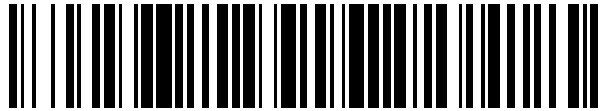


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 225**

51 Int. Cl.:

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07755919 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **18.02.2009 EP 2024400**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en disolución de alta eficacia**

30 Prioridad:

17.05.2006 US 801182 P

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

23.01.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KONZE, WAYDE, V.;
STEVENS, JAMES, C. y
VANDERLENDE, DANIEL, D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 394 225 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

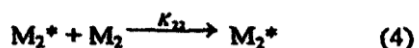
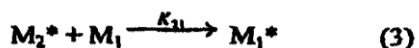
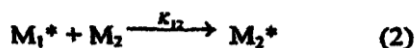
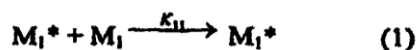
Procedimiento de polimerización en disolución de alta eficacia.

Antecedentes de la invención

5 Los procedimientos en disolución a temperaturas más altas para la polimerización de olefinas son sumamente deseables, debido al aumento del rendimiento, la disminución de la energía necesaria para la desvolatilización y la disminución de la contaminación que estas temperaturas más altas proporcionan. Aunque se puede operar con sistemas catalíticos Ziegler-Natta a altas temperaturas comercialmente, estos catalizadores sufren una pobre eficacia y una pobre incorporación de comonómero a temperaturas elevadas. Además, los polímeros producidos a partir de catalizadores Ziegler-Natta a temperaturas elevadas tienen distribuciones de pesos moleculares ensanchadas, lo que limita su idoneidad para el uso en muchas aplicaciones. Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales están compuestos típicamente de muchos tipos de especies catalíticas, que tienen cada una diferentes estados de oxidación del metal y diferentes entornos de coordinación con los ligandos. Se conocen ejemplos de tales sistemas heterogéneos, e incluyen haluros metálicos activados por un co-catalizador organometálico, tal como cloruro de titanio soportado en cloruro de magnesio, activado con co-catalizadores de organoaluminio y haluro de organoaluminio. Como estos sistemas contienen más que una especie catalítica, poseen sitios de polimerización con diferentes actividades y variables capacidades para incorporar el comonómero en una cadena del polímero. La consecuencia de tal química multi-sitios es un producto con un pobre control de la arquitectura de la cadena del polímero. Además, las diferencias en el sitio catalítico individual producen polímeros de alto peso molecular en algunos sitios y bajo peso molecular en otros, dando como resultado un polímero con una amplia distribución de pesos moleculares y una composición heterogénea. Debido a esta heterogeneidad, las propiedades mecánicas y otras propiedades de los polímeros pueden ser menores que las deseadas.

Más recientemente, se ha demostrado que composiciones catalíticas basadas en complejos metálicos bien definidos, especialmente complejos de metales de transición tales como catalizadores de geometría restringida (CGC, por sus siglas en inglés), metallocenos y post-metallocenos, dan productos que tienen mejor incorporación de comonómero y distribución de pesos moleculares estrecha. Sin embargo, estos catalizadores tienen a menudo una pobre estabilidad a alta temperatura, y sufren pobres eficacias a temperaturas de polimerización elevadas. Adicionalmente, el peso molecular de los polímeros formados a partir de estos catalizadores disminuye drásticamente a menudo al aumentar la temperatura, especialmente para polímeros que contienen cantidades significativas de comonómero (densidad más baja). Esto es, la capacidad de la mayoría de los catalizadores de polimerización de olefinas para incorporar α -olefinas superiores en un copolímero de etileno/ α -olefina disminuye al aumentar la temperatura de polimerización, debido al hecho de que la relación de reactividad, r_1 , está directamente relacionada con la temperatura de polimerización.

Las relaciones de reactividad de los catalizadores se pueden obtener por métodos conocidos, por ejemplo, la técnica descrita en "Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman y S. D. Ross, *J. Polymer Science*, 5, 259 (1950) o "Copolymerization", F. R. Mayo y C. Walling, *Chem. Rev.*, 46, 191 (1950). Un modelo de copolimerización ampliamente usado se basa en las siguientes ecuaciones:



donde M_i se refiere a una molécula de monómero que se designa arbitrariamente como "i" donde $i = 1, 2$; y M_2^* se refiere a una cadena de polímero creciente a la que el monómero i se ha unido más recientemente.

40 Los valores k_{ij} son las constantes de velocidad para las reacciones indicadas. Por ejemplo, en la copolimerización de etileno/propileno, k_{11} representa la velocidad a la cual una unidad de etileno se inserta en una cadena del polímero creciente en la que la unidad monomérica previamente insertada fue también etileno. Las relaciones de reactividad siguen como: $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$, en donde k_{11} , k_{12} , k_{22} y k_{21} son las constantes de velocidad para la adición de etileno (1) o propileno (2) a un sitio del catalizador donde el último monómero polimerizado es un etileno (k_{1x}) o propileno (k_{2x}).

Además, las composiciones catalíticas post-metalloceno conocidas emplean generalmente co-catalizadores de alumoxano en una cantidad para proporcionar relaciones molares basadas en complejo metálico de 500 a 1000 o superiores, o, alternativamente, usan co-catalizadores activadores catiónicos, tales como sales de amonio de aniones no coordinantes, principalmente, sales de tetraalquilamonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato. Estos activadores son caros, especialmente cuando son necesarias grandes cantidades para la activación del catalizador.

Además, tales composiciones catalíticas pueden dar como resultado residuos catalíticos o valores metálicos en el polímero más altos, lo cual resta propiedades al polímero, especialmente propiedades eléctricas tales como las propiedades dieléctricas, transparencia o color (la amarillez).

5 Por tanto, se busca un procedimiento de polimerización de olefinas en el que se puedan producir polímeros que contengan diversas cantidades de contenido de comonómero con alta eficacia catalítica y altas conversiones de monómero y buenas eficacias de reactor, sin que sufran un pobre peso molecular global. Además, en tal procedimiento se desean polímeros que tengan una baja distribución de pesos moleculares o polidispersidad ($M_w/M_n < 3,0$) pero relativamente alta I_{10}/I_2 . Idealmente, tal procedimiento se podría llevar a cabo a temperaturas elevadas y producir sin embargo polímeros que tuvieran alto peso molecular y relativamente alta incorporación de comonómero, indicada por una densidad reducida. Se conoce en la técnica que el peso molecular de los polímeros es controlado fácilmente mediante el uso de agentes de transferencia de cadenas tales como hidrógeno o compuestos organometálicos, tales como compuestos de trialkilaluminio o dialquilcinc. Por tanto, en la técnica se desea un procedimiento de polimerización de alta temperatura que sea capaz de obtener altos niveles de incorporación de comonómero y que produzca polímeros de alto peso molecular que tengan bajas distribuciones de pesos moleculares y altos valores de I_{10}/I_2 . Se desea además un procedimiento tal que incluya adicionalmente un agente de transferencia de cadenas que produzca polímeros de peso molecular más bajo y/o incorporación de ramificación de cadena larga.

20 El documento US 2005/0164872 describe complejos metálicos con ligandos bis-aromáticos de puente que catalizan, entre otros, la polimerización de etileno/olefina para preparar polímeros con alta incorporación de comonómero. Los complejos incluyen algunos que están dentro de la definición de los complejos de circonio usados en la presente invención. Se hace referencia a polimerización en disolución a temperaturas que exceden 130 °C, pero las polimerizaciones de etileno/olefina puestas como ejemplo se realizaron todas a 110 °C. También se hace referencia al uso de agentes de transferencia de cadenas, pero no se usa ninguno en las polimerizaciones de etileno/olefina puestas como ejemplo. Los activadores especificados para el uso con los catalizadores incluyen alumoxanos, y la relación metal:activador más preferida es 1:10 a 10:1, pero los alumoxanos se usan preferiblemente con un activador formador de iones. En las polimerizaciones de etileno/olefina puestas como ejemplo, el activador es tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N'-dimetilaniilinio, y se usa metilalumoxano modificado para alquilar los ligandos del catalizador.

30 En el documento US 2005/0215737 A1, se describe un procedimiento de polimerización de olefinas en disolución, continuo, para preparar interpolímeros de etileno-buteno y etileno-propileno a altas conversiones de etileno. De manera desventajosa, los polímeros resultantes fueron principalmente plastómeros que tenían pesos moleculares relativamente bajos. No se empleó ningún agente de transferencia de cadenas, indicando que el potencial inherente del catalizador para producir un polímero de alto peso molecular era relativamente bajo y que las eficacias catalíticas eran también bajas, especialmente a temperaturas de reacción más altas. Es bien sabido que una función de un agente de transferencia de cadenas es disminuir el peso molecular resultante del producto a un conjunto de condiciones de reacción dado. Por lo tanto, el peso molecular que produce un catalizador a un conjunto de condiciones de reacción experimentales dado en ausencia de un agente de transferencia de cadenas es generalmente el peso molecular más alto que el catalizador es capaz de producir, siendo todas las demás condiciones iguales.

40 Para la producción industrial de poliolefinas de alto peso molecular, especialmente en un procedimiento en disolución continuo, es especialmente deseable realizar la reacción de polimerización bajo condiciones de temperatura de reactor relativamente alta, con una alta conversión de los monómeros olefínicos a polímero y teniendo un alto contenido en sólidos, todo con alta eficacia del catalizador y alta incorporación de comonómero (si se utiliza comonómero) en presencia de un agente de transferencia de cadenas. Esta combinación de requerimientos de proceso restringe estrictamente la elección del complejo metálico que se puede emplear adecuadamente. Los complejos metálicos que son apropiados para el uso bajo condiciones menos exigentes pueden, de hecho, ser inaceptables para el uso bajo condiciones de procesamiento comerciales.

50 En la solicitud de patente internacional WO 99/45041, se describe otro procedimiento de polimerización de olefinas en disolución, continuo, que usa complejos de hafnoceno con puente con co-catalizadores aniónicos no coordinantes. Aunque los polímeros resultantes contenían cantidades significativas de comonómero, las eficacias catalíticas fueron relativamente bajas y los pesos moleculares del polímero, incluso en ausencia de agente de transferencia de cadenas, fueron menores que lo deseable.

55 En la solicitud de patente internacional WO 03/102042, se describe un procedimiento de polimerización de olefinas en disolución, de alta temperatura, que usa complejos de metales de transición con indenoindolilo para preparar poliolefinas a temperaturas mayores que aproximadamente 130 °C. En un ejemplo, la copolimerización de etileno y 1-hexeno se llevó a cabo a 180 °C, dando como resultado la formación de un polímero que tenía una pobre incorporación de comonómero (densidad = 0,937 g/cm³) a eficacias catalíticas relativamente bajas.

En el documento US-A-6.897.276, se describen ciertos catalizadores de polimerización altamente activos que comprende complejos de metales del Grupo 3-6 o Lantánidos, preferiblemente complejos de metales del Grupo 4,

de ligandos aromáticos divalentes con puente que contienen un grupo quelante básico de Lewis divalente. Los complejos metálicos se emplearon en combinación con co-catalizadores activadores en la polimerización de olefinas, que incluían mezclas de etileno y α -olefinas, incluyendo 1-octeno, para obtener polímeros que contenían altas tasas de incorporación de comonomero a temperaturas elevadas.

5 Los autores de la invención han descubierto ahora que se pueden emplear ciertos complejos metálicos en un procedimiento de polimerización en disolución para preparar interpolímeros que contienen etileno de peso molecular relativamente alto, que contienen cantidades relativamente grandes de comonomero incorporado en los mismos y altas conversiones de olefina si se observan ciertas condiciones de proceso. Por consiguiente, se proporciona ahora un procedimiento para la preparación de productos poliméricos olefínicos, especialmente poliolefinas de alto peso molecular, a eficacia catalítica muy alta. Además, los autores de la invención han descubierto que estas composiciones catalíticas conservan su alta actividad catalítica usando relaciones molares relativamente bajas de co-catalizadores de alumoxano convencionales. El uso de cantidades reducidas de co-catalizadores de alumoxano (reducidas hasta 90 por ciento o más, comparado con las cantidades empleadas en procedimientos convencionales) permite la preparación de productos poliméricos que tienen un contenido de metal reducido y por consiguiente una transparencia aumentada, propiedades dieléctricas mejoradas y otras propiedades físicas mejoradas. Además, el uso de cantidades reducidas de co-catalizadores de alumoxano da como resultado una reducción de los costes de producción del polímero. Se consiguen resultados especialmente deseables mediante el uso de ciertos co-catalizadores de alumoxano modificado con trialkilaluminio. Además, usando co-catalizadores de alumoxano en lugar de sales de aniones no coordinantes, tales como sales de tetraalkilamonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato, se pueden lograr polímeros que tienen propiedades eléctricas mejoradas, a saber, una disminución en el factor de disipación a 130 °C.

Compendio de la invención

Según la presente invención, se proporciona ahora un procedimiento para la polimerización de etileno y una o más α -olefinas C_{3-30} bajo condiciones de polimerización en disolución con una composición catalítica que comprende un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente que proporciona interpolímeros que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha y propiedades dieléctricas mejoradas.

Adicionalmente, según la invención es posible producir interpolímeros que poseen pesos moleculares relativamente altos (con índices de fusión correspondientemente bajos) y altos niveles de incorporación de comonomero (bajas densidades), que tienen una relación I_{10}/I_2 relativamente alta. Esta combinación única de propiedades del polímero es alcanzable mediante el uso de bajas relaciones molares (200 o menos, preferiblemente 100 o menos, más preferiblemente 80 o menos, en base al circonio) de un co-catalizador de alquilalumoxano o un co-catalizador de alumoxano modificado con trialkilaluminio. Los polímeros son capaces de ser preparados bajo condiciones de alta temperatura y alta conversión a eficacias catalíticas altas.

La presente invención es particularmente ventajosa para el uso bajo condiciones de polimerización en disolución continua, en donde una mezcla de reacción que comprende un complejo metálico, un co-catalizador activador de alumoxano, un agente de transferencia de cadenas, y al menos una α -olefina C_{2-20} es añadida a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en disolución, y el producto polimérico es retirado de manera continua o semicontinua del mismo. En una realización, la invención se usa para preparar copolímeros de etileno y al menos una α -olefina C_{3-20} , preferiblemente etileno y al menos una α -olefina C_{3-8} . En otra realización, esta invención se puede usar para preparar interpolímeros que comprenden etileno, un dieno C_{4-20} , especialmente etiliden-norborneno, y opcionalmente una o más α -olefinas C_{3-20} , especialmente propileno. Además, el procedimiento puede emplear el uso de composiciones catalíticas que comprenden más que un complejo o compuesto metálico y/o reactores múltiples.

La invención es particularmente adecuada para la producción de resinas que se usan en la capa aislante de alambres y cables eléctricos, particularmente en aplicaciones de medio y alto voltaje.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria harán referencia a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. También, cualesquiera referencias a un Grupo o Grupos serán al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos. A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son vigentes a la fecha de presentación de la presente memoria.

El término "que comprende" y derivados del mismo no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya se describa el mismo o no 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 otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier lectura 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.

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

- 15 El término “hidrocarbilo” se refiere a sustituyentes univalentes que contienen sólo átomos de hidrógeno y carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenoilo, alcadienilo, cicloalquenoilo, cicloalcadienilo, arilo, y alquinoilo. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo, así como los enlaces entre cualesquiera dos heteroátomos, puede ser un enlace covalente simple o múltiple o un enlace coordinante u otro enlace dativo. Por tanto, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocíclicoalquilo, heterocicloalquilo sustituido con arilo, heteroarilo, heteroarilo sustituido con alquilo, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbiliborilo, dihidrocarbilsfosfeno, dihidrocarbiliborilo, trihidrocarbilsililo, hidrocarbilitio, o hidrocarbilselenu está dentro del alcance del término heteroalquilo. Los ejemplos de grupos heteroalquilo específicos incluyen grupos cianometilo, benzoilmetilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

- 25 Como se emplea en la presente memoria, el término “aromático” se refiere a un sistema de anillos conjugado, cíclico, poliatómico, que contiene $(4\delta+2)$ electrones π , en donde δ es un número entero mayor que o igual a 1. El término “condensado”, como se usa en la presente memoria con respecto a un sistema de anillos que contiene dos o más anillos cíclicos, poliatómicos, significa que, con respecto al menos a dos anillos del mismo, al menos un par de átomos adyacentes está incluido en ambos anillos. El término “arilo” se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están condensados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los ejemplos de anillos aromáticos incluyen fenilo, naftilo, antracenoilo y bifenilo, entre otros.

- 30 “Arilo sustituido” se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono es reemplazado por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalos (por ejemplo, CF_3), hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que se condensan al (a los) anillo(s) aromático(s), se enlazan covalentemente, o se enlazan a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo enlazante común también puede ser un carbonilo como en la benzofenona, u oxígeno como en el éter difenílico, o nitrógeno como en la difenilamina.

- 40 Las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo procedimiento en disolución para preparar polímeros olefínicos usando una composición catalítica que comprende un complejo de un metal de transición a alta temperatura, alta eficacia catalítica y alta conversión de monómero, en donde los polímeros producidos son de peso molecular suficientemente alto para permitir sin embargo la presencia de cantidades significativas de un agente de transferencia de cadenas tal como hidrógeno para controlar el peso molecular de los polímeros. De manera sumamente deseable, los polímeros producidos son de alto peso molecular ($I_2 < 5,0$) y pueden ser de densidad variable (debido a cantidades variantes de incorporación de comonómero). Particularmente de interés es la posibilidad de producir interpolímeros de etileno de alto peso molecular, alto contenido en comonómero, bajo estas condiciones de alta temperatura y alta conversión, con eficacia catalítica muy alta. Estos polímeros tienen, de manera deseable, distribuciones de pesos moleculares estrechas ($M_w/M_n < 3,0$), y pueden dar altos niveles de ramificación de cadena larga, medida por la relación I_{10}/I_2 , teniendo preferiblemente una relación $I_{10}/I_2 \geq 10$. Tales polímeros se emplean adecuadamente donde se desea un rendimiento de extrusión mejorado, tal como en calidades de polímero para moldeo y extrusión, especialmente para aplicaciones de películas, espumas o alambres y cables.

- 55 El término “polímero”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto macromolecular preparado polimerizando uno o más monómeros. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término “interpolímero” se usa en la presente memoria de manera intercambiable con el término copolímero para hacer referencia a polímeros que incorporan en forma polimerizada al menos dos monómeros copolimerizables, o que incorporan ramificación de cadena larga como resultado de reacciones de terminación de cadenas/formación de olefinas *in situ*, y reincorporación de la olefina formada *in situ*. Por consiguiente, pueden resultar copolímeros de la polimerización de un único monómero, bajo las condiciones de operación correctas. El monómero menos prevalente en el copolímero o interpolímero resultante es denominado generalmente mediante el término “comonómero”. La longitud de cadena de las ramas de cadena larga resultantes referidas anteriormente es por consiguiente más larga que la longitud de carbonos que resulta de la polimerización

de cualquier comonómero añadido deliberadamente, y en particular, más larga que 6 carbonos. La presencia de ramificación de cadena larga también puede ser detectada por la sensibilidad al cizallamiento aumentada del polímero, como se describe en el documento EP-A-608.369, y en otras partes, o se determina mediante la Relación de Índice de Fusión (MIR, por sus siglas en inglés), una relación de viscosidades en fusión del polímero medidas bajo diferentes cargas, especialmente I_{21}/I_2 . Los polímeros preferidos según la invención tienen valores MIR de 30 a 80.

El procedimiento descrito en la presente memoria se puede emplear para preparar especialmente copolímeros de etileno con una o más olefinas C_{3-20} , y opcionalmente una o más diolefinas C_{4-20} , y, especialmente, copolímeros de etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/estireno, etileno/propileno/estireno, y etileno/1-octeno, así como copolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, por ejemplo, interpolímeros EPDM.

Las condiciones de polimerización se refieren generalmente a la temperatura, presión, contenido de monómero (incluyendo concentración de comonómero), concentración de catalizador, concentración de co-catalizador, conversión de monómero u otras condiciones que influyan en las propiedades del polímero resultante. Mediante la operación según las condiciones de polimerización prescritas de la invención se pueden preparar polímeros de alto peso molecular que tienen una incorporación de comonómero relativamente alta, con altas actividades catalíticas, baja utilización de co-catalizador y alta I_{10}/I_2 o MIR. En particular, son posibles actividades (basadas en el peso de polímero a peso de metal de transición) mayores que 0,5 g/ μ g, preferiblemente mayores que 0,55 g/ μ g, e incluso mayores que 0,6 g/ μ g.

El peso molecular medio ponderal (M_w) del polímero se mide por cromatografía de permeación sobre gel, de la cual se describe una técnica en el documento US-A-5.272.236. Alternativamente, se puede emplear como una indicación del peso molecular el índice de fusión, I_2 , I_{10} o I_{21} , medidos, por ejemplo, según ASTM D-1238. De manera general, el índice de fusión está relacionado inversamente con el peso molecular del polímero. Cuanto más alto es el peso molecular, más bajo es el índice de fusión, aunque la relación no es necesariamente lineal.

Una realización de esta invención implica un procedimiento que comprende poner en contacto etileno y una o más α -olefinas C_{3-20} en un procedimiento de polimerización en disolución. El presente procedimiento inventado es particularmente ventajoso para el uso bajo condiciones de polimerización en las que una mezcla de reacción que comprende complejo metálico, co-catalizador activador de alumoxano, etileno y al menos un comonómero de α -olefina C_{3-20} (o los componentes individuales del mismo) es añadida de manera continua o intermitente a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en disolución, opcionalmente en la presencia adicional de un agente de transferencia de cadenas, y el producto polimerizado es retirado de manera continua o semicontinua del mismo. Este procedimiento consiste en:

1) Polimerizar etileno y una o más α -olefinas y/o diolefinas C_{3-20} usando el complejo de circonio y de 10 a 200 moles por mol de circonio del alumoxano, bajo condiciones de polimerización en disolución, continua, en la presencia adicional de un agente de transferencia de cadenas a una temperatura de 180 a 250 °C, preferiblemente bajo condiciones de alta conversión de etileno (> 85 por ciento, preferiblemente >90 por ciento), lo que da como resultado un polímero con una densidad entre 0,885 y 0,950 g/cm³ y un bajo índice de fusión ($I_2 < 5,0$, preferiblemente < 2,0) con una distribución de pesos moleculares estrecha ($M_w/M_n < 3,0$, preferiblemente < 2,7, especialmente < 2,5) con una eficacia catalítica mayor que 0,5 g_{polímero}/μg_{metal}, y bajos residuos de catalizador y co-catalizador, produciendo preferiblemente un polímero que tiene un factor de disipación a 130 °C menor que 1 por ciento, preferiblemente menor que 0,5 por ciento e incluso más preferiblemente menor que 0,25 por ciento.

Se usa preferiblemente una cantidad suficiente del agente de transferencia de cadenas para que se produzca una disminución sustancial en el peso molecular (> 30 por ciento) en comparación con una polimerización comparativa sin el uso de agente de transferencia de cadenas. Cuando el agente de transferencia de cadenas es hidrógeno, se usa al menos 0,015 por ciento en moles (en base al etileno) y se usa un máximo de aproximadamente 2 por ciento en moles. Además, este procedimiento se puede usar para producir polímeros que contienen cantidades significativas de ramas de cadena larga, indicado porque el polímero tiene una relación $I_{10}/I_2 \geq 10$ para polímeros que tienen un $I_2 < 5$.

Los alumoxanos adecuados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO) así como alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con trihidrocarbilaraluminio, tri(hidrocarbilar)aluminio halogenado o tri(hidrocarbilar)boro halogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilar o hidrocarbilar halogenado. Tales co-catalizadores activadores se describen previamente en los documentos US-A- 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379, y en otras partes. Los compuestos de alumoxano modificado con ácido de Lewis preferidos son metalumoxano modificado con tri(i-butil)aluminio y metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio, que contienen de 10 a 30, preferiblemente de 15 a 25 por ciento en moles de contenido de i-butilo y 10 a 20, preferiblemente 12 a 18 por ciento en moles de contenido de n-octilo, respectivamente, estando dichos porcentajes molares basados en el contenido total de ligando alquílico. El activador de alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis se utiliza preferiblemente en relaciones molares co-catalizador:catalizador de 20-200, más preferiblemente de 20-150, y lo más preferiblemente de 20-80.

Debido a la capacidad de ser activado a niveles relativamente bajos de co-catalizadores de alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis a la vez que mantienen una alta eficacia catalítica, los presentes complejos de circonio consiguen niveles reducidos de subproductos del co-catalizador en el polímero resultante. Esto a su vez permite que los polímeros sean empleados en aplicaciones exigentes que han sido inadecuadas previamente para interpolímeros de etileno/ α -olefina, tal como aislamiento eléctrico de alambres y cables, particularmente para aplicaciones de medio y alto voltaje, que exigen excelentes propiedades eléctricas.

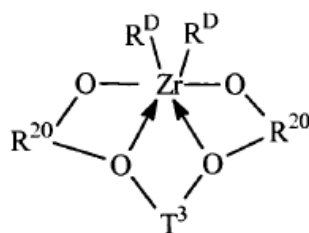
En la presente invención se emplean adecuadamente procedimientos de polimerización en reactores múltiples. Los ejemplos incluyen los sistemas tales como los descritos en el documento US-A-3.914.342, entre otros. Los reactores múltiples pueden ser operados en serie o en paralelo, con al menos una composición catalítica acorde con la presente invención empleada en al menos uno de los reactores. Uno o ambos reactores también pueden contener al menos dos catalizadores que tienen diferente capacidad de incorporación de comonomero y/o diferente capacidad de peso molecular. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferiblemente 200.000 a 500.000), mientras que en el segundo reactor se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w de 2.000 a 300.000). Ambos de estos productos de reactor pueden tener densidades similares o diferentes. El producto final es una mezcla de los efluentes de los dos reactores, que se combinan antes de la desvolatilización para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. En otra realización, el peso molecular de los productos de ambos reactores es casi el mismo, pero las densidades varían hasta el punto de que uno de los reactores produce un polímero con densidad en el intervalo de 0,865-0,895, mientras que el otro reactor produce un polímero con una densidad diferente en el intervalo de 0,885-0,950. Tal procedimiento de reactor dual/catalizador dual permite la preparación de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores están conectados en serie, esto es, el efluente del primer reactor es cargado al segundo reactor, y se añade opcionalmente monómero fresco, disolvente e hidrógeno al segundo reactor. Las condiciones del reactor se ajustan de tal modo que la relación de pesos del polímero producido en el primer reactor al producido en el segundo reactor está idealmente en el intervalo de 20:80 a 80:20. El experto en la técnica apreciará que el procedimiento de reactor dual precedente es capaz de producir polímeros que tienen una distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés) ensanchados. Los polímeros preferidos preparados de la siguiente manera tienen un PDI de 2,8 a 6,0, más preferiblemente de 3,0 a 5,0. Además, en una realización deseable, el componente de alto peso molecular contiene cantidades más altas de comonomero (menor densidad) que el componente de bajo peso molecular.

En una realización, uno de los reactores en el procedimiento de polimerización, incluyendo el primero de los dos reactores que operan en serie, contiene un catalizador Ziegler-Natta heterogéneo o un catalizador que contiene cromo, tal como uno de los numerosos tales catalizadores conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores Ziegler-Natta incluyen, pero no se limitan a, catalizadores basados en titanio soportados en $MgCl_2$, y adicionalmente comprenden compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace aluminio-alquilo. Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados y su preparación incluyen, pero no se limitan a, los descritos en los documentos US-A- 4.612.300, 4.330.646 y 5.869.575. Los catalizadores basados en cromo adecuados son los descritos en los documentos US-A-4.981.927, 4.835.219, 4.564.660, 4.173.548, 3.953.413, y en otras partes.

Los procedimientos de reactor único y catalizador múltiple también son útiles en la presente invención. En una realización, se introducen dos o más catalizadores en un único reactor a las condiciones de alta temperatura que se describen en la presente memoria, en donde cada catalizador produce inherentemente copolímeros de poliolefina diferentes. En una realización, a partir de un catalizador se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferiblemente 200.000 a 500.000), mientras que del otro catalizador se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w 2.000 a 300.000). Ambas de estas composiciones catalíticas pueden tener similar o diferente capacidad de incorporación de comonomero. El polímero resultante tendrá propiedades dependientes de la relación de los dos catalizadores que se emplean en el único reactor. Se describen combinaciones adecuadas de peso molecular del polímero, capacidad de incorporación de comonomero, procedimientos y relaciones de catalizadores para tales productos en el documento US-A-6.924.342. Debido a la compatibilidad única de las presentes composiciones catalíticas con otros catalizadores de polimerización de olefinas, incluyendo catalizadores Ziegler-Natta, la segunda composición catalítica puede comprender un complejo metálico como el descrito en la presente memoria, un metaloceno u otro complejo metálico que contenga grupos ligando unidos por enlace π (incluyendo complejos metálicos de geometría restringida), o un complejo metálico que contenga grupos ligando heteroatómicos polivalentes, especialmente complejos basados en piridilamina o imidazolilamina polivalentes y complejos metálicos del Grupo 4 tetradentados basados en bisfenilfenol ligado por oxígeno.

55 Complejos metálicos

Los complejos metálicos para el uso según la presente invención incluyen compuestos que corresponden a la fórmula:



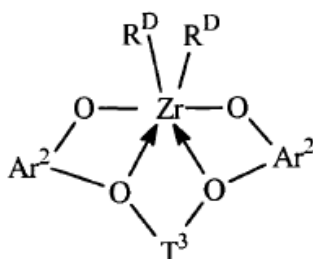
donde:

R^{20} , independientemente en cada caso, es un grupo aromático divalente o grupo aromático sustituido de manera inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;

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

R^D , independientemente en cada caso, es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 20 átomos, sin contar el hidrógeno.

Preferiblemente, tales complejos corresponden a la fórmula:



10

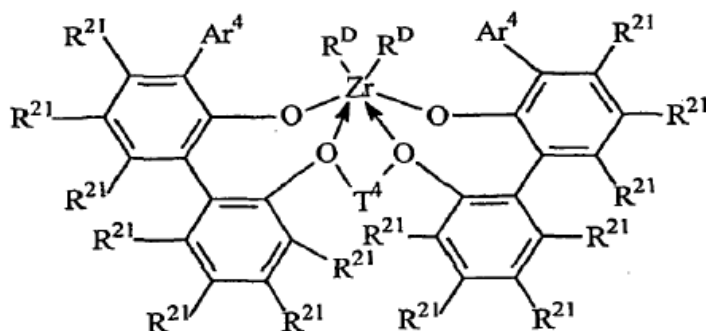
en donde:

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

- 15 T^3 es un grupo hidrocarbonado divalente formador de puente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alifático C_{3-6} divalente sustituido o no sustituido, un grupo cicloalifático o un grupo cicloalifático sustituido con bis(alquilenos); y

R^D , independientemente en cada caso, es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 40 átomos, sin contar el hidrógeno.

- 20 Ejemplos más preferidos de complejos metálicos adecuados para el uso en la presente memoria incluyen compuestos de la fórmula:



donde:

- 25 Ar^4 , independientemente en cada caso, es arilo C_{6-20} o derivados sustituidos de manera inerte del mismo, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracén-5-ilo, 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-ilo;

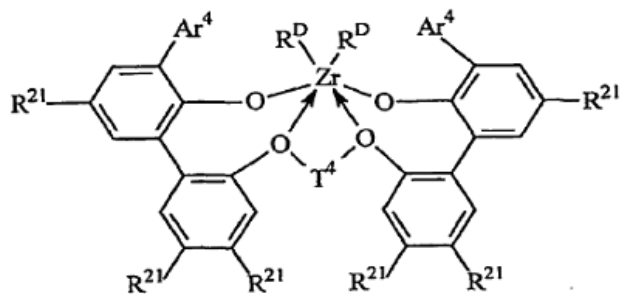
T^4 , independientemente en cada caso, es un grupo propilen-1,3-diilo, un grupo ciclohexan-1,2-diilo, un grupo

bis(alquilen)ciclohexan-1,2-diilo, un grupo ciclohexen-4,5-diilo, o un derivado sustituido de manera inerte de los mismos;

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

- 5 R^D , independientemente en cada caso, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenos divalente, hidrocarbadiilo o trihidrocarbilsililo de hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno.

Complejos metálicos especialmente preferidos son compuestos de la fórmula:



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

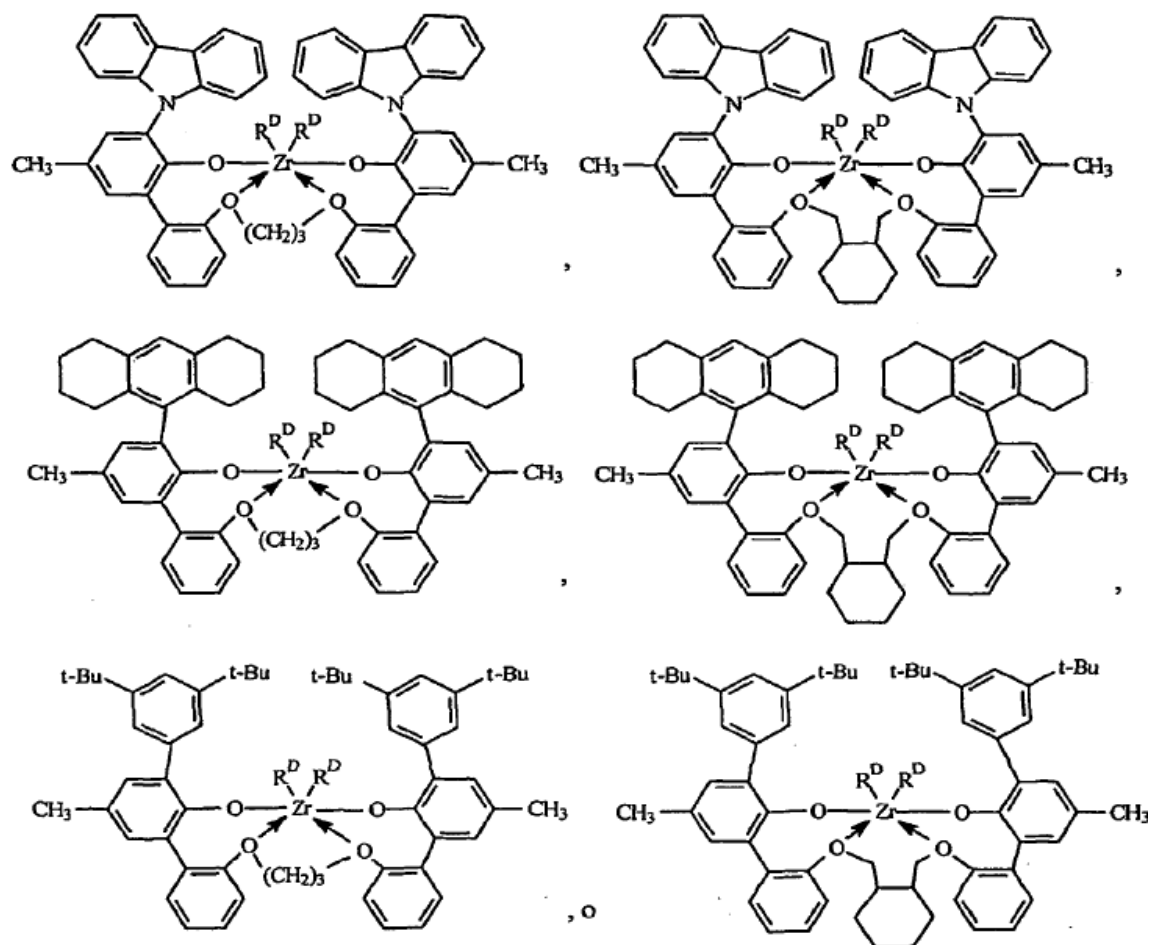
R^{21} , independientemente en cada caso, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsilil-hidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; y

T⁴ es propan-1,3-diilo, ciclohexanodiilo, ciclohexen-4,5-diilo, o bis(metilen)ciclohexan-1,2-diilo; y

- 15 R^D , independientemente en cada caso, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadiilo o hidrocarbilsilanodiilo de hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno.

Comparados con complejos metálicos que comprenden un grupo T⁴ de 1,4-butandiilo, los complejos precedentes demuestran eficacias catalíticas mejoradas, especialmente a temperaturas de polimerización elevadas. Los complejos metálicos más sumamente preferidos según la invención corresponden a las fórmulas:

20



en las que R^D , independientemente en cada caso, es cloro, metilo o bencilo.

Los ejemplos específicos de complejos metálicos adecuados incluyen los siguientes compuestos:

- A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,

- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
5 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV)
dimetilo,
10 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV)
dicloruro,
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV)
dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
15 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
20 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV)
dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV)
dicloruro,
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV)
dibencilo,
25 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
30 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
B) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV)
dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV)
dicloruro,
35 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV)
dibencilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro,
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo,
40 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo,

- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro,
 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- 25 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 35 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
- 40 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,

ES 2 394 225 T3

- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexanodiilcirconio dicloruro, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexanodiilcirconio dibencilo, (IV)
- 5 C) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio dimetilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio dicloruro, (IV)
- 10 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio dibencilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo, (IV)
- 15 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo, (IV)
- 20 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio dimetilo, (IV)
- 25 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio dicloruro, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio dibencilo, (IV)
- 30 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio dimetilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio dicloruro, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio dibencilo, (IV)
- 35 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro, (IV)
- 40 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo, (IV)
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV)

dimetilo,

bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,

5 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,

bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,

bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,

10 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,

bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,

bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,

bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,

15 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,

bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,

20 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo.

Los complejos metálicos precedentes se pueden preparar convenientemente por procedimientos de metalación e intercambio de ligando estándar que implican una fuente del metal de transición y una fuente del ligando polifuncional neutra. Además, los complejos también se pueden preparar por medio de un procedimiento de eliminación de amida e hidrocarbilarción, partiendo de la correspondiente tetraamida del metal de transición y un agente de hidrocarbilarción, tal como trimetilaluminio. Las técnicas empleadas son las mismas que o análogas a las descritas en los documentos US-A- 6.320.005, 6.103.657, las solicitudes de patente internacional WO 02/38628, WO 03/40195, el documento US-A-2004/0220050, y en otras partes.

El complejo metálico es activado para formar la composición catalítica activa mediante la combinación con el co-catalizador. La activación se puede producir antes de la adición de la composición catalítica al reactor con o sin la presencia de otros componentes de la mezcla de reacción, o *in situ* mediante la adición separada del complejo metálico y el co-catalizador activador al reactor.

Monómeros

Las mezclas de olefinas adecuadas para el uso en la presente memoria incluyen mezclas de etileno con uno o más compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos C₃₋₃₀ (comonómeros) que contienen una o más insaturaciones etilénicas. Los ejemplos incluyen olefinas o diolefinas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. Los comonómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, vinilciclohexano, estireno, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinilciclohexeno, dicitlopentadieno, norbornadieno, etilidennorborneno, y mezclas de los mismos.

Los nuevos procedimientos descritos en la presente memoria son apropiados para la producción de polímeros olefínicos que comprenden monómeros aromáticos de monovinilideno, que incluyen estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno, y mezclas de los mismos. En particular, se pueden preparar ventajosamente interpolímeros que comprenden etileno y estireno siguiendo las enseñanzas de la presente memoria. Opcionalmente, se pueden preparar copolímeros que comprenden etileno, estireno y/o una alfa-olefina C₃₋₂₀, y opcionalmente además que comprenden un dieno C₄₋₂₀ conjugado o no conjugado.

Los dienos no conjugados adecuados incluyen dienos hidrocarbonados de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclicos que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero no se limitan a, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo único, tales

como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos de anillos condensados y con puente alicíclicos multianulares, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alqueniil-, alquiliden-, cicloalqueniil- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos usados típicamente para preparar EPDMs, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitopentadieno (DCPD). El dieno más especialmente preferido es el 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

En general, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización de olefinas en disolución. Las temperaturas de polimerización preferidas son dependientes del contenido de comonomero del polímero resultante. Para polímeros de densidades que oscilan de 0,865 a 0,885 g/cm³, las temperaturas preferidas oscilan de 130-250 °C, más preferiblemente de 150-220 °C. Para polímeros de densidades que oscilan de 0,885 a 0,940 g/cm³, las temperaturas preferidas oscilan de 170-250 °C, más preferiblemente de 180-250 °C. Las presiones de polimerización preferidas son desde la atmosférica hasta 3000 atmósferas (100 kPa a 300 MPa), más preferiblemente de 1 MPa a 10 MPa. En la mayoría de reacciones de polimerización la relación molar de catalizador:compuesto polimerizable empleada es de 10⁻¹²:1 a 10⁻¹:1, más preferiblemente de 10⁻¹¹:1 a 10⁻⁵:1. De manera sumamente deseable, la reacción se realiza bajo condiciones de polimerización en disolución, continua, esto es, condiciones en las que el monómero o monómeros son añadidos continuamente a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en disolución, y el producto polimerizado es retirado de manera continua o semicontinua y recuperado o dirigido a un segundo reactor.

Deseablemente, la mezcla de polimerización comprende un diluyente líquido alifático o alicíclico. Los ejemplos de tales diluyentes líquidos alifáticos o alicíclicos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos; e hidrocarburos perfluorados tales como alcanos C₄₋₁₀ perfluorados y similares. Se pueden incluir también pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno o xileno, pero no se prefieren. También son adecuadas mezclas de los anteriores. Un diluyente líquido preferido es una mezcla de hidrocarburos alifáticos oligoméricos hidrogenados que tiene una destilación, ASTM D 86, IBP de 118 °C, destilación, ASTM D 86, Punto Seco de 137 °C, y Gravedad Específica, 15,6 °C, ASTM D 1250 de 0,72, vendido en el mercado bajo la designación comercial Isopar™ E, disponible en ExxonMobil Corporation.

Se usan agentes de control del peso molecular o agentes de transferencia de cadenas en el presente procedimiento. Los ejemplos de tales agentes de control del peso molecular incluyen hidrógeno, compuestos de trialkilaluminio u otros agentes de transferencia de cadenas conocidos. El hidrógeno es el agente de control del peso molecular o agente de transferencia de cadenas más preferido. Un beneficio particular del uso de la presente invención es la capacidad (dependiendo de las condiciones de reacción) de producir interpolímeros de etileno/α-olefina de distribución de pesos moleculares estrecha. Los polímeros preferidos tienen una Mw/Mn menor que 3,0, más preferiblemente menor que 2,6. Tales productos poliméricos de distribución de pesos moleculares estrecha son sumamente deseables, debido a propiedades de resistencia a la tracción mejoradas, así como niveles reducidos de extraíbles valores metálicos.

Sin limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo el presente procedimiento de polimerización es como sigue. En un tanque reactor agitado, los monómeros a ser polimerizados se introducen continuamente junto con cualquier disolvente o diluyente. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. El catalizador, junto con co-catalizador y opcionalmente agente de transferencia de cadenas, se introduce de manera continua o intermitente en la fase líquida del reactor o cualquier porción reciclada de la misma. La temperatura del reactor puede ser controlada ajustando la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como mediante el uso de bobinas, camisas refrigerantes o calefactoras, o ambas. La velocidad de polimerización es controlada por la velocidad de adición de catalizador. La presión es controlada por el caudal del monómero y las presiones parciales de los componentes volátiles. El contenido de etileno del producto polimérico es determinado por la relación de etileno a comonomero en el reactor, que es controlada manipulando las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico es controlado, opcionalmente, controlando otras variables de la polimerización, tales como la temperatura, concentración de monómero, o mediante el caudal del agente de transferencia de cadenas mencionado previamente. Tras salir del reactor, el efluente se pone en contacto con un agente que "mata" al catalizador, tal como agua, vapor o un alcohol. La disolución polimérica es calentada opcionalmente, y el producto polimérico es recuperado por evaporación rápida de los monómeros gaseosos así como del disolvente o diluyente residual a presión reducida, y, si es necesario, realizando una desvolatilización adicional en un equipo tal como un extrusor desvolatilizador. En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador y el polímero en el reactor es generalmente de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

Alternativamente, la polimerización precedente se puede llevar a cabo en un reactor de bucle continuo con o sin un gradiente de monómero, comonomero, catalizador o co-catalizador, establecido entre diferentes regiones de los

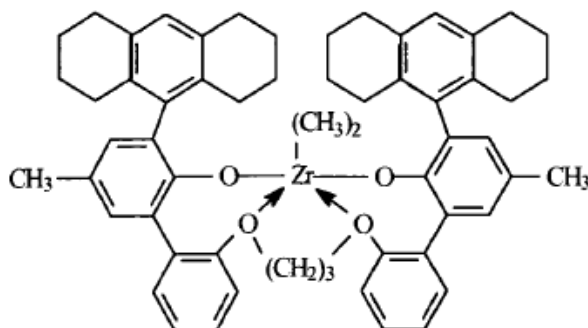
mismos, acompañado opcionalmente por la adición separada de catalizador y/o agente de transferencia de cadenas, y operando bajo condiciones de polimerización en disolución adiabáticas o no adiabáticas o combinaciones de las condiciones de reactor precedentes. Se encuentran ejemplos de reactores de bucle adecuados y diversas condiciones de operación adecuadas para uso con los mismos en los documentos US-A- 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

Se entiende que la presente invención es operable en ausencia de cualquier componente que no haya sido descrito específicamente, y se puede combinar con cualquier otra reacción o proceso adecuado en un diseño de un sistema de polimerización multietapas. Los siguientes ejemplos se proporcionan a fin de ilustrar adicionalmente la invención, y no son para ser interpretados como limitantes. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en base a peso.

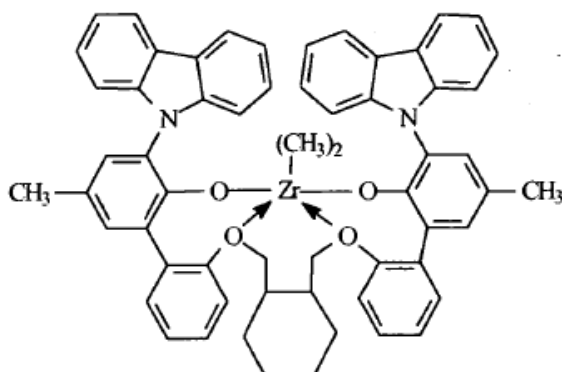
EJEMPLOS 1-10

Preparación del complejo metálico

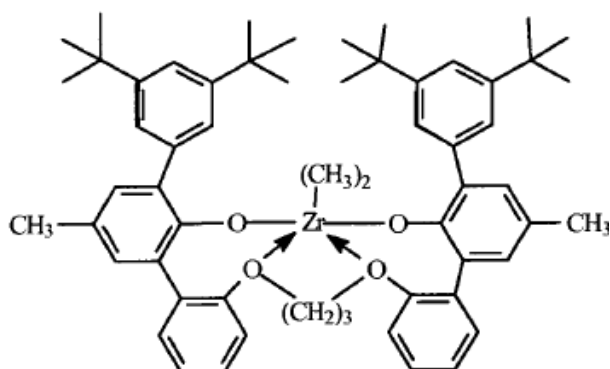
Se repitieron sustancialmente los procedimientos de síntesis del documento US-A-2004/0010103 para preparar los complejos metálicos A1-A10.



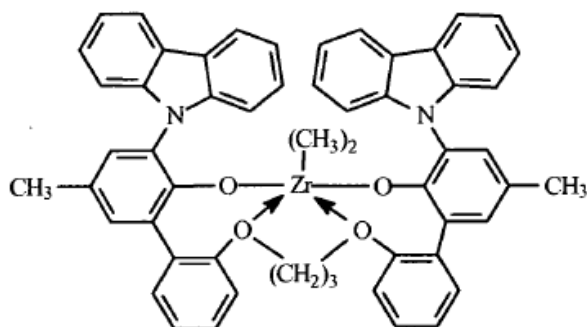
15 A1: bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



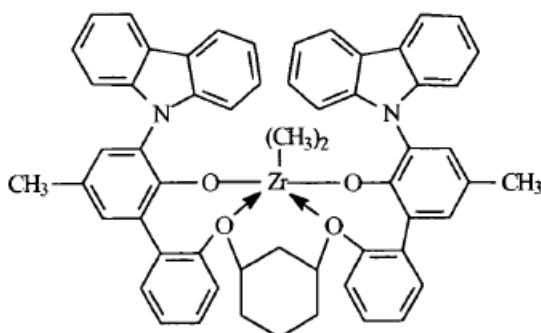
A2: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo



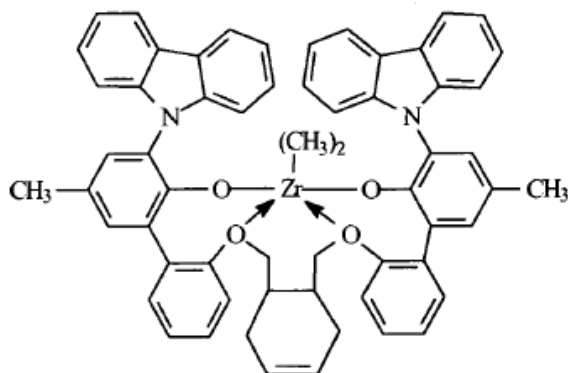
A3: bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



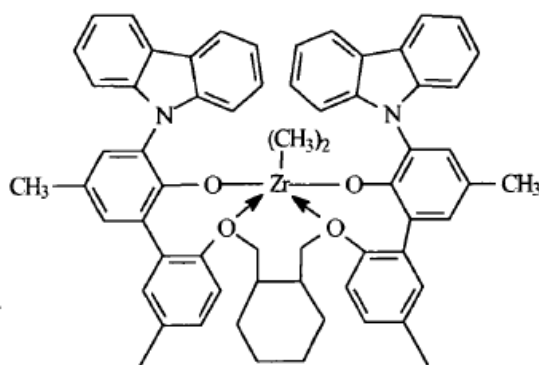
A4: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



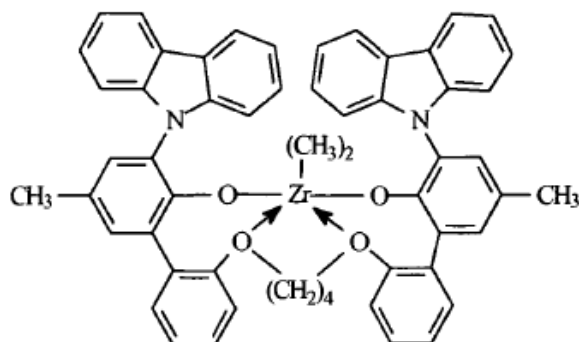
5 A5: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo



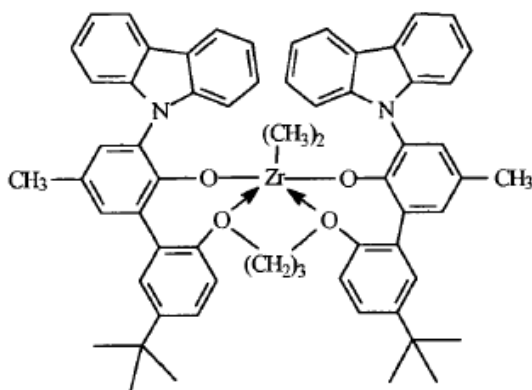
A6: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo



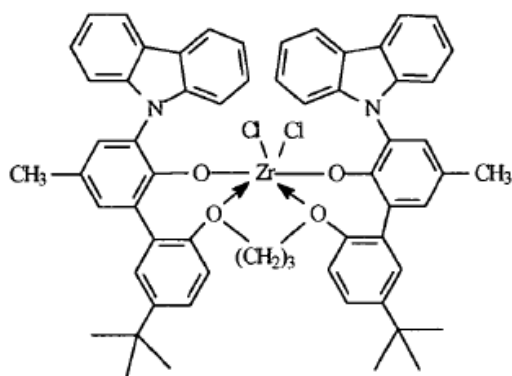
A7: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo



A8: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,4-butanodiilcirconio (IV) dimetilo



5 A9: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-(2-metil)propano-2-il)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



A10: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-(2-metil)propano-2-il)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo

10 Co-catalizador

Los co-catalizadores empleados son metalumoxano modificado (MMAO) con tri(isobutil)aluminio que contiene una relación molar de grupos i-butilo/metilo de aproximadamente 1/3 (Ejecución 1), metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio que contiene una relación molar de grupos n-octilo/metilo de aproximadamente 1/6 (Ejecuciones 2-8) o 15 ppm basado en Ti de tris(pentafluorofenil)borano (Comparativo A).

Condiciones de polimerización en disolución continua

Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo en un reactor autoclave controlado por ordenador, equipado con un agitador interno. Se suministra disolvente de alcanos mixtos purificados (IsoparTM E, disponible en ExxonMobil, Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno a un reactor de 3,8 L equipado con una camisa para el control de temperatura y un termopar interno. La alimentación del disolvente al reactor se mide mediante un controlador de masa-flujo. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal y la presión del disolvente al reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de inundación para las tuberías de inyección de catalizador y co-catalizador y el agitador del reactor. Estos flujos se miden por medidores de masa flujo y son controlados por válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja. El disolvente restante es combinado con 1-octeno, etileno e hidrógeno, y alimentado al reactor. Se usa un controlador de masa flujo para entregar hidrógeno al reactor según se necesite. La temperatura de la disolución 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 son combinadas con el disolvente de inundación de catalizador e introducidas en el fondo del reactor. El reactor se pone en marcha lleno de líquido a 3,45 MPa con agitación vigorosa. El producto se retira mediante tuberías de salida en la parte superior del reactor. Todas las tuberías de salida del reactor tienen traceado de vapor y están aisladas. La polimerización es detenida mediante la adición de una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con cualesquiera estabilizantes u otros aditivos, y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. Después, la corriente de producto es calentada haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polimérico se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador y un granulador enfriado por agua.

Ensayo de las propiedades físicas

Las medidas del factor de disipación sobre los polímeros se realizan según el procedimiento ASTM de ensayo D150 con la frecuencia de ensayo fijada a 60 Hz, la temperatura de ensayo fijada a 130 °C, el voltaje aplicado fijado a 2 KV, y la distancia de electrodos fijada a 1,27 mm (50 mil) para ensayar especímenes curados por peróxido de 6,3 cm de diámetro. Antes del ensayo, la placa se coloca en una estufa de vacío a 60 °C durante 1 semana.

Se pone una botella sellada de peróxido de dicumilo fría (-25 °C) en una bolsa de polietileno sellada. Después la bolsa sellada se pone en un baño de agua equilibrado a 55 °C durante al menos 4 horas. Una jarra de vidrio que contiene gránulos del polímero a ser ensayado se calienta a 79 °C durante al menos 4 horas. El peróxido de dicumilo se añade a los gránulos de polímeros calentados con una jeringuilla caliente (precalentada a 50-60 °C) para proporcionar 1,9 por ciento de peróxido. Se coloca una película de nailon 6,6 entre la jarra y la tapa para impedir la absorción del peróxido por el sello de la tapa de la jarra. La jarra se sella con la tapa y se coloca en una centrifugadora que opera a 30 rpm. Después de dos minutos de centrifugado, la jarra se retira y se agita para desprender los gránulos de los lados de la jarra y se vuelve a poner en la centrifugadora durante un minuto más. Después del centrifugado, la jarra se vuelve a poner en la estufa a 70 °C durante 5 minutos. Este procedimiento se repite hasta que todo el peróxido es absorbido. Tras la completa absorción del peróxido, la jarra se almacena en la estufa a 70 °C durante 16 horas adicionales.

A partir de los gránulos de la resina se preparan placas de ensayo moldeadas por compresión de 1,27 mm \pm 0,12 mm. Un molde revestido con papel de aluminio se llena con los gránulos de la resina. La temperatura de la prensa se eleva a 115 °C \pm 5 °C durante 5 minutos a baja presión. La presión del molde se incrementa (alta presión) durante 3 minutos y la temperatura se incrementa hasta 175 °C \pm 5 °C. Después de alcanzar 175 °C \pm 5 °C se mantiene la alta presión durante 15 minutos para curar la placa. El molde se enfría hasta 32 °C \pm 5 °C mientras está todavía a alta presión antes de retirar la placa.

Los detalles y resultados del procedimiento están contenidos en las Tablas 1 y 2. Las ejecuciones 1-8 en la Tabla 1 usaron el complejo metálico A2 como catalizador. El Comparativo A es un copolímero de etileno/octeno preparado usando el catalizador (t-butilamido)dimetil(tetrametilciclopentadienil)silanotitanio dimetilo y el co-catalizador trispentafluorofenilborano, con depurador de MAO en una relación molar Ti:B:Al de 1:3:1 (elastómero de poliolefina EngageTM, disponible en The Dow Chemical Company). Todas las ejecuciones en la Tabla 2 usaron co-catalizador de MMAO.

ES 2 394 225 T3

Tabla 1

Ejec.	Propor. de Al	IF	I_{10}/I_2	Densidad (g/cm ³)	Mw (x 10 ³)	Mw/Mn	Flujo de disolv. (kg/h)	Flujo de C ₂ H ₄ (kg/h)	Flujo de C ₈ H ₁₆ (kg/h)	Flujo de H ₂ (sccm) (1)	Conv. de C ₂ H ₄ (2)	T (°C)	Efic. (3)	FD (4)
1	97,8	0,96	14,2	0,919	73	2,26	12,3	1,8	0,4	93,5	92,1	190	3,11	0,13
2	50,6	0,97	13,7	0,919	73	2,26	12,3	1,8	0,4	94,0	92,1	190	6,77	0,76
3	50,0	1,97	12,4	0,920	63	2,24	12,3	1,8	0,4	103,0	92,2	190	6,96	0,16
4	50,7	4,80	10,5	0,920	57	2,31	12,2	1,8	0,4	119,6	92,7	190	7,07	0,14
5 *	50,1	4,95	11,6	0,869	77	2,57	10,8	1,2	1,7	9,9	91,5	170	4,45	0,17
6 *	50,8	2,03	13,4	0,870	89	2,62	10,9	1,2	1,6	6,5	91,9	170	4,77	0,08
7*	50,7	0,91	14,9	0,870	102	2,75	10,9	1,2	1,6	3,6	92,1	170	4,89	0,06
8 *	50,6	1,89	13,7	0,866	95	2,71	10,8	1,2	1,9	4,0	90,4	170	5,46	0,74
A *		5,12	7,86	0,869										2,95

* Comparativo, no un ejemplo de la invención

(1) cm³ estándar/min

(2) tanto por ciento de conversión del etileno en el reactor

5 (3) eficacia, g PE/μg Zr

(3) Factor de Disipación (tanto por ciento)

Tabla 2

Ejec.	Cataliz. (1)	Prop. de Al	IF	Densidad (g/cm ³)	Mw (x 10 ³)	Mw/Mn	Flujo de disolv. (kg/h)	Flujo de C ₂ H ₄ (kg/h)	Flujo de C ₈ H ₁₆ (kg/h)	Flujo de H ₂ (sccm) (2)	Conv. de C ₂ H ₄ (3)	Temp. (°C)	Efic. (4)
9	A2	97,8	0,96	0,919	73	2,26	12,3	1,8	0,4	93,5	92,1	190	3,1
10	A7	50,2	0,98	0,910	67	2,32	12,6	1,7	0,6	53,0	91,7	190	2,2
11 *	A7	50,4	1,00	0,909	70	2,02	12,6	1,7	0,6	62,2	90,5	160	4,0
12	A8	50,4	0,86	0,910	94	2,24	12,6	1,7	0,6	34,6	89,7	190	0,6
13 *	A8	50,3	1,59	0,911	73	2,08	12,6	1,7	0,6	74,3	90,3	160	1,0
14	A9	50,4	0,87	0,911	67	2,39	12,6	1,7	0,6	24,9	92,5	190	1,8
15 *	A9	49,2	1,06	0,910	66	2,32	12,6	1,7	0,6	46,7	89,9	160	5,5

10 * Comparativo, no un ejemplo de la invención

(1) el catalizador se co-alimenta con MMAO

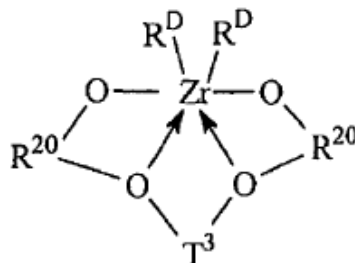
(2) cm³ estándar/min

(3) tanto por ciento de conversión del etileno en el reactor

(4) eficacia, g PE/μg Zr

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la polimerización de etileno y una o más α -olefinas o diolefinas C_{3-30} bajo condiciones de polimerización en disolución, continua, para preparar un polímero de alto peso molecular que tiene una densidad entre 0,885 y 0,950 g/cm^3 , un índice de fusión, I_2 , $< 5,0$, una distribución de pesos moleculares $M_w/M_n < 3,0$, comprendiendo dicho procedimiento realizar la polimerización en presencia de una composición catalítica que comprende un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente que corresponden a la fórmula:



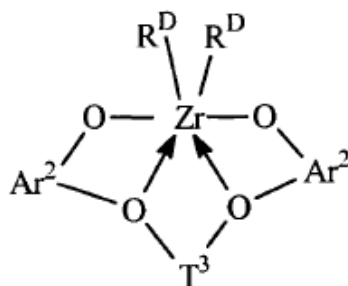
donde:

- R^{20} , independientemente en cada caso, es un grupo aromático divalente o grupo aromático sustituido de manera inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;
- T^3 es un grupo hidrocarbonado o silano divalente que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado sustituido de manera inerte del mismo; y
- R^D , independientemente en cada caso, es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 40 átomos, sin contar el hidrógeno;
- y un co-catalizador activador de alumoxano en una cantidad molar basada en el circonio de 10:1 a 200:1 bajo condiciones que dan como resultado la formación de un copolímero que tiene un bajo contenido de co-catalizador residual, en donde el procedimiento se realiza a una temperatura de 180 a 250 °C en presencia de un agente de transferencia de cadenas, y el procedimiento tiene una eficacia catalítica mayor que 0,5 $g_{polimero}/\mu g_{metal}$.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la cantidad de agente de transferencia de cadenas presente en el reactor es suficiente para disminuir el M_w del polímero resultante al menos en un 30 por ciento comparado con el peso molecular del polímero resultante preparado en ausencia de un agente de transferencia de cadenas.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente de transferencia de cadenas es hidrógeno, presente en una cantidad de 0,015 a 2,0 por ciento en moles (basado en el etileno).
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la conversión de etileno es al menos 85 por ciento en moles.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno y una o más α -olefinas C_{3-20} .
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno y una o más α -olefinas C_{6-20} .
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el alumoxano está presente en una cantidad para proporcionar una relación molar basada en el Zr de 20:1 a 150:1.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde el alumoxano está presente en una cantidad para proporcionar una relación molar basada en el Zr de 20:1 a 80:1.
9. El procedimiento de una cualquiera de la reivindicación 1, la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde el alumoxano es metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio o metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde el metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio contiene de 10 a 30 por ciento en moles de contenido de i-butilo y el metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio contiene de 10 a 20 por ciento en moles de contenido de n-octilo, estando dichos tantos por ciento molares basados en el contenido total del ligando alquílico en el alumoxano.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio contiene de 15 a 25 por ciento en moles de contenido de i-butilo y el metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio contiene de 12 a 18 por ciento en moles de contenido de n-octilo, estando dichos tantos por ciento molares basados en el contenido total del ligando alquílico en el alumoxano.

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, realizado en un único reactor, y la composición catalítica comprende adicionalmente al menos un otro complejo o compuesto metálico.

13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, realizado en al menos un reactor de dos o más reactores conectados en serie o en paralelo.

5 14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el complejo metálico corresponde a la fórmula:



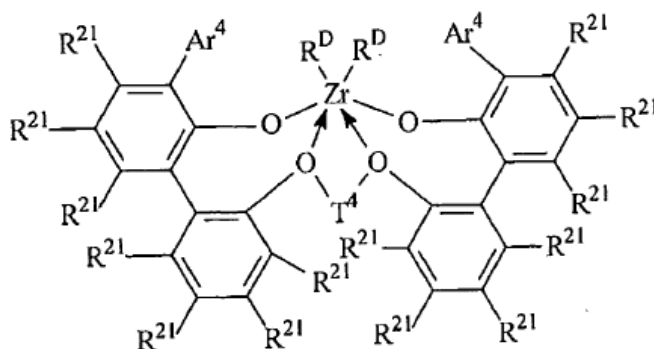
en donde:

10 Ar^2 , independientemente en cada caso, es un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo, arilo, alcoxi o amino de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno ni ningún átomo de ningún sustituyente;

T^3 es un grupo hidrocarbonado divalente formador de puente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alifático C_{3-6} divalente sustituido o no sustituido, un grupo cicloalifático o un grupo cicloalifático sustituido con bis(alquileno); y

15 R^D , independientemente en cada caso, es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 40 átomos, sin contar el hidrógeno.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde el complejo metálico corresponde a la fórmula:



donde:

20 Ar^4 , independientemente en cada caso, es arilo C_{6-20} o derivados sustituidos de manera inerte del mismo, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracen-5-ilo, 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-ilo;

25 T^4 , independientemente en cada caso, es un grupo propilen-1,3-diilo, un grupo ciclohexan-1,2-diilo, un grupo bis(alquilen)ciclohexan-1,2-diilo, un grupo ciclohexen-4-,5-diilo, o un derivado sustituido de manera inerte de los mismos;

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

30 R^D , independientemente en cada caso, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenlo divalente, hidrocarbadiilo o trihidrocarbilsililo de hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno.