfriado por aire y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora.

- 5 **c) 2-[N-(2,6-diisopropilfenilamido)-o-isopropilfenil-metil]-6-(2-η-1-naftil)-piridilhafnio(IV) dimetilo** Después de enfriar la mezcla de reacción de la etapa b), se añaden mediante jeringuilla 31,1 mmol de MeMgBr (3,5 equivalentes, disolución 3,0 M en éter dietílico), y la mezcla resultante se agita durante una noche a temperatura ambiente. El disolvente (tolueno, hexanos y éter dietílico) se retira de la mezcla de reacción usando un sistema de vacío unido a la caja seca. Se añade tolueno (30 ml) al residuo y la mezcla se filtra, y el residuo (sales de magnesio) se lava con tolueno adicional (30 ml). El disolvente se retira a vacío de la disolución de tolueno combinada y se añade hexano, después se retira a vacío. Se añade de nuevo hexano y la suspensión resultante se filtra, y el producto se lava con pentano para dar el producto deseado como un polvo amarillo.

**Ejemplo Comparativo B** [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(metil)fenil]-6-(1-naftalenil-κ-C<sup>2</sup>)-2-piridinametaminato(2-)-κN<sup>1</sup>,κN<sup>2</sup>]dimetil-hafnio



- 15 Las condiciones de reacción del Ejemplo Comparativo A se repiten sustancialmente, exceptuando que se hace reaccionar 2-[N-(2,6-diisopropilfenilamino)-o-metilfenilmetil]-6-(1-naftil)piridina (preparada por reacción de la imina, 6-(1-naftil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina con 2-metilfenil-litio en éter dietílico) con HfCl<sub>4</sub>.

#### Condiciones de polimerización en reactor discontinuo

- 20 Las polimerizaciones se realizan en un reactor autoclave discontinuo para disolución de acero inoxidable, de 1,8 L, forrado, agitado, controlado por ordenador. El fondo del reactor está dotado de una válvula de descarga en el fondo de orificio grande, que vacía el contenido del reactor en un recipiente de acero inoxidable de 6 L. El recipiente se purga a un tanque para purgas de 114 L, siendo tanto el recipiente como el tanque purgados con nitrógeno. Todos los productos químicos usados para la polimerización o constitución del catalizador son hechos circular a través de columnas de purificación, para retirar cualquier impureza. Se hacen pasar propileno y disolvente, alcanos mixtos (Isopar E<sup>TM</sup>, disponible en Exxon Mobil Chemicals Inc.) o tolueno, a través de 2 columnas, conteniendo la primera alúmina, y conteniendo la segunda un reaccionante purificador (Q5<sup>TM</sup>, disponible en Englehardt Corporation). Se hacen pasar gases nitrógeno e hidrógeno a través de una columna simple que contiene reaccionante Q5<sup>TM</sup>.

- 30 El autoclave se enfría a 25 °C antes de la carga. Se cargó con 667 g de alcanos mixtos, hidrógeno (usando un tanque de inyección de 50 ml calibrado y una presión diferencial en el tanque de inyección de 0,41 MPa), seguido de 286 g de propileno, usando una medidor de flujo de micro-movimiento. Después, el reactor se lleva a 90 °C antes de la adición de la composición catalítica.

- 35 El complejo metálico (catalizador) (1,0 μmol) se disuelve en 5 ml de tolueno. El complejo metálico y las disoluciones en hexano de activador y componente terciario se manejan en una caja de guantes inerte, se mezclan entre sí en un vial, se extraen con una jeringuilla y se transfieren por presión al tanque de inyección del catalizador. Esto es seguido de 3 aclarados con tolueno, de 5 ml cada uno. El co-catalizador usado es un borato de alquilamonio de cadena larga de estequiometría aproximadamente igual a tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio (MDB). El componente terciario usado es metilalumoxano modificado con tri(i-propil)aluminio (PMAO-IP<sup>TM</sup>, disponible en Akzo Nobel, Inc.) en una relación molar (complejo metálico:co-catalizador:componente terciario) de 1:1,2:30. El tanque de inyección se presuriza con N<sub>2</sub> a 0,6 MPa por encima de la presión del reactor, y el contenido se inyecta rápidamente en el reactor. Tanto el exotermo de reacción como la caída de presión se monitorizan durante todo el tiempo de ejecución de la reacción.

- 45 Después de 10 minutos de polimerización, se detiene el agitador, la presión del reactor se aumenta a 3,4 MPa con N<sub>2</sub>, y la válvula de descarga del fondo se abre para vaciar el contenido del reactor hacia el recipiente de recogida. El contenido se vierte en bandejas y se coloca en una campana de laboratorio, donde el disolvente se evapora durante una noche. Después, las bandejas se transfieren a un horno de vacío, donde se calientan a 145 °C a vacío para retirar cualquier disolvente remanente. Después de enfriar las bandejas a la temperatura ambiente, los polímeros se

cuantifican y analizan.

### Condiciones de polimerización continua en disolución

5 Las polimerizaciones continuas se llevan a cabo en un reactor autoclave controlado por ordenador equipado con un agitador interno. El disolvente de hexanos mixtos purificados, etileno (donde se use), hidrógeno y propileno se suministran a un reactor de 3,8 L equipado con una camisa para el control de temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de masa-flujo. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y la presión al reactor. La alimentación de propileno se mide mediante un medidor de masa-flujo, y el flujo es controlado por una bomba de diafragma de velocidad variable. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de lavado para el tubo de inyección del catalizador y el agitador del reactor. El disolvente remanente se combina con hidrógeno y se entrega al reactor. Se usa un controlador de masa-flujo para entregar hidrógeno al reactor según se necesite. La temperatura del disolvente/monómero es controlada mediante el uso de un intercambiador de calor antes de entrar en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de masa-flujo, y se combinan con el disolvente del catalizador de entrada rápida. Esta corriente entra en el fondo del reactor, pero en un orificio diferente del orificio usado para la corriente de monómero. El reactor se pone en marcha lleno de líquido a 3,45 MPa con agitación vigorosa. El flujo de proceso entra por el fondo y sale por la parte superior del reactor. Todos los tubos de salida del reactor tienen detectores de vapor y están aislados. El co-catalizador usado es MDB y el componente terciario usado es metilalumoxano (MAO-3ATM, disponible en Akzo Nobel, Inc.) en una relación molar (complejo metálico:co-catalizador:componente terciario) de 1:1,2:30. La polimerización se detiene con la adición de una pequeña cantidad de agua, y se pueden añadir otros aditivos y estabilizadores sin detener la agitación dentro del reactor. La corriente fluye a través de un mezclador estático y un intercambiador de calor a fin de calentar la mezcla disolvente/polímero. El disolvente y monómeros sin reaccionar son retirados continuamente de la corriente de salida, y el producto se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador. La hebra extruida se enfría en agua y se corta en gránulos.

25 Las siguientes condiciones experimentales se emplean en la producción de homopolímeros de polipropileno. La temperatura del reactor se fija en 100 °C, el disolvente se ajusta para proporcionar 16-18 por ciento de sólidos, y el propileno se regula para proporcionar 50 por ciento de conversión de propileno. La cantidad de hidrógeno se ajusta para preparar un producto que tiene una velocidad de flujo en fusión (VFF) determinada según ASTM D-1238, condición L (2,16 kg, 230 grados C) de 10, usando el catalizador comparativo B. Después de alcanzar condiciones de operación estables, el producto se recoge durante 3 horas.

30 Para copolimerizaciones de propileno/etileno continuas, la temperatura del reactor se aumenta hasta 105 °C y se añade hidrógeno adicional al reactor para aumentar la VFF a un nivel diana de una viscosidad especificada a 190 °C.

Los resultados se presentan en las Tablas 1-5.

35 Tabla 1 Resultados de la homopolimerización de propileno en reactor discontinuo (fuera del alcance de la presente invención)

Ejecución	Cat.	$\Delta T$ °C	$\Delta$ Presión kPa	Rendimiento g	Eficacia kg poli/g Hf	Tc °C	Tm °C	Mw	Mw/Mn
A	A	2,8	253	52,4	294	105,5	153,2	229.000	2,22
1	Ej. 2	5,97	384	60,6	340	104,9	150,9	85.300	2,14
2	Ej. 4	0,68	145	17,8	100	107,4	157,3	68.200	2,26

Tabla 2 Condiciones de polimerización de propileno continua (fuera del alcance de la presente invención)

Ejecución	Cat.	Temp. °C	Prod. kg/h	Flujo de disolv. kg/h	Flujo de C3 kg/h	Flujo de H <sub>2</sub> sccm	Conv. %	Ef. kg/g de Hf
B	B	100	2,5	11,9	4,5	13,9	50,3	600
3	Ej. 2	100	2,3	11,9	4,5	14,0	50,5	546
4	Ej. 2	122	1,9	10,6	3,2	0,7	59,3	89

## ES 2 391 196 T3

Tabla 3 Propiedades del homopolímero de propileno continuo (fuera del alcance de la presente invención)

Ejecución	VFF (dg/min)	Densidad (kg/cm <sup>3</sup> )	Viscosidad (cpoise)	$\Delta H_f$ (J/g)	Crist. (%)	Mw	Mn	PDI
B	9,4	0,9027	-	99,5	60,3	214.000	59.900	3,6
3	180,0	-	-	98,8	59,9	107.000	13.000	8,2
4	-	0,8985	3.111	-	-	-	-	-

Tabla 4 Condiciones de copolimerización continua de propileno/etileno, 105 °C

Ejecución	Cat.	Prod. kg/h	Flujo de disolv. kg/h	Flujo de C <sub>3</sub> kg/h	Flujo de C <sub>2</sub> kg/h	Flujo de H <sub>2</sub> sccm	Conv. %	Eficacia kg/g de Hf
C	A	2,0	10,5	3,2	0,14	57,2	61,4	243
D	A	2,1	"	"	0,18	77,7	59,1	290
E	A	"	"	"	0,23	117,6	60,9	275
F	A	"	"	"	0,18	88,4	60,2	277
G	A	2,2	"	"	0,27	143,6	60,8	313
5	Ej. 2	2,1	10,6	"	0,18	32,1	60,8	254
6	Ej. 2	"	"	"	"	58,7	60,1	255
7	Ej. 4	"	10,4	"	0,23	21,5	60,5	220

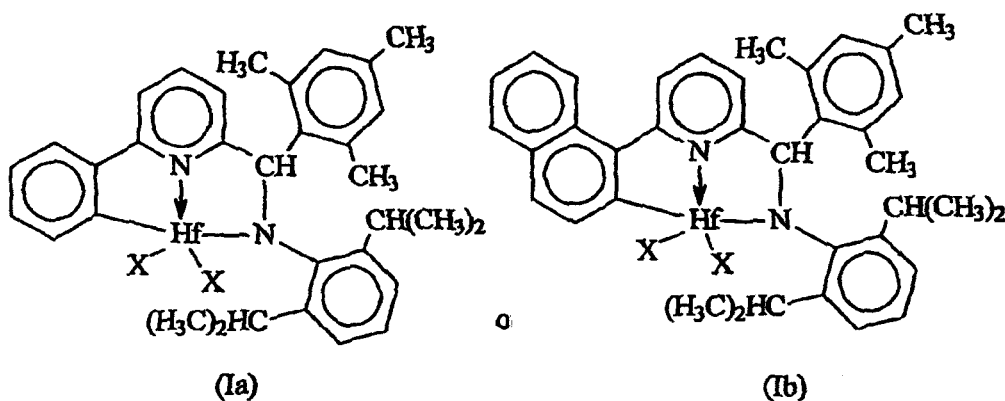


Tabla 5 Propiedades del copolímero de propileno/etileno continuo

Ejecución	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidad (190 °C, cP)	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Mw/Mn	Tg (°C)	Tc, pico (°C)	ΔHc (J/g)	ΔHf (J/g)	Crist. (tanto por ciento)	C2 (tanto por ciento)*	B
C	0,8869	72650	-	-	-	-	-	-	-	-	7,6	1,07
D	0,8756	64030	82,7	37,7	2,2	-24,3	56,2	32,0	48,1	29,2	8,0	1,09
E	0,8770	15900	55,6	24,3	2,3	-24,9	57,4	32,1	47,5	28,8	8,5	1,07
F	0,8649	71150	73,2	28,8	2,5	-28,0	51,1	21,1	37,3	22,6	10,5	1,09
G	0,8667	14700	54,0	23,6	2,3	-29,2	44,0	17,9	29,5	17,9	11,3	1,09
5	0,8770	65530	85,6	28,3	3,0	-22,7	58,7	36,3	51,6	31,3	7,5	1,09
6	0,8775	17340	57,3	17,4	3,3	-24,9	56,9	36,8	49,1	29,8	8,1	1,09
7	0,8751	70460	84,8	31,8	2,7	-24,8	58,0	35,0	50,5	30,6	8,5	1,09

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de polimerización por adición, en el que se copolimerizan propileno y etileno, o propileno, etileno y uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 1-octeno, 4-metil-1-penteno, etiliden-norborneno, 2,4-hexadieno y 1-buteno son copolimerizados a una temperatura de 100 a 130°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una presión parcial de hidrógeno de 25 a 500 kPa, caracterizado porque la composición catalítica comprende un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



en donde X es un grupo ligando aniónico; y

los enlaces covalentes se representan por líneas y las interacciones de coordinación se representan por flechas,

- 10 y un co-catalizador, y en donde el procedimiento es un procedimiento de polimerización en disolución.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que X en cada caso es cloro, metilo, n-butilo, bencilo o tri(metil)sililmetilo.

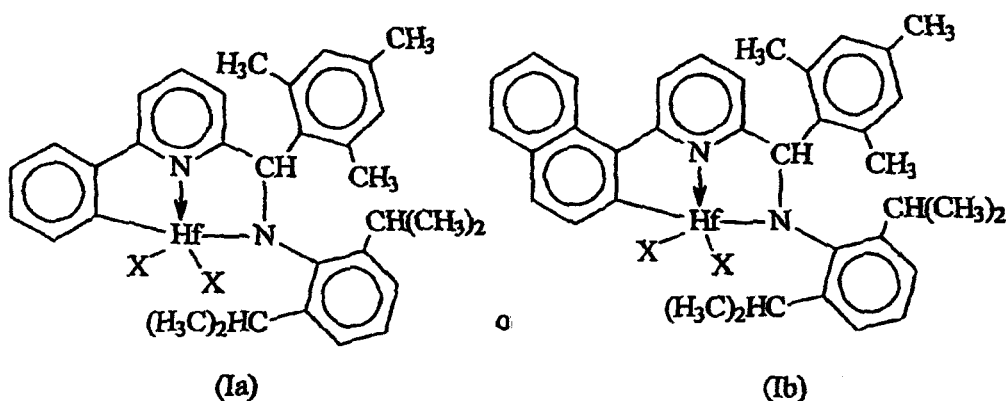
- 15 3. Un procedimiento en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 130°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de H<sub>2</sub>/h) de 5000 a 50.000 en presencia de un catalizador que comprende un metal del Grupo 4 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 150.000, un Mw/Mn de 2,0 a 10, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 5 a 15 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 90, y un valor B de 1,03 a 1,09.

- 20 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 130°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de H<sub>2</sub>/h) de 5000 a 50.000 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 150.000, un Mw/Mn de 2,0 a 10, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 5 a 15 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 90, un ΔH<sub>f</sub> de 25 a 55 j/g; y un valor B de 1,03 a 1,09.

- 25 5. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 105°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de H<sub>2</sub>/h) de 5000 a 50.000 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 100.000, un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, y un valor B de 1,03 a 1,09.

- 30 6. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se copolimerizan propileno y etileno a una temperatura de 100 a 105°C, una presión de 100 kPa a 10 MPa, y una relación de flujo propileno/hidrógeno (g de propileno/h:g de H<sub>2</sub>/h) de 5000 a 50.000 para preparar un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 100.000, un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, un ΔH<sub>f</sub> de 25 a 55 j/g; y un valor B de 1,04 a 1,09.

- 35 7. Un copolímero de propileno/etileno que tiene un Mw de 50.000 a 150.000, un Mw/Mn de 2,0 a 10, una densidad de 0,860 a 0,885, un contenido de etileno de 5 a 15 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 90, y un valor B de 1,03 a 1,09, en donde el copolímero se prepara usando un complejo metálico correspondiente a la fórmula:



en donde X es un grupo ligando aniónico; y

los enlaces covalentes se representan por líneas y las interacciones de coordinación se representan por flechas.

8. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene un  $\Delta H_f$  de 25 a 55 j/g.
- 5 9. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, y un valor B de 1,04 a 1,09.
- 10 10. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene un Mw/Mn de 2,0 a 3,0, un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento, una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93, un  $\Delta H_f$  de 25 a 55 j/g; y un valor B de 1,04 a 1,09.
11. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento; una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93; y un  $\Delta H_f$  de 25 a 55 j/g.
- 15 12. Un copolímero de propileno/etileno de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene un contenido de etileno de 7 a 12 por ciento; una isotacticidad (tanto por ciento de mm) de al menos 93; un  $\Delta H_f$  de 29 a 52 j/g; y un valor B de 1,04 a 1,09.