

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 701**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2005 E 05728709 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 1727840**

54 Título: **Composición de catalizador que comprende un agente de transporte para la formación de un copolímero de multi-bloques de olefina superior**

30 Prioridad:

17.03.2004 US 553906 P

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

08.03.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARRIOLA, DANIEL, J.;
CARNAHAN, EDMUND, M.;
DEVORE, DAVID, D.;
HUSTAD, PHILLIP, D.;
KUHLMAN, ROGER, L. y
WENZEL, TIMOTHY, T.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 701 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

Composición de catalizador que comprende un agente de transporte para la formación de un copolímero de multi-bloques de olefina superior

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones para polimerizar propileno, 4-metil-1-penteno, estireno u otra olefina C₄₋₂₀ y uno o más comonómeros, para formar un producto inter-polimérico de multi-bloques que presenta propiedades físicas únicas, a un proceso para preparar dichos inter-polímeros y a los productos poliméricos resultantes. Se describen en el presente documento métodos de uso de estos polímeros en aplicaciones que requieren combinaciones únicas de propiedades físicas. Además, se describen en el presente documento productos
10 preparados a partir de estos polímeros. Los polímeros de la invención comprenden dos o más regiones diferentes o segmentos (bloques) que hacen que el polímero posea propiedades físicas únicas. Estos copolímeros de multi-bloques y mezclas poliméricas que comprenden los mismos se emplean de forma útil en la preparación de productos sólidos tales como moldeados, películas, láminas y objetos esponjosos por medio de moldeo, extrusión u otros procesos, y resultan útiles como componentes o ingredientes en adhesivos, laminados, mezclas poliméricas y otros usos finales. Los productos resultantes se usan en la fabricación de componentes para automóviles, tales como perfiles, parachoques y partes del equipamiento interior; materiales de envasado; aislamiento de cables eléctricos y otras aplicaciones.

Durante tiempo se ha sabido que los polímeros que contienen estructura de tipo bloques con frecuencia presentan propiedades superiores en comparación con los copolímeros aleatorios y las mezclas. Por ejemplo, los copolímeros de tri-bloque de estireno y butadieno (SBS) y las versiones hidrogenadas de los mismos (SEBS) presentan una combinación excelente de resistencia térmica y elasticidad. También se conocen otros copolímeros de bloques en la técnica. De manera general, los copolímeros de bloques conocidos como elastómeros termoplásticos (TPE) presentan propiedades deseables debido a la presencia de segmentos de bloques elastoméricos o "blandos" que conectan con bloques "duros" bien cristalizables o bien vítreos del mismo polímero. A temperaturas hasta la temperatura de fusión o la temperatura de transición vítrea de los segmentos duros, los polímeros demuestran carácter elastomérico. A temperaturas más elevadas, los polímeros se vuelven aptos para fluir, exhibiendo un comportamiento termoplástico. Métodos conocidos de preparación de copolímeros de bloques incluyen polimerización aniónica y polimerización controlada por radicales libres. Desafortunadamente, estos métodos de preparación de copolímeros de bloques requieren la adición secuencial de monómeros y el procesado por lotes y los tipos de monómeros que se pueden emplear de forma útil en dichos métodos se encuentran relativamente limitados. Por ejemplo, en la polimerización aniónica de estireno y butadieno para formar un copolímero de bloques de tipo SBS, cada cadena polimérica se requiere una cantidad estequiométrica de iniciador y los polímeros resultantes presentan una distribución de peso molecular extremadamente estrecha, Mw/Mn, preferentemente de 1,0 a 1,3. De manera adicional, los procesos aniónicos y de radicales libres son relativamente lentos, dando lugar a economías de proceso pobres.

Sería deseable producir copolímeros de bloques de forma catalítica, es decir, en un proceso en el que se produzca más de una molécula polimérica por cada molécula de catalizador o iniciador. Además, sería muy deseable producir copolímeros de bloques a partir de mezclas monoméricas de propileno, 4-metil-1-penteno, estireno u otra olefina C₄₋₂₀ con etileno y/o uno o más monómeros de olefina diferentes que generalmente no resultan apropiados para su uso en polimerizaciones aniónicas o radicales libres. En algunos de estos polímeros, resulta muy deseable que parte o la totalidad de los bloques poliméricos comprenda polímeros amorfos tales como copolímeros de propileno o 4-metil-1-penteno y un comonómero, especialmente copolímeros aleatorios amorfos de propileno con etileno o 4-metil-1-penteno con etileno y cualesquiera bloques poliméricos restantes comprendan de manera predominante propileno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada, preferentemente altamente cristalina o estereoespecífica, especialmente isotáctica, poli(homopolímeros de propileno) u homopolímeros de 4-metil-1-pentano altamente cristalinos. Finalmente, sería muy deseable la posibilidad de usar un proceso continuo para la producción de copolímeros de bloques de este tipo.

Investigadores anteriores han afirmado que se pueden usar determinados catalizadores de polimerización de coordinación homogéneos para preparar polímeros que presenten estructura sustancialmente "de tipo bloque" por medio de la supresión de la transferencia de cadena durante la polimerización, por ejemplo, llevando a cabo el proceso de polimerización en ausencia de un agente de transferencia de cadena y a una temperatura suficientemente baja, de manera que se elimine básicamente la transferencia de cadena por medio de eliminación β de hidruro u otros procesos de transferencia de cadena. En tales condiciones, se dijo que la adición secuencial de diferentes monómeros daba como resultado la formación de polímeros que presentaban secuencias o segmentos de diferente contenido monomérico. Diferentes ejemplos de dichas composiciones de catalizador y procesos son revisados por parte de Coates, Hustad y Reinartz en *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2236-2257 (2002) así como también en el documento US-A-2003/0114623.

De manera desventajosa, dichos procesos requieren la adición secuencial de monómero y dan lugar a la producción de únicamente una cadena polimérica por cada centro activo del catalizador, lo que limita la productividad del

catalizador. Además, el requisito de temperaturas de proceso relativamente bajas aumenta los costes de operación del proceso, haciendo que dichos procesos resulten inapropiados para su implementación a escala comercial. Además, el catalizador no se puede optimizar para la formación de cada tipo de polímero respectivo, y por tanto el proceso completo da como resultado la producción de bloques poliméricos o segmentos de eficacia y/o calidad menores que los valores máximos. Por ejemplo, de manera general, la formación de determinada cantidad de polímero terminado de forma prematura resulta inevitable, lo que da lugar a la formación de mezclas que presentan propiedades poliméricas inferiores. Por consiguiente, en condiciones normales de operación, para los polímeros de bloques preparados de forma secuencial que presentan Mw/Mn de 1,5 o mayor, la distribución de longitudes de bloque resultante es relativamente inhomogénea, no la distribución más probable. Finalmente, los copolímeros de bloques preparados de forma secuencial se deben preparar en un proceso por lotes, limitando las velocidades y los costes crecientes con respecto a las reacciones de polimerización llevadas a cabo en un proceso continuo.

Por estos motivos, resultaría muy deseable proporcionar un proceso para producir copolímeros de olefina en bloques bien definidos o segmentos, en un proceso que use catalizadores de polimerización por coordinación capaces de operar con elevadas eficacias catalíticas. Además, resultaría deseable proporcionar un proceso y copolímeros resultantes segmentados o de bloques en los que la inserción de bloques terminales o de secuenciación de bloques dentro del polímero pueda estar influenciada por la selección apropiada de las condiciones de proceso. Finalmente, sería deseable proporcionar un proceso continuo para producir copolímeros de multi-bloques.

El uso de determinados compuestos de alquilo de metal y otros compuestos, tales como hidrógeno, como agentes de transferencia de cadena para interrumpir el crecimiento de cadena en polimerizaciones de olefina, es bien conocido en la técnica. Además, se conoce el empleo de dichos compuestos, especialmente compuestos de alquilo de aluminio, como neutralizadores o como co-catalizadores en las polimerizaciones de olefina. En *Macromolecules*, 33, 9192-9199 (2000) el uso de determinados compuestos de trialquilo de aluminio como agentes de transferencia de cadena en combinación con determinadas composiciones de catalizador de circonoceno dio lugar a mezclas de polipropileno que contenían cantidades pequeñas de fracciones poliméricas que contenían segmentos tanto isotácticos como atácticos. En Liu y Rytter, *Macromolecular Rapid Comm.*, 22, 952-956 (2001) y Bruaseth y Rytter, *Macromolecules*, 36, 3026-3034 (2003) se polimerizaron mezclas de etileno y 1-hexeno por medio de una composición de catalizador similar que contenía un agente de transferencia de cadena de trimetilaluminio. En la última referencia, los autores resumen los estudios de la técnica anterior de la siguiente manera (algunas citas se omiten):

"Se puede usar la mezcla de dos metalocenos con comportamiento de polimerización conocido para controlar la micro-estructura polimérica. Se han llevado a cabo varios estudios de polimerización de eteno por medio de mezcla de dos metalocenos. Las observaciones comunes fueron que, por medio de la combinación de catalizadores que proporcionan por separado polietileno con diferente Mw, se puede obtener polietileno con MWD más amplia y en algunos casos MWD bimodal. [S]oares y Kim (*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 1408-1432 (2000)) desarrollaron un criterio con el fin de evaluar la bimodalidad de MWD de polímeros preparados por medio de catalizadores duales de sitio único, como queda ejemplificado por medio de copolimerización de eteno/1-hexeno de las mezclas de Et(Ind)₂ZrCl₂/Cp₂HfCl₂ y Et(Ind)₂ZrCl₂/CGC (catalizador de geometría forzada) sobre un soporte de sílice. Heiland y Kaminsky (*Makromol. Chem.*, 193, 601-610 (1992)) estudiaron una mezcla de Et(Ind)₂ZrCl₂ y el análogo de hafnio en copolimerización de eteno y 1-buteno.

Los estudios no contienen ninguna indicación de interacción entre los dos sitios diferentes, por ejemplo, por medio de re-adsorción de una cadena terminada en el sitio alternativo. Dichos informes han sido expedidos, no obstante, para la polimerización de propeno. Chien y col. (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 2439-2455 (1999), *Makromol.*, 30, 3447-3458 (1997)) estudiaron la polimerización de propeno por medio de catalizadores de circonoceno binarios homogéneos. Se obtuvo una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno atáctico (a-PP) y una fracción de estereo-bloques (i-PP-b-a-PP) con un sistema binario que comprendía un precursor iso-específico y un precursor específico con un borato y TIBA como co-catalizador. Mediante el uso de una mezcla binaria de circonocenos iso-específicos y sindio-específicos, se obtuvo una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno sindiotáctico (s-PP) y una fracción de estereo-bloque (i-PP-b-s-PP). Se propuso el mecanismo de formación de la fracción de estero-bloque de manera que implicara el intercambio de cadenas de propagación entre los dos sitios catalíticos diferentes. Przybyla y Fink (*Acta. Polym.*, 50, 77-83, (1999)) usaron dos tipos diferentes de metalocenos (iso-específico y sindio-específico) sobre un soporte de la misma sílice para la polimerización de propeno. Ellos informaron de que, con un tipo concreto de soporte de sílice, tuvo lugar la transferencia de cadena entre las especies activas en el sistema de catalizador, y se obtuvo el estereo-bloque de PP. Lieber y Brintzinger (*Macromol.* 3, 9192-9199 (2000)) han propuesto una explicación más detallada sobre el modo en el que tiene lugar la transferencia de una cadena polimérica creciente de un tipo de metaloceno a otro. Estudiaron la polimerización de propeno por medio de mezclas de catalizador de dos ansa-circonocenos diferentes. En primer lugar se estudiaron los diferentes catalizadores de forma individual con respecto a su tendencia al intercambio alquilo-polimerilo con el activador de alquilaluminio y posteriormente por pares con respecto a su capacidad para producir polímeros con una estructura de estereo-bloque. Informaron de que la formación de polímeros de estereo-bloque por medio de una mezcla de catalizadores de circonoceno con diferentes estereo-selectividades depende de un intercambio de polimerilo eficaz entre los centros de catalizador de Zr y los centros de Al del co-catalizador".

Brusath y Rytter posteriormente describieron sus propias observaciones usando catalizadores de circonoceno emparejados para polimerizar mezclas de etileno/1-hexeno e informaron sobre los efectos de la influencia del catalizador del sitio dual sobre la actividad de polimerización, incorporación del monómero y micro-estructura polimérica usando un co-catalizador de metilalumoxano.

5 El análisis de los resultados anteriores indica que Rytter y sus colaboradores probablemente fallaron a la hora de utilizar combinaciones de catalizador, co-catalizador y terceros componentes que fueran capaces de la readsorción de la cadena polimérica a partir del agente de transferencia de cadena sobre ambos sitios catalíticos activos, es decir, readsorción de dos vías. Mientras que se indica que la terminación de cadena debida a la presencia de trimetilaluminio probablemente tuvo lugar con respecto al polímero formado a partir del catalizador que incorpora el comonomero mínimo, y que posteriormente tuvo lugar de manera probable el intercambio de polimerilo con el sitio catalítico más abierto seguido de polimerización continuada, parece que no existen evidencias sobre el flujo inverso de ligandos poliméricos en la referencia. De hecho, en la última comunicación. Rytter y col., *Polymer*, 45, 7853-7861 (2004), se informó que no tuvo lugar transferencia de cadena alguna entre los sitios de catalizador en los experimentos anteriores. El documento WO 98/34970 informó sobre polimerizaciones similares.

15 En los documentos USP 6.380.341 y 6.169.151, se comentó que el uso de un catalizador de metaloceno "fluxional", es decir un metaloceno capaz de conversión relativamente fácil entre dos formas estereo-isoméricas que presentan características de polimerización diferentes tales como proporciones de reactividad diferentes, daba lugar a la producción de copolímeros de olefina que presentaban estructura "en forma de bloques". De manera desventajosa, los respectivos estereo-isómeros de dichos metalocenos generalmente fallan a la hora de poseer una diferencia significativa en las propiedades de formación de polímero y son incapaces de formar tanto segmentos poliméricos altamente cristalinos como segmentos poliméricos de bloques amorfos, por ejemplo, a partir de una mezcla monomérica dada bajo condiciones de reacción fijas. Además, debido a que no se puede variar la proporción relativa de las dos formas "fluxionales" del catalizador, no existe capacidad, usando los catalizadores "fluxionales", de variar la composición de bloques poliméricos o la proporción de los respectivos bloques. Finalmente, los métodos de la técnica anterior para la copolimerización de bloques de olefina han resultado incapaces de controlar de forma sencilla la secuenciación de los diferentes bloques poliméricos, y en particular de controlar la naturaleza del segmento o bloque de terminación del copolímero de multi-bloque. Para determinadas aplicaciones, resulta deseable producir polímeros que tengan bloques terminales que sean altamente cristalinos, que estén funcionalizados o se funcionalicen de manera más sencilla, o que posean otras propiedades distintivas. Por ejemplo, se piensa que los polímeros en los cuales los segmentos terminales o los bloques son cristalinos o vítreos poseen una mejor resistencia a la abrasión. Además, los polímeros en los que los bloques que presentan propiedades amorfas son internos o se encuentran principalmente conectados entre bloques cristalinos o vítreos, presentan mejores propiedades elastoméricas, tales como una mejor fuerza de retracción y recuperación, en particular a temperaturas elevadas.

35 En *JACS*, 2004, 126, 10701-10712, Gibson y col. discuten acerca de los efectos de la "polimerización latente catalizada" sobre la distribución de peso molecular. Los autores definen la polimerización latente catalizada de esta forma:

40 "... si la transferencia de cadena a aluminio constituye el único mecanismo de transferencia de cadena y el intercambio de la cadena polimérica en crecimiento entre el metal de transición y los centros de aluminio es muy rápido y reversible, parece que las cadenas poliméricas crecen sobre los centros de aluminio. A continuación, esto se puede describir de manera razonable como una reacción de crecimiento de cadena catalizada sobre aluminio...Una manifestación atractiva de este tipo de reacción de crecimiento de cadena es una distribución de Poisson de peso molecular de producto, al contrario que la distribución de Schulz-Flory que surge cuando la transferencia β -H acompaña a la propagación".

45 Los autores presentaron los resultados de homopolimerización latente catalizada de etileno usando un catalizador que contenía hierro en combinación con $ZnEt_2$, $ZnMe_2$ o $Zn(i-Pr)_2$. Los alquilos homolépticos de aluminio, boro, estaño, litio, magnesio y plomo no inducen el crecimiento de cadena catalizado. El uso de $GaMe_3$ como co-catalizador dio lugar a la producción de un polímero que presentaba una distribución estrecha de peso molecular. No obstante, tras el análisis de la distribución de producto dependiente del tiempo, los autores concluyeron que esta reacción "no era una reacción de crecimiento de cadena catalizada simple". La referencia falla en cuanto a la descripción del uso de dos o más catalizadores en combinación con un agente de transporte de cadena para preparar los copolímeros de multi-bloques. Se han descrito procesos similares que emplean catalizadores sencillos en los documentos USP 5.210.338, 5.276.220 y 6.444.867.

55 Los primeros trabajadores han reivindicado el haber formado copolímeros de bloques usando un catalizador de tipo Ziegler-Natta de sitio único en reactores múltiples dispuestos en serie, véase por ejemplo los documentos USP 3.970.719 y 4.039.632. Procesos adicionales basados en Ziegler-Natta se describe en los documentos USP 4.971.936; 5.089.573; 5.118.767; 5.118.768; 5.134.209; 5.229.477; 5.270.276; 5.270.410; 5.294.581; 5.543.458; 5.550.194 y 5.693.713, así como también en el documento EP-A 470.171 y EP-A-500.530.

A pesar de los avances de los investigadores anteriores, existe necesidad en la técnica de un proceso de

5 polimerización que sea capaz de preparar copolímeros de tipo bloque, especialmente copolímeros de multi-bloques, y de la manera más especial copolímeros de multi-bloques lineales que comprendan predominantemente propileno, 4-metil-1-penteno, estireno u otra olefina C_{4-20} con elevado rendimiento y selectividad. Además, resultaría deseable si se proporcionara un proceso mejorado para preparar dichos copolímeros de multi-bloques, especialmente copolímeros de multi-bloques de propileno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros tales como etileno y/o otra(s) α -olefina(s) diferente(s) C_4 o superior(es), mediante el uso de un agente de transporte. Además, resultaría deseable proporcionar dicho proceso mejorado que sea capaz de preparar dichos copolímeros de multi-bloques, especialmente copolímeros de multi-bloques lineales, que presenten una distribución relativamente estrecha de peso molecular. Resultaría además deseable proporcionar un proceso mejorado para preparar dichos copolímeros que presenten más de dos segmentos o bloques. Además, sería deseable proporcionar un proceso para identificar combinaciones de catalizadores y agentes de transporte de cadena capaces de preparar dichos copolímeros de multi-bloques. Incluso más, resultaría deseable proporcionar un proceso para el control independiente del orden de los diferentes bloques poliméricos, especialmente un proceso para preparar copolímeros de multi-bloques formados predominantemente por propileno o 4-metil-penteno, que contengan bloques terminales que presenten elevada cristalinidad y/o funcionalidad. Finalmente, resultaría deseable proporcionar un proceso mejorado para preparar cualquiera de los productos poliméricos deseables anteriores en un proceso continuo, especialmente un proceso continuo de polimerización en disolución. Dicho proceso altamente deseable permite el control independiente de la cantidad y/o la identidad del agente(s) de transporte y/o de los catalizadores usados.

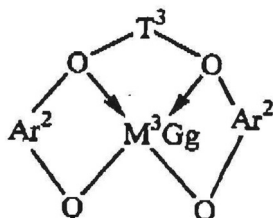
Sumario de la invención

20 De acuerdo con la presente invención se proporciona un copolímero de multi-bloques formado por medio de polimerización de propileno, 4-metil-1-penteno, estireno u otra olefina C_{4-20} , y un comonómero polimerizable en presencia de una composición que comprende la mezcla o el producto de reacción resultante de combinar:

un primer catalizador (A) de polimerización de olefinas,

25 un segundo catalizador (B) de polimerización de olefinas capaz de preparar polímeros que difieren en cuanto a propiedades físicas y químicas del polímero preparado por medio del catalizador (A) bajo condiciones de polimerización equivalentes, y

un agente (C) de transporte de cadena, en el que el catalizador (A) bien corresponde a la fórmula



en la que:

30 T^3 es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógeno;

y

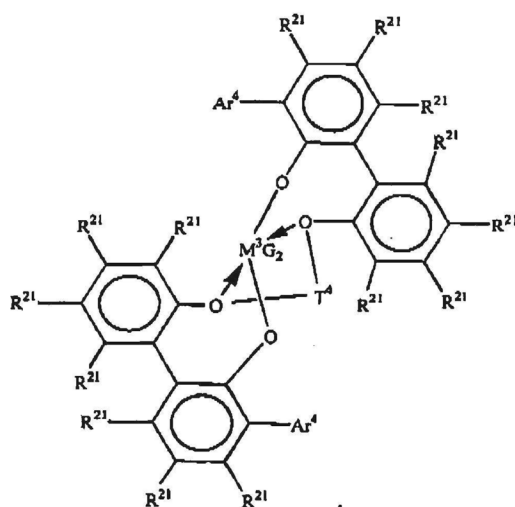
Ar^2 es, en cada aparición, de forma independiente un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar hidrógeno;

M^3 es un metal del Grupo 4;

35 G es, en cada aparición, de forma independiente un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

g es un número de 1 a 15 que indica el número de grupo X; y las interacciones de donación de electrones están representadas por medio de flechas, o bien corresponde a la fórmula

40



en la cual M^3 es Hf o Zr;

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

5 T^4 en cada aparición comprende de forma independiente un grupo alquileo C_{3-6} , un grupo cicloalquileo C_{3-6} o uno de sus derivados sustituidos de manera inerte;

R^{21} es, en cada aparición, de forma independiente hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno; y

10 G es, en cada aparición, de forma independiente un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos G juntos son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anteriores.

15 El comonomero puede ser etileno y/o uno o más comonomeros polimerizables de adición diferentes, especialmente etileno y/o una o más α -olefinas C_{4-20} , ciclo-olefinas o diolefinas. El copolímero contiene dos o más, preferentemente tres o más, segmentos o bloques que difieren en una o más propiedades físicas o químicas como se describe de manera adicional en el presente documento.

Preferentemente, la mezcla o producto de reacción es el resultado de combinar:

(A) un primer catalizador de polimerización de olefinas que presenta un elevado índice de incorporación de comonomero,

20 (B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas que tiene un índice de incorporación de comonomero menor de 95%, preferentemente menor de 90%, más preferentemente menor de 25% y del modo más preferido menor de 10% del índice de incorporación de comonomero del catalizador (A), y

(C) un agente de transporte de cadena.

25 El polímero resultante, altamente deseable, comprende polipropileno altamente isotáctico o poli-4-metil-1-penteno altamente cristalino que contiene un interpolímero elastomérico de etileno con uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en propileno, α -olefinas C_{4-20} , ciclo-olefinas y diolefinas.

En otro aspecto de la presente invención se proporcionan procesos para preparar un copolímero, comprendiendo dichos procesos poner en contacto propileno o 4-metil-1-penteno, uno o más monómeros polimerizables por adición, diferentes de propileno o 4-metil-1-penteno, respectivamente, bajo condiciones de polimerización de adición con una composición que comprende:

30 la mezcla o producto de reacción que resulta de combinar:

(A) un primer catalizador de polimerización de olefinas como se ha definido anteriormente,

(B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas como se ha definido anteriormente, y

(C) un agente de transporte de cadena.

Preferentemente, el proceso anterior adopta la forma de un proceso continuo en disolución para formar copolímeros

de multi-bloques, preferentemente copolímeros de multi-bloques lineales de propileno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros, de manera más específica seleccionados entre etileno y olefinas C₄₋₂₀ diferentes, diolefinas y cicloolefinas, y del modo más especial etileno, usando catalizadores múltiples que son incapaces de interconversión. Es decir, los catalizadores son químicamente distintos. Bajo condiciones de polimerización continua en disolución, el proceso se adapta de manera ideal a la polimerización de mezclas de monómeros con elevadas conversiones de monómero. Bajo estas condiciones de polimerización, el transporte desde el agente de transporte de cadena hasta el catalizador resulta ventajoso en comparación con el crecimiento de cadena, y se forman polímeros de multi-bloques, especialmente copolímeros de multi-bloque lineales de acuerdo con la invención con elevada eficacia.

En otra realización de la invención se proporciona un copolímero segmentado, de alto peso molecular (copolímero de multi-bloques), comprendiendo especialmente dicho copolímero propileno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada, conteniendo dicho copolímero dos o más, preferentemente tres o cuatro o más, segmentos que difieren en cuanto al contenido de comonómero, cristalinidad, tacticidad y homogeneidad, densidad u otra propiedad física o química. De manera altamente preferida, el copolímero posee una distribución de peso molecular, Mw/Mn, menor de 3,0, preferentemente menor de 2,8.

En otra realización de la invención, se proporcionan derivados reticulados y funcionalizados de los copolímeros de multi-bloques o segmentados anteriores.

En otra realización de la presente invención, se proporciona una mezcla polimérica homogénea que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferentemente un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno y un comonómero copolimerizable, un homopolímero de 4-metil-1-penteno o un polietileno altamente cristalino, y (2) un copolímero de multi-bloques de alto peso molecular, de acuerdo con la presente invención o preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos del presente documento se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y bajo registro de derechos de CRC Press, Inc. 2003. De igual forma, cualesquiera referencias al Grupo o Grupos debe ser al Grupo a Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para la numeración de los grupos. A menos que se afirme lo contrario, de manera implícita en el contexto, o de forma habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso. Para los fines de la práctica de patentes de Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente, o publicación referenciadas en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad (o su versión equivalente de Estados Unidos se incorpora por referencia) especialmente con respecto a la descripción de las técnicas sintéticas, definiciones (hasta el alcance no consistente con ninguna de las definiciones proporcionadas en el presente documento) y el conocimiento general en la técnica.

No se pretende que el término "comprender" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si el mismo se describe en la presente memoria como si no se describe. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento a través del uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o no, a menos que se afirme lo contrario. En contraste, la expresión "consisten esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no resulten esenciales para la capacidad de operación. La expresión "consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no constatado o listado de manera específica. El término "o", a menos que se afirme lo contrario, se refiere a los miembros listados de forma individual así como también a cualquier combinación.

El término "polímero" incluye tanto homopolímeros convencionales, es decir, polímeros homogéneos preparados a partir de un monómero sencillo, como copolímeros (denominados de manera intercambiable en el presente documento como interpolímeros), haciendo referencia a polímeros preparados por medio de reacción de al menos dos monómeros o que por el contrario contienen segmentos químicamente diferenciados o bloques en los mismos, incluso si están formados a partir de un monómero sencillo. De manera más específica, el término "polietileno" incluye homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y una o más α -olefinas C₃₋₈ en las cuales etileno comprende al menos 50% en moles. La expresión "copolímero de propileno" o "interpolímero de propileno" significa un copolímero que comprende propileno y uno o más comonómeros polimerizables, en el que propileno comprende una pluralidad de unidades monoméricas polimerizadas de al menos un bloque o segmento en el polímero (el bloque cristalino), preferentemente al menos 90% en moles, más preferentemente al menos 95% en moles y del modo más preferido al menos 98% en moles. Un polímero formado principalmente por una α -olefina diferente, tal como 4-metil-1-penteno se nombraría de forma similar. El término "cristalino" si se emplea, se refiere a un polímero o bloque de polímeros que posee un primer orden de transición o un punto de fusión cristalino (T_m) determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente. El término se puede usar de manera intercambiable con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de punto de fusión cristalino. El término "isotáctico" se define como unidades de repetición poliméricas que presentan al menos 70% de pentadas isotácticas tal y como se determina por medio de análisis de RMN ¹³C. "Altamente isotácticos" se define como polímeros que tienen al menos 90% de pentadas isotácticas.

La expresión "copolímero de multi-bloques" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones químicamente distintas o segmentos (referidas como "bloques") preferentemente unidas de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen extremo con extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de en modo colgante o injertado. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado en el mismo, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tamaño de cristales atribuible al polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, incluyendo la ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad o cualquier otra propiedad física o química. En comparación con los copolímeros de bloques de la técnica anterior, incluyendo los copolímeros producidos por medio de adición monomérica secuencial, los catalizadores fluxionales, o las técnicas de polimerización aniónicas, los copolímeros de la invención se caracterizan por distribuciones únicas tanto de polidispersidad polimérica (PDI o Mw/Mn), distribución de longitud de bloques y/o distribución numérica de bloques debido, en una realización preferida, al efecto del(de los) agente(s) de transporte en combinación con los catalizadores múltiples. De manera más específica, cuando se producen por medio de un proceso continuo, de manera deseable, los polímeros poseen un PDI de 1,7 a 2,9, preferentemente de 1,8 a 2,5, más preferentemente de 1,8 a 2,2 y del modo más preferido de 1,8 a 2,1. Cuando se producen por medio de un proceso por lotes o un proceso semi-continuo, de manera deseable, los polímeros poseen un PDI de 1,0 a 2,9, preferentemente de 1,3 a 2,5, más preferentemente de 1,4 a 2,0 y del modo más preferido de 1,4 a 1,8.

Debido a que los respectivos segmentos distinguibles o bloques se formaron a partir de dos o más monómeros unidos para dar lugar a cadenas poliméricas sencillas, no se puede fraccionar el polímero de forma completa usando técnicas de extracción selectivas estándar. Por ejemplo, no se pueden extraer o separar de forma selectiva polímeros que contienen regiones que son relativamente cristalinas (segmentos de elevada densidad) y regiones que son relativamente amorfas (segmentos de baja densidad) usando diferentes disolventes. En un aspecto preferido, la cantidad de polímero apto para extracción usando bien éter dialquílico o bien un disolvente de alcano es menor de 10%, preferentemente menor de 7%, más preferentemente menor de 5% y del modo más preferido menor de 2% del peso total de polímero.

Además, de manera deseable, los copolímeros de multi-bloques de la invención poseen un PDI que se ajusta a una distribución de Schutz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. El uso de los presentes procesos de polimerización da lugar a un producto que presenta tanto una distribución polidispersa de bloque como una distribución polidispersa de tamaños de bloque. Esto termina en la formación de productos poliméricos que presentan propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Los beneficios teóricos de la distribución polidispersa de bloque han sido previamente modelados y comentados en Potemkin, Physical Review E (1998), 57(6), p. 6902-6912, y Dobrynim, J.Chem. Phys (1997) 107(21), p. 9234-9238.

En otro aspecto, los polímeros de la invención, especialmente los fabricados en un reactor de polimerización en disolución en continuo, poseen una distribución más probable de longitudes de bloque. Los polímeros más preferidos de acuerdo con la invención son copolímeros de multi-bloques que contienen 4 o más bloques o segmentos incluyendo bloques terminales.

El siguiente tratamiento matemático de los polímeros resultantes está basado en parámetros deducidos de forma teórica que, se piensa, se aplican a los polímeros presentes inventados y que demuestran que, de manera especial en un reactor de mezcla buena, continuo y en estado estacionario, que las longitudes de bloque del polímero resultante preparado usando 2 o más catalizadores se conforman cada una hasta obtener la distribución más probable, deducida de la siguiente forma, en la que p_i es la probabilidad de propagación con respecto a las secuencias de bloque a partir del catalizador i . El tratamiento teórico está basado en las suposiciones estándar y métodos conocidos en la técnica y se usa para predecir los efectos de los parámetros cinéticos de polimerización sobre la arquitectura molecular, incluyendo el uso de las expresiones de velocidad de reacción de acción de masas que no se ven afectadas por la longitud de cadena o de los bloques. Dichos métodos se han descrito previamente en W.H. Ray, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C8, 1 (1972) y A. E. Hamielec y J. F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K. H. Reichert y W. Geisler, Eds., Hanser, Munich, 1983. Además, se asume que las secuencias adyacentes formadas por el mismo catalizador forman un solo bloque. Para el catalizador i , la fracción de secuencias de longitud n viene dada por $X_i[n]$, en la que n es un número entero de 1 a infinito que representa el número de unidades monoméricas del bloque.

$$X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)} \quad \text{distribución más probable de las longitudes de bloque}$$

$$N_i = 1 / (1-p_i) \quad \text{longitud de bloque media en número}$$

Cada catalizador presenta una probabilidad de propagación (p_i) y forma un segmento polimérico que presenta una distribución y longitud de bloque media única. En el aspecto más preferido, la probabilidad de propagación se define como:

$$P_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]}$$

para cada catalizador $i = \{1, 2, \dots\}$, en la que,

$R_p[i]$ = velocidad de consumo de monómero por parte del catalizador i , (moles/l),

$R_t[i]$ = velocidad total de transferencia de cadena y terminación para el catalizador i , (moles/l)

5 $R_s[i]$ = velocidad de transporte de cadena con polímero latente a otros catalizadores, (moles/l), y

$[C_i]$ = concentración de catalizador i (moles/l)

Cadenas de polímero latente se refiere a cadenas poliméricas que están unidas a CSA.

El consumo total de monómero o la velocidad de propagación del polímero, $R_p[i]$, se define usando la constante de velocidad aparente, \bar{k}_{pi} , multiplicado por la concentración total de monómero, $[M]$, como se muestra a continuación:

$$10 \quad R_p[i] = \theta \bar{k}_{pi} [M][C_i]$$

La velocidad total de transferencia de cadena se proporciona a continuación incluyendo valores para la transferencia de cadena a hidrógeno (H_2), eliminación beta de hidruro y transferencia de cadena a agente de transporte de cadena (CSA). El tiempo de residencia en el reactor viene dado por θ y cada valor k con subíndices es una constante de velocidad.

$$15 \quad R_t[i] = \theta k_{H_2i}[H_2][C_i] + \theta k_{\beta i}[C_i] + \theta k_{ai}[CSA][C_i]$$

Para un sistema de catalizador dual, la velocidad de transporte de cadena del polímero entre los catalizadores 1 y 2 viene dada por la siguiente:

$$R_s[1] = R_s[2] = \theta k_{a1}[CSA] \theta k_{a2}[C_1][C_2].$$

20 Si se emplean más de 2 catalizadores, entonces existen términos adicionales y se genera complejidad en la relación teórica de $R_s[i]$, pero la conclusión última de que las distribuciones de longitud de bloque resultantes son las más probables no se ve afectada.

Según se usa en el presente documento con respecto al compuesto químico, a menos que se indique específicamente lo contrario, el singular incluye todas las formas isoméricas y vice versa (por ejemplo, "hexano, incluye todos los isómeros de hexano de forma individual o colectiva). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan de manera intercambiable en el presente documento 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, es decir, si el mismo soporta o no una carga o una carga parcial o se encuentra unido a otro átomo. El término "heteroátomo" se refiere a un átomo diferente de carbono o hidrógeno. Heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge. El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de punto de fusión cristalino tal y como se determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente.

El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que únicamente contienen hidrógeno y átomos de carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o no saturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Ejemplos incluyen grupos alquil-, cicloalquil-, alquenil-, alcadienil-, cicloalquenil-, cicloalcadienil-, aril- y alquinil-. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que se encuentra sustituido con uno o más grupos sustituyentes que no son de hidrocarbilo. La expresión "heteroátomo que contiene hidrocarbilo" o el término "heterohidrocarbilo" se refieren a grupos univalentes en los cuales al menos un átomo diferente de hidrógeno o carbono se encuentra presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. El término "heterocarbilo" se refiere a grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos y sin átomos de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo así como también los enlaces entre cualesquiera dos heteroátomos, puede ser un enlace covalente sencillo o múltiple o un enlace de coordinación o dativo. De este modo, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocicloalquil-, heterocicloalquil-sustituido con aril-, heteroaril-, heteroalquil- sustituido con alquil-, alcoxi-, ariloxi-, dihidrocarbiliboril-, dihidrocarbilsilil-, dihidrocarbilsilil-, hidrocarbilitio- o hidrocarbilseleno- se encuentra dentro del alcance del término heteroalquilo. Ejemplos de grupos heteroalquilo apropiados incluyen grupos cianometil-, benzoilmetil-, (2-piridil)metil- y trifluorometil-.

Según se usa en el presente documento, el término "aromático" se refiere a un sistema de anillo conjugado, cíclico y

5 poliatómico que contiene $(4\delta+2)$ electrones- π , en el que δ es un número entero mayor o igual a 1. El término "condensado" según se usa en el presente documento con respecto al sistema de anillo que contiene dos o más anillos cíclicos y poliatómicos significa que con respecto a al menos dos de sus anillos, se incluye al menos un par de átomos adyacentes en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un anillo aromático sencillo o anillos aromáticos múltiples que se encuentran condensados, unidos por medio de enlace covalente, o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Ejemplos de anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

10 "Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono son sustituidos por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalo (por ejemplo, CF_3), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro e hidrocarburos tanto saturados como insaturados que se encuentran condensados con el anillo(s) aromático(s), unidos por medio de enlace covalente o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo de enlace común también puede ser un carbonilo como en benzofenona o un oxígeno como en éter difenílico o nitrógeno como en difenilamina.

15 La expresión, "índice de incorporación de comonomero", se refiere al porcentaje de comonomero incorporado en un copolímero preparado bajo condiciones de polimerización representativas por parte de un catalizador, bajo la consideración de la ausencia de otros catalizadores de polimerización, de manera ideal en condiciones de polimerización en disolución, en continuo y en estado estacionario, en un diluyente de hidrocarburo a valores de conversión de monómero elevados. La selección de los complejos de metal o de las composiciones de catalizador que presentan la diferencia más grande en cuanto a índices de incorporación de comonomero da lugar a copolímeros de dos o más monómeros que presentan la diferencia más grande en cuanto a propiedades de bloque o segmento, tales como densidad.

25 En determinadas circunstancias, se puede determinar el índice de incorporación de comonomero de manera directa, por ejemplo mediante el uso de técnicas de espectroscopia de RMN. Sin embargo, con frecuencia, se puede determinar cualquier diferencia en la incorporación del comonomero de manera indirecta. Para los polímeros formados a partir de monómeros múltiples, esto se puede conseguir por medio de varias técnicas basadas en las reactividades monoméricas.

30 Para los copolímeros producidos por medio de un catalizador dado, se determinan las cantidades relativas de comonomero y monómero en el copolímero y con ello la composición del copolímero por medio de las velocidades de reacción relativas de comonomero y monómero. Matemáticamente, la proporción molar de comonomero con respecto a monómero viene dada por:

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{[\text{comonomero}]}{[\text{monómero}]} \right)_{\text{polímero}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

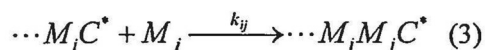
35 En la que R_{p2} y R_{p1} son las velocidades de polimerización del comonomero y monómero respectivamente y F_2 y F_1 son las fracciones molares de cada uno en el polímero. Debido a que $F_1 + F_2 = 1$, se puede reorganizar esta ecuación en

$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

40 Típicamente, las velocidades individuales de polimerización de comonomero y monómero son funciones complejas de temperatura, catalizador y concentraciones de monómero/comonomero. En el límite en el que la concentración de comonomero en el medio de reacción cae hasta cero, R_{p2} cae hasta cero, F_2 se hace cero y el polímero consiste en monómero puro. En el caso limitante en el que no hay monómero en el reactor, R_{p1} se hace cero y F_2 es uno (con la condición de que el comonomero puede polimerizar solo).

Para la mayoría de los catalizadores homogéneos, la proporción de comonomero con respecto a monómero en el reactor determina en gran medida la composición de polímero tal y como se determina de acuerdo con cualquier Modelo de Copolimerización Terminal o el Modelo de Copolimerización Penúltima.

45 Para los copolímeros aleatorios en los cuales la identidad i del último monómero insertado indica la velocidad a la cual se insertan los monómeros posteriores, se emplea un modelo de copolimerización terminal. En este modelo las reacciones de inserción del tipo



50 en la que C^* representa el catalizador, M_i representa el monómero i , y k_{ij} es la constante de velocidad que presenta la ecuación de velocidad

$$R_{p_j} = k_{ij} [\dots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

La fracción molar de comonomero ($i=2$) en el medio de reacción viene definida por medio de la ecuación:

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

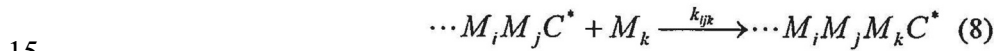
5 Tal y como se describe en George Odian, *Principles of Polymerization*, Segunda Edición, John Wiley and Sons, 1970, se puede deducir una ecuación simplificada para la composición de comonomero, como se muestra a continuación:

$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6).$$

10 A partir de esta ecuación, la fracción molar de comonomero del polímero únicamente depende de la fracción molar de comonomero en el medio de reacción y de dos proporciones de reactividad dependientes de la temperatura en términos de constantes de velocidad de inserción tales como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7).$$

De manera alternativa, en el modelo de copolimerización penúltima, las identidades de los dos últimos monómeros insertados en la cadena polimérica en crecimiento dictan la velocidad de la inserción posterior de monómero. Las reacciones de polimerización son de la forma



y las ecuaciones de velocidad individuales son:

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\dots M_i M_j C^*] [M_k] \quad (9).$$

El contenido de comonomero se puede calcular (de nuevo como se describe en George Odian, Supra) como:

$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

20 en la que X viene definida como:

$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

y las proporciones de reactividad se definen como:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (12).$$

Para el presente modelo también la composición de polímero es una función únicamente de la proporciones de

reactividad que dependen de la temperatura y de la fracción molar de comonomero del reactor. Esto mismo también resulta cierto cuando puede tener lugar la inserción inversa de monómero o comonomero o en el caso de interpolimerización de más de dos monómeros.

Se pueden predecir las proporciones de reactividad en los modelos anteriores usando técnicas teóricas bien conocidas o que se deducen empíricamente de los actuales datos de polimerización. Se describen técnicas teóricas apropiadas, por ejemplo, en B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Tercera Edición, Prentice-Hall, 1989 y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Ecuación de estado, *Chemical Engineering Science*, 1972, pp. 1197-1203. Se pueden usar programas de soporte lógico disponibles comercialmente para contribuir a deducir las proporciones de reactividad a partir de los datos deducidos experimentalmente. Un ejemplo de dicho soporte lógico es *Aspen Plus from Aspen Technology, Inc.*, Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 Estados Unidos.

Monómeros

Los monómeros apropiados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención incluyen propileno, 4-metil-1-penteno, estireno u otra α -olefina C_{4-20} y uno o más monómeros polimerizables por adición diferentes de los anteriores, así como también cualesquiera comonomeros copolimerizables adicionales. Ejemplos de comonomeros apropiados incluyen etileno y cadenas lineales o α -olefinas ramificadas de 4 a 30, preferentemente de 4 a 20 átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododecano y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di- y poli-olefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etiliden norborneno, vinil norborneno, dicitopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; compuestos vinílicos aromáticos tales como mono o poli alquilestirenos (incluyendo estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno) y derivados que contienen grupos funcionales, tales como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzónico, vinilbenzoato de metilo, acetato de vinilbencilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, α -metilestireno, cloruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

Agentes de transporte de cadena

La expresión "agente de transporte" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos empleados en la composición definida anteriormente en el presente documento y que es capaz de intercambiar polimerilo entre al menos dos sitios activos de los catalizadores incluidos en la composición bajo las condiciones de la polimerización. Es decir, la transferencia del fragmento polimérico tiene lugar tanto desde como hasta uno o más de los sitios activos del catalizador. En contraste con el agente de transporte, el "agente de transferencia de cadena" provoca la terminación de la cadena polimérica y la transferencia de una vez de cantidades de polímero en crecimiento desde el catalizador hasta el agente de transferencia. Preferentemente, el agente de transporte tiene una proporción de actividad de R_{A-B}/R_{B-A} desde 0,01 a 100, preferentemente de 0,1 a 10, del modo más preferido de 0,5 a 2,0 y del modo más altamente preferido de 0,8 a 1,2, en el que R_{A-B} es la velocidad de transferencia de polimerilo desde el sitio activo del catalizador A hasta el sitio activo del catalizador B por medio del agente de transporte, y R_{B-A} es la velocidad de transferencia inversa de polimerilo, es decir, la velocidad de intercambio que comienza desde el sitio activo del catalizador B hasta el sitio activo del catalizador A por medio del agente de transporte. De manera deseable, el intermedio formado entre el agente de transporte y la cadena de polimerilo es suficientemente estable de forma que la terminación de cadena es suficientemente infrecuente. De manera deseable, menos de 90%, preferentemente menos e 75%, más preferentemente menos de 50% y del modo más deseable menos de 10% de los productos de polimerilo-lanzadera se encuentran terminados antes de conseguir 3 segmentos o bloques poliméricos distinguibles. De manera ideal, la velocidad de transporte de cadena (definida como el tiempo necesario para transferir una cadena polimérica desde un sitio de catalizador hasta el agente de transporte de cadena y posteriormente de vuelta al sitio activo) es equivalente o más rápida que la velocidad de terminación polimérica, incluso hasta 10 o incluso hasta 100 veces más rápida que la velocidad de terminación polimérica. Esto permite la formación de bloques poliméricos en la misma escala temporal que la propagación polimérica.

Seleccionando diferentes combinaciones de catalizadores que presentan diferentes velocidades de incorporación de comonomero así como también diferentes reactividades, y por medio de emparejamiento de diferentes agentes de transporte o mezclas de agentes con estas combinaciones de catalizador, se pueden preparar productos poliméricos que presentan segmentos de diferentes densidades o concentraciones monoméricas, diferentes longitudes de bloque, y números diferentes de dichos segmentos o bloques en cada copolímero. Por ejemplo, si la actividad del agente de transporte es baja con respecto a la velocidad de propagación de cadena polimérica de catalizador de uno o más catalizadores, se pueden obtener copolímeros de multi-bloques de longitud de bloque mas larga y mezclas poliméricas. Por el contrario, si el transporte es muy rápido con respecto a la propagación de cadena polimérica, se obtiene un copolímero que presenta una estructura de cadena más aleatoria y longitudes de bloque más cortas. Un agente de transporte extremadamente rápido puede producir un copolímero de multi-bloques que presenta

propiedades de copolímero sustancialmente aleatorias. Por medio de la selección apropiada tanto de la mezcla de catalizador como del agente de transporte, se pueden obtener copolímeros de bloque relativamente puros, copolímeros que contienen bloques o segmentos de polímero relativamente grandes y/o mezclas de los anteriores con diferentes homopolímeros de etileno y/o copoolímeros.

5 Se puede seleccionar una composición apropiada que comprende el Catalizador A, Catalizador B y un agente de transporte de cadena para la presente invención por medio del procedimiento de multi-etapa especialmente adaptado para la diferenciación de bloques basándose en la incorporación de comonomero:

10 I. Se polimerizan uno o más monómeros, preferentemente olefinas, aptos para polimerización por adición usando una mezcla que comprende un catalizador potencial y un agente potencial de transporte de cadena. De manera deseable, este ensayo de polimerización se lleva a cabo usando un reactor continuo o semi-continuo (es decir, sin re-suministro de catalizador o agente de transporte), preferentemente con una concentración de monómero relativamente constante, operando en condiciones de polimerización en disolución, típicamente usando una proporción molar de catalizador con respecto a agente de transporte de cadena de 1:5 a 1:500. Tras la formación de una cantidad apropiada de polímero, la reacción se termina por medio de la adición de un veneno de catalizador y se miden las propiedades del polímero (Mw, Mn y Mw/Mn o PDI).

15 II. Se repiten la polimerización anterior y el ensayo de polímero para varios tiempos de reacción diferentes, proporcionando una serie de polímeros que presentan un intervalo de rendimientos y de valores de PDI.

20 III. Los pares de catalizador/agente de transporte demuestran que las transferencias de polímero significativa por un lado hacia y por otro desde el agente de transporte están caracterizadas por una serie de polímeros en la que el PDI mínimo es menor de 2,0, más preferentemente menor de 1,5 y del modo más preferido menor de 1,3. Además, si tiene lugar el transporte de cadena, aumenta el Mn del polímero, preferentemente casi hasta linealidad, a medida que aumenta la conversión. Del modo más preferido, los pares catalizador/agente de transporte son los que proporcionan un Mn de polímero como una función de la conversión (o rendimiento polimérico) que se ajusta a una línea con una precisión estadística (R^2) mayor de 0,95, preferentemente mayor de 0,99.

25 Posteriormente se llevan a cabo las etapas I-III para uno o más pares adicionales de catalizadores potenciales y/o supuestos agentes de transporte.

30 A continuación, se selecciona una composición apropiada que comprende el Catalizador A, Catalizador B y uno o más agentes de transporte, de manera que los dos catalizadores experimenten cada uno el transporte de cadena con uno o más de los agentes de transporte de cadena, y el Catalizador A tiene un índice de incorporación de comonomero más elevado (o de lo contrario es capaz de formar un polímero diferenciado de forma selectiva) en comparación con el Catalizador B bajo las condiciones de reacción escogidas. Del modo más preferido, al menos uno de los agentes de transporte de cadena experimenta transferencia de polímero tanto en la dirección hacia adelante como en la dirección inversa (como se identifica en el ensayo anterior) por un lado con el Catalizador A y por otro con el Catalizador B. Además, es preferible que el agente de transporte de cadena no reduzca la actividad catalítica (medida en peso de polímero producido por peso de catalizador por unidad de tiempo) de cualquier catalizador (en comparación con la actividad en ausencia de agente de transporte) en más de 60%, más preferentemente que la actividad del catalizador no se vea reducida en más de 20%, y del modo más preferido que la actividad de al menos uno de los catalizadores aumente en comparación con la actividad del catalizador en ausencia del agente de transporte.

40 De manera alternativa, también es posible detectar pares deseables de catalizador/agente de transporte llevando a cabo una serie de polimerizaciones bajo condiciones estándar de reacción por lotes y midiendo los pesos moleculares medios en número resultantes, PDI y rendimiento polimérico o velocidad de producción. Los agentes de transporte se caracterizan por rebajar el Mn resultante sin que se produzca un ensanchamiento significativo de PDI o una pérdida de actividad (reducción en cuanto a rendimiento o velocidad).

45 Los ensayos anteriores se adaptan fácilmente a técnicas de reconocimiento total rápidas usando reactores automatizados y sondas analíticas y a la formación de bloques poliméricos que presentan diferentes propiedades distintivas. Por ejemplo, se puede pre-identificar o sintetizar in situ un número de candidatos potenciales de agente de transporte por medio de la combinación de varios compuestos organometálicos con varias fuentes de protón y el compuesto o producto de reacción añadido a la reacción de polimerización que emplea una composición de catalizador de polimerización de olefinas. Se llevan a cabo varias polimerizaciones con proporciones molares variables de agente de transporte con respecto a catalizador. Como requisito mínimo, los agentes de transporte apropiados son aquellos que producen un PDI mínimo de menos de 2,0 en experimentos de rendimiento variable como se ha descrito anteriormente, al tiempo que la actividad del catalizador no se vea afectada negativamente de manera significativa, y preferentemente mejorando la actividad del catalizador, como se ha descrito anteriormente.

55 Independientemente del método de identificación, *a priori*, se entiende que la expresión agente de transporte se refiere a un compuesto que es capaz de preparar los copolímeros de bloques actualmente identificados o empleados de manera útil bajo las condiciones de polimerización descritas en el presente documento. De manera altamente deseable, se forman copolímeros de multi-bloques que presentan un número medio de bloques o segmentos por

cadena media (definido como el número medio de bloques de diferente composición dividido entre Mn del polímero) mayor de 3,0, más preferentemente mayor de 3,5, incluso más preferentemente mayor de 4,0, y menor de 25, preferentemente menor de 15, más preferentemente menor de 10, y del modo más preferido menor de 8,0, de acuerdo con la invención.

5 Los agentes de transporte apropiados para su uso en el presente documento incluyen compuestos metálicos del Grupo 1, 2, 12 ó 13 o complejos que contienen al menos un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, preferentemente hidrocarbilo sustituido con aluminio, galio o compuestos de cinc que contiene de 1 a 12 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, y sus productos de reacción con una fuente de protones. Los grupos hidrocarbilo preferidos son grupos alquilo, preferentemente lineales o ramificados, grupos alquilo C₂₋₈. Los agentes de transporte más preferidos para su uso en la presente invención son compuestos de trialquil aluminio y dialquil cinc, especialmente trietil aluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilcinc. Agentes de transporte apropiados adicionales incluyen el producto de reacción o la mezcla formada mediante la combinación del compuesto organometálico anterior, preferentemente un compuesto de trialquil(C₁₋₈) aluminio o dialquil(C₁₋₈) cinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilcinc, con menos de una cantidad estequiométrica (relativa al número de grupos hidrocarbilo) de amina secundaria o compuesto de hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina) o 2,6-difenilfenol. De manera deseable, se usa amina suficiente o reactivo de hidroxilo de manera que quede un grupo de hidrocarbilo por átomo metálico. Los productos de reacción principales de las combinaciones anteriores más deseados para su uso en la presente invención como agentes de transporte son n-octilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida), i-propilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) y n-octilaluminio di(piridil-2-metóxido), i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilaluminio di(piridin-2-metóxido), i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxido), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido), etilcinc (2,6-difenilfenóxido) y etilcinc (t-butóxido).

El artesano en la técnica apreciará que un agente de transporte apropiado para un catalizador o combinación de catalizadores no necesariamente tiene que ser tan bueno o incluso satisfactorio para su uso con un catalizador o combinación de catalizadores diferente. Algunos agentes de transporte pueden afectar de manera negativa al rendimiento de uno o más catalizadores y pueden resultar indeseables para su uso también por este motivo. Por consiguiente, de manera deseable la actividad del agente de transporte de cadena se encuentra equilibrada con la actividad catalítica de los catalizadores con el fin de lograr las propiedades deseadas del polímero. En algunas realizaciones de la invención, se pueden obtener los mejores resultados por medio del uso de agentes de transporte que tienen una actividad de transporte de cadena (medida como velocidad de transferencia de cadena) que es menor que la velocidad máxima posible.

No obstante, de manera general, los agentes de transporte preferidos poseen las velocidades más elevadas de transferencia de polímero así como también las eficacias de transferencia más elevadas (incidencias reducidas de terminación de cadena). Dichos agentes de transporte se pueden usar en concentraciones reducidas y todavía consiguen el grado deseado de transporte. Además, dichos agentes de transporte dan lugar a la producción de longitudes de bloque polimérico lo más cortas posible. De manera altamente deseable, se emplean los agentes de transporte de cadena con sitio de intercambio único debido al hecho de que se rebaja el peso molecular eficaz del polímero en el reactor, reduciendo de este modo la viscosidad de la mezcla de reacción y por consiguiente reduciendo los costes de operación.

Catalizadores

45 Los catalizadores apropiados para su uso en el presente documento incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapte a la preparación de polímeros del tipo o de la composición deseados. Se pueden emplear catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos. Ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen las composiciones conocidas de Ziegler-Natta, especialmente los haluros de metales del Grupo 4 sobre un soporte de haluros de metales del Grupo 2 o haluros mixtos y alcóxidos y los catalizadores bien conocidos basados en cromo y vanadio. Preferentemente, no obstante, debido a la facilidad de uso y para la producción de segmentos poliméricos de peso molecular estrecho en disolución, los catalizadores para su uso en el presente documento son catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico relativamente puro o un complejo de metal, especialmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados entre los Grupos 3-10 o la serie de los lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Es preferible que los catalizadores empleados en la presente memoria no afecten negativamente de forma significativa al rendimiento del otro catalizador bajo las condiciones de la presente polimerización. De manera deseable, ninguna actividad de catalizador se reduce más de 25%, preferentemente más de 10% en las condiciones de la presente polimerización.

Los complejos de metal para su uso en el presente documento que presentan un índice de incorporación de comonomero elevado (Catalizador A) incluyen complejos de metales de transición seleccionados entre los Grupos 3 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos que contienen uno o más ligandos de enlace- π deslocalizados o

ligandos polivalentes de base de Lewis. Ejemplos incluyen complejos de metalloceno, medio-metalloceno, de geometría forzada y de piridilamina polivalente u otros complejos de base poli-quelante. De manera genérica, los complejos se describen por medio de la fórmula: $MK_kX_xZ_z$ o uno de sus dímeros, en la que

5 M es un metal seleccionado entre los Grupos 3-15, preferentemente 3-10, más preferentemente 4-8 y del modo más preferido Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos;

10 K, en cada aparición, es de manera independiente un grupo que contiene electrones- π deslocalizados o uno o más pares de electrones por medio de los cuales K se encuentra unido a M, presentando dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, de manera opcional dos o más grupos K pueden unirse juntos formando una estructura de puente, y de manera más opcional uno o más grupos K pueden estar unidos a Z, a X o tanto a Z como a X;

15 X, en cada aparición, es de manera independiente un resto aniónico y monovalente que tiene hasta 40 átomos que no son hidrógeno, de manera opcional uno o más grupos X pueden estar unidos juntos formando de este modo un grupo aniónico divalente o polivalente, y de manera más opcional, uno o más grupos X y uno o más grupos Z pueden estar unidos juntos formando de este modo un resto que por un lado se une por medio de enlace covalente a M y por otro se encuentra coordinado con el mismo;

Z, en cada aparición, es de manera independiente ligado donador, de base de Lewis y neutro de hasta 50 átomos que no son hidrógeno que contiene al menos un par de electrones no compartido a través del cual Z se encuentra coordinado con M;

k es un número entero de 0 a 3;

20 x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

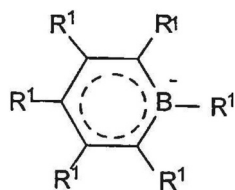
la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

25 Los complejos metálicos apropiados incluyen los que contienen de 1 a 3 grupos ligandos neutros o aniónicos unidos por medio de enlace- π , que pueden ser grupos de ligandos aniónicos, unidos por medio de enlace- π , deslocalizados, cíclicos o no cíclicos. Ejemplos de dichos grupos de enlace- π son grupos de dienilo y de dieno, cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratabenceno, fosfol y grupos areno. Por la expresión "de enlace- π " se entiende que el grupo de ligando se encuentra unido al metal de transición compartiendo los electrones de un enlace- π parcialmente deslocalizado.

30 Cada átomo del grupo de enlace- π deslocalizado puede estar sustituido de manera independiente con un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, heteroátomos de hidrocarbilo sustituido en los que el heteroátomo está seleccionado entre el Grupo 14-16 de Tabla Periódica de los Elementos, y dichos radicales de heteroátomo sustituido con hidrocarbilo además están sustituidos con un resto que contiene un heteroátomo del Grupo 15 ó 16. Además, dos o más de dichos radicales pueden formar juntos un sistema de anillo condensado, incluyendo sistemas de anillo condensado parcial o totalmente hidrogenados, o pueden formar un metalloceno con el metal. Se incluyen en el término "hidrocarbilo" radicales alquilo cíclicos, ramificados y lineales C_{1-20} , radicales aromáticos C_{6-20} , radicales aromáticos sustituidos con alquilo C_{7-20} y radicales alquilo sustituidos con arilo C_{7-20} . Los radicales de heteroátomo sustituido con hidrocarbilo apropiados incluyen radicales mono-, di- y tri-sustituidos de boro, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo u oxígeno mientras que cada uno de los grupos de hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos incluyen grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinilo, trimetilsililo, trietilsililo, t-butildimetilsililo, metildi(t-butil)sililo, trifenilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de restos que contienen heteroátomo del Grupo 15 ó 16 incluyen restos amino, fosfino, alcoxi o alquiltio o sus derivados divalentes, por ejemplo, amida, fosfido o grupos alquilenoxi o alquilentio unidos al metal de transición o al metal lantánido, y unidos al grupo hidrocarbilo, grupo con enlace- π o heteroátomo con sustitución de hidrocarbilo.

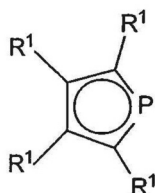
45 Ejemplos apropiados de grupos de enlace- π deslocalizado y aniónicos incluyen grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantraceno, hexahidroantraceno, decahidroantraceno, fosfol y grupos boratabencilo, así como también sus derivados sustituidos de manera inerte, especialmente sus derivados sustituidos con hidrocarbilo C_{1-10} o sustituidos con tris-(hidrocarbilo C_{1-10})sililo. Los grupos de enlace- π deslocalizados aniónicos preferidos son ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, tetrametilsililciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidro-fluorenilo, 1-indaceno, 3-pirrolidinoindenilo, 3,4-(ciclopenta(l)fenantren-1-ilo y tetrahidroindenilo.

50 Los ligandos de boratabenceno son ligandos aniónicos que contienen boro y análogos de benceno. Se conocen previamente en la técnica y han sido descritos por G. Herberich y col., en *Organometallics*, 14,1, 471-480 (1995). Los ligandos de boratabenceno preferidos se corresponden con la fórmula:



5 en la que R^1 es un sustituyente inerte, preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, halo o germilo, presentando dicho R^1 hasta 20 átomos de carbono sin contar hidrógeno, y de manera opcional dos grupos R^1 adyacentes se pueden juntar. En los complejos que implican derivados divalentes de dichos grupos de enlace- π deslocalizado uno de sus átomos se encuentra unido por medio de un enlace covalente o un grupo divalente unido de forma covalente a otro átomo del complejo, formando de este modo un sistema de puente.

10 Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos que contienen fósforo de grupo ciclopentadienilo. Se conocen previamente en la técnica y han sido descritos por el documento WO 98/50392 y en algún otro. Los ligandos de fosfol preferidos se corresponden con la fórmula:



en la que R^1 es como se ha definido previamente.

Los complejos de metal de transición preferidos para su uso en el presente documento se corresponden con la fórmula: $MK_kX_xZ_z$ o su dímero, en la que:

15 M es un metal del Grupo 4;

K es un grupo que contiene electrones- π deslocalizados por medio de los cuales K se encuentra unido a M, presentando dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, de manera opcional dos o más grupos K pueden unirse juntos formando una estructura de puente, y de manera más opcional uno o mas grupos K pueden estar unidos a X o Z;

20 X, en cada aparición, es un resto aniónico y monovalente que tiene hasta 40 átomos que no son hidrógeno, de manera opcional uno o más grupos X y uno o más grupos K pueden estar unidos juntos formando un metalociclo, y de manera más opcional uno o más grupos X y uno más Z se unen formando de este modo un resto que por un lado se une por medio de enlace covalente a M y por otro se encuentra coordinado con el mismo;

25 Z es de manera independiente ligado donador, de base de Lewis y neutro de hasta 50 átomos que no son hidrógeno que contiene al menos un par de electrones no compartido a través del cual Z se encuentra coordinado con M;

k es un número entero de 0 a 3;

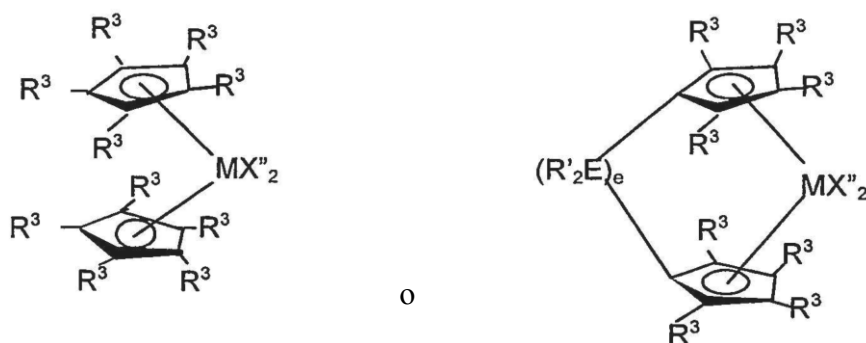
x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

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

Los complejos preferidos incluyen los que contienen bien uno o bien dos grupos K. Los últimos complejos incluyen los que contienen el grupo puente que une los dos grupos K. Grupos puente preferidos son los que corresponden a la fórmula (ER'_2) en la que E es silicio, germanio, estaño o carbono, R' , en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno o un grupo seleccionado entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y sus combinaciones, presentando dicho R' hasta 30 átomos de carbono o de silicio, y e es de 1 a 8. Preferentemente, R' , en cada aparición, es de manera independiente metilo, etilo, propilo, bencilo, terc-butilo, fenilo, metoxi, etoxi o fenoxi.

Ejemplos de complejos que contienen dos grupos K son compuestos que se corresponden con la fórmula:



en la que:

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

5 R^3 , en cada aparición, está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y sus combinaciones, presentando dicho R^3 hasta 20 átomos que no son hidrógeno, o los grupos R^3 adyacentes forman juntos un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando de este modo un sistema de anillo condensado, y

10 X'' , en cada aparición, es de manera independiente un grupo de ligando aniónico de hasta 40 átomos que no son hidrógeno, o dos grupos X'' forman juntos un grupo de ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos que no son hidrógeno o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos que no son hidrógeno unidos por medio de electrones- π deslocalizados a M, en el que M se encuentra en estado de oxidación formal +2, y

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

Ligandos de puente ejemplares que contienen dos grupos de enlace- π son:

15 dimetilbis(ciclopentadienil)silano, dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano, dimetilbis(2-etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis(2-t-butilciclopentadien-1-il)silano, 2,2-bis(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidroinden-1-il)silano, dimetilbis(fluoren-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-feniliden-1-il)silano, dimetilbis(2-metiliden-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(fluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(octahidrofluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(tetrahidrofluoren-1-il)silano, (1,12,2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)disilano, (1,2-bis(ciclopentadienil)etano y dimetil(ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

20 Los grupos X'' preferidos son seleccionados entre grupos hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, halohidrocarbilo, halosililo, sililhidrocarbilo y aminohidrocarbilo, o dos grupos X'' forman juntos un derivado divalente o un dieno conjugado o también juntos forman un dieno conjugado, neutro de enlace- π . Los grupos X'' más preferidos son los grupos hidrocarbilo C_{1-20} .

25 Ejemplos de complejos metálicos de la fórmula anterior apropiados para su uso en la presente invención incluyen:

bis(ciclopentadienil)circoniodimetilo,

bis(ciclopentadienil)circonio dibencilo,

bis(ciclopentadienil)circonio metil bencilo,

bis(ciclopentadienil)circonio metil fenilo,

30 bis(ciclopentadienil)circoniodifenilo,

bis(ciclopentadienil)titanio-alilo,

bis(ciclopentadienil)circoniometilmetóxido,

bis(ciclopentadienil)circoniometilcloruro,

bis(pentametilciclopentadienil)circoniodimetilo,

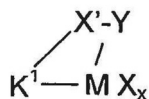
35 bis(pentametilciclopentadienil)titaniodimetilo,

- bis(indenil)circoniodimetilo
 indenilfluorenilcirconiodimetilo,
 bis(indenil)circoniodimetil(2-(dimetilamino)bencilo),
 bis(indenil)circoniometiltrimetilsililo,
 5 bis(tetrahidroindenil)circoniometiltrimetilsililo,
 bis(pentametilciclopentadienil)circoniometilbencilo,
 bis(pentametilciclopentadienil)circoniodibencilo,
 bis(pentametilciclopentadienil)circoniometilmetóxido,
 bis(pentametilciclopentadienil)circoniometilcloruro,
 10 bis(metiletilciclopentadienil)circoniodimetilo,
 bis(butilciclopentadienil)circoniodibencilo,
 bis(t-butilciclopentadienil)circoniodimetilo,
 bis(etiltetrametilciclopentadienil)circoniodimetilo,
 bis(metilpropilciclopentadienil)circoniodibencilo,
 15 bis(trimetilsililciclopentadienil)circoniodibencilo,
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)circoniodicloruro,
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)circoniodimetilo,
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) alilo,
 dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)circoniodicloruro,
 20 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)circoniodicloruro,
 (dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo,
 (dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo,
 dimetilsililbis(indenil)circoniodicloruro,
 dimetilsililbis(indenil)circoniodimetilo,
 25 dimetilsililbis(2-metilindenil)circoniodimetilo,
 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)circoniodimetilo,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)circonio-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio (II), 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahidroinden-1-il)circoniodicloruro,
 30 dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahidroinden-1-il)circoniodimetilo,
 dimetilsililbis(tetrahidroindenil)circonio (II), 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)circonio dimetilo,
 dimetilsililbis(fluorenil)circoniodimetilo,
 dimetilsililbis(tetrahidrofluorenil)circonio bis(trimetilsililo),
 35 etilenbis(indenil)circoniodicloruro,
 etilenbis(indenil)circoniodimetilo,

etilenbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circoniodicloruro,
 etilenbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circoniodimetilo,
 (isopropiliden)(ciclopentadienil)(fluorenil)circoniodimetilo, y
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)circonio dimetilo.

- 5 De los complejos anteriores, normalmente, se emplean en el presente documento los complejos de etilen bisindenilo racémicos de metales del Grupo 4, especialmente Zr, y sus derivados sustituidos de forma inerte, tales como complejos de etilen bis(indenil)circonio sustituidos con 1- o 2-t-butildimetilsiloxi-, como se describe en Macromolecules 33, 9200-9204 (2000), complejos de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio u otros complejos de etilen bis(indenil)circonio racémicos capaces de inserción de monómero 2,1 o 3,1 o avance de cadena.
- 10 Otra clase de complejos de metal utilizados en la presente invención corresponde a la fórmula anterior: MKZ_xX_x o uno de sus dímeros, en la que M, K, X, x y z son como se ha definido anteriormente, y Z es un sustituyente de hasta 50 átomos que no son hidrógeno y que junto con K forman un metalociclo con M.

- Sustituyentes de Z preferidos incluyen grupos que contienen hasta 30 átomos que no son hidrógeno que comprenden al menos un átomo que es oxígeno, boro o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos directamente unido a K, y un átomo diferente, seleccionado entre el grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre que se encuentra unido por medio de enlace covalente a M.
- 15 De manera más específica esta clase de complejos de metal del Grupo 4 usados de acuerdo con la presente invención incluye "catalizadores de geometría forzada" que corresponden a la fórmula:



- 20 en la que:

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

K^1 es un grupo de ligando con enlace- π deslocalizado opcionalmente sustituido con de 1 a 5 grupos R^2 ;

- R^2 , en cada aparición, es seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y sus combinaciones, presentando dicho R^2 hasta 20 átomos que no son hidrógeno, o los grupos R^2 adyacentes forman un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo), constituyendo de este modo un sistema de anillo condensado,
- 25

cada X es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o sililo, presentando dicho grupo hasta 20 átomos que no son hidrógeno, o dos grupos X forman juntos un dieno conjugado C_{5-30} o uno de sus derivados divalentes;

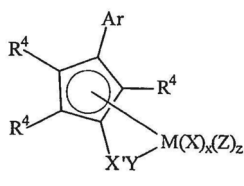
x es 1 ó 2;

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

X' es SiR'_2 , CR'_2 , $SiR'_2SiR'_2$, $CR'_2CR'_2$, $CR'=CR'$, $CR'_2SiR'_2$ o GeR'_2 , en la que

R', en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno o un grupo seleccionado entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y sus combinaciones, presentando dicho R' hasta 30 átomos de carbono o de silicio.

- 35 Ejemplos específicos de los complejos de metal anteriores con geometría forzada incluyen compuestos que se corresponden con la fórmula:



en la que,

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

5 R^4 , en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno, Ar, o un grupo diferente de Ar seleccionado entre hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilmilgermilo, haloar, hidrocarbiloxi, trihidrocarbilsiloxi, bis(trihidrocarbilsilil)amino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbadiamino, hidrocarbilmilimino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbadiilfosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbiloxi, hidrocarbilo con sustitución de trihidrocarbilsililo, hidrocarbilo con sustitución de trihidrocarbilsiloxi, hidrocarbilo con sustitución de bis(trihidrocarbilsilil)amino, hidrocarbilo con sustitución de di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilenamino, hidrocarbilo con sustitución de di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilenfosfino o hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilsulfido, presentando dicho grupo R hasta 40 átomos sin contar hidrógeno, y de manera opcional dos grupos R^4 adyacentes se pueden unir juntos formando un grupo de anillo condensado policíclico;

M es titanio;

X' es SiR^6_2 , CR^6_2 , $SiR^6_2SiR^6_2$, $CR^6_2CR^6_2$, $CR^6=CR^6$, $CR^6_2SiR^6_2$, BR^6 , BR^6L o GeR^6_2 ;

Y es $-O-$, $-S-$, NR^5 , $-PR^5$; $-NR^5_2$ o PR^5_2 ;

15 R^5 , en cada aparición, es de manera independiente hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo, presentando dicho R^5 hasta 20 átomos diferentes de hidrógeno y de manera opcional dos grupos R^5 junto con Y y Z forman un sistema de anillo;

20 R^6 , en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, $-NR^5_2$ y sus combinaciones, presentando dicho R^6 hasta 20 átomos que no son hidrógeno, y de manera opcional, dos grupos R^6 o R^6 junto con Z forman un sistema de anillo;

Z es un dieno neutro o una base de Lewis monodentada o polidentada opcionalmente unida a R^5 , R^6 o X;

X es hidrógeno, un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos X se unen juntos para formar de este modo un grupo de ligando divalente;

x es 1 o 2; y

25 z es 0,1 ó 2.

Ejemplos preferidos de los complejos de metal anteriores son el grupo ciclopentadienilo sustituido en las posiciones 3 y 4 o el grupo indenilo con un grupo Ar.

Ejemplos de los complejos de metal anteriores incluyen:

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

30 (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio dimetilo,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40 (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno;

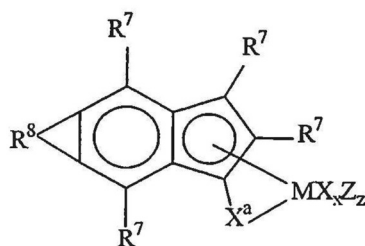
dicloruro de (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,

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

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

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

Ejemplos adicionales de complejos de metal apropiados para su uso como catalizador (A) en el presente documento son los complejos policíclicos que se corresponden con la fórmula:



30

en la que M es titanio y estado de oxidación formal de +2, +3 ó +4;

5 R^7 , en cada aparición, es de manera independiente hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, haluro, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilenfosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo con sustitución halo, hidrocarbilo con sustitución hidrocarbiloxi, hidrocarbilo con sustitución sililo, hidrocarbilo con sustitución hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilsililamino, hidrocarbilo con sustitución de di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilenamino, hidrocarbilo con sustitución de di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilenfosfino o hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilsulfido, presentando dicho grupo R^7 hasta 40 átomos sin contar hidrógeno, y de manera opcional dos o más de los grupos anteriores pueden juntos formar un derivado divalente;

10 R^8 es un grupo hidrocarbilenos o grupo hidrocarbilenos sustituido que forma un sistema condensado con el resto del complejo de metal, presentando dicho R^8 de 1 a 30 átomos sin contar hidrógeno;

X^8 es un resto divalente, o un resto que comprende uno enlace- σ y un par de electrones neutros capaces de formar un enlace covalente coordinado con M, comprendiendo dicho X^a boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y también comprendiendo nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

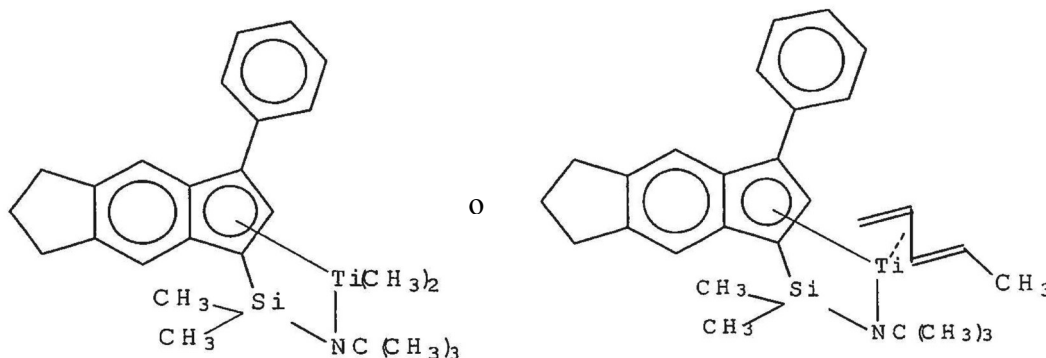
15 X es un grupo de ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos exclusivos de la clase de ligandos que son grupos de ligando con enlace- π deslocalizado y cíclicos y de manera opcional dos grupos forman juntos un grupo de ligando divalente;

Z, en cada aparición, es de manera independiente un compuesto ligante neutro que presenta hasta 20 átomos de;

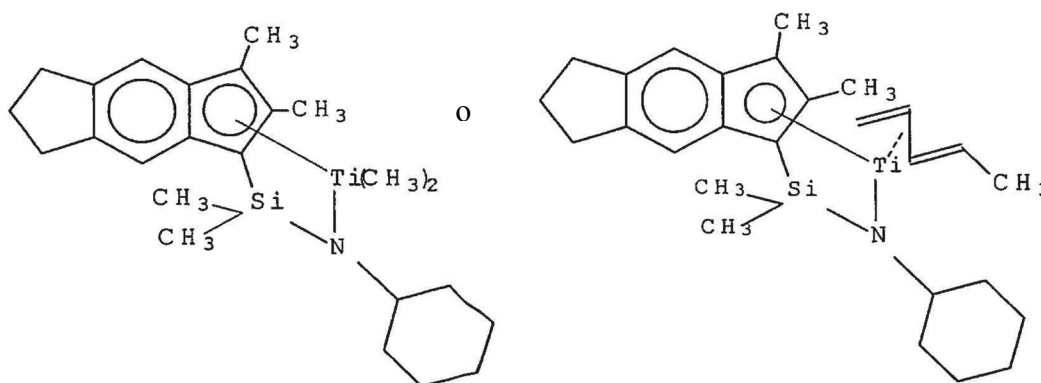
x es 0, 1 ó 2; y

20 z es cero o 1.

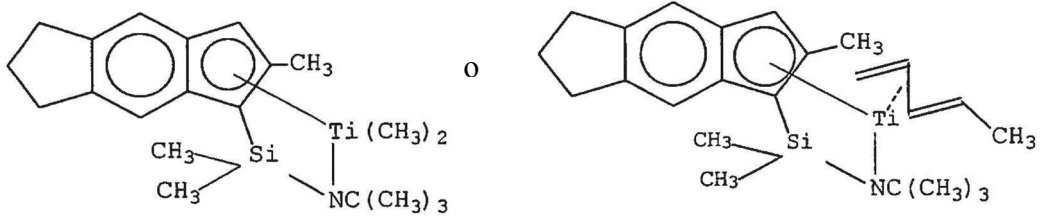
Ejemplos preferidos de dichos complejos son complejos de s-indecenilo con sustitución de 3-fenilo que se corresponden con la fórmula:



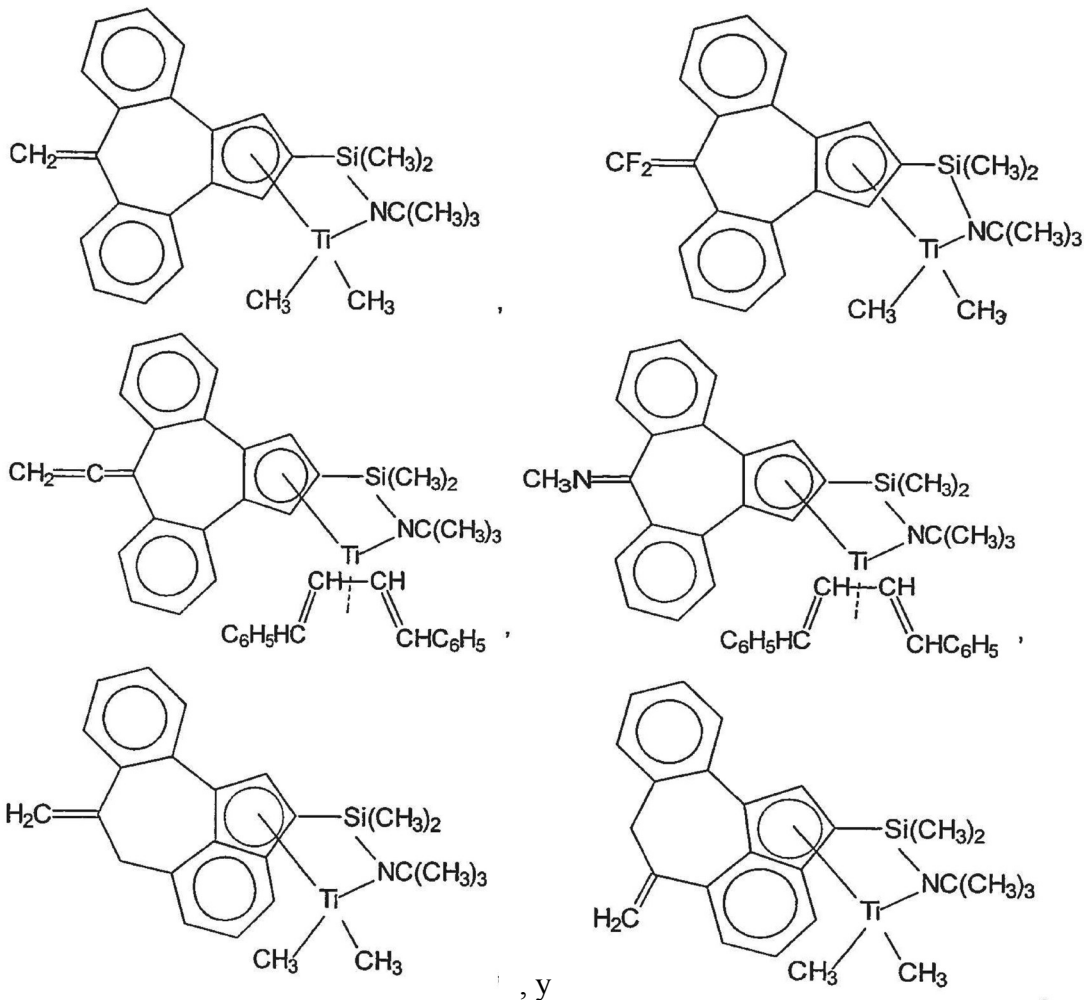
25 complejos de s-indecenilo con sustitución de 2,3-dimetilo que se corresponden con las fórmulas:



o complejos de s-indecenilo con sustitución de 2-metilo que se corresponden con la fórmula:

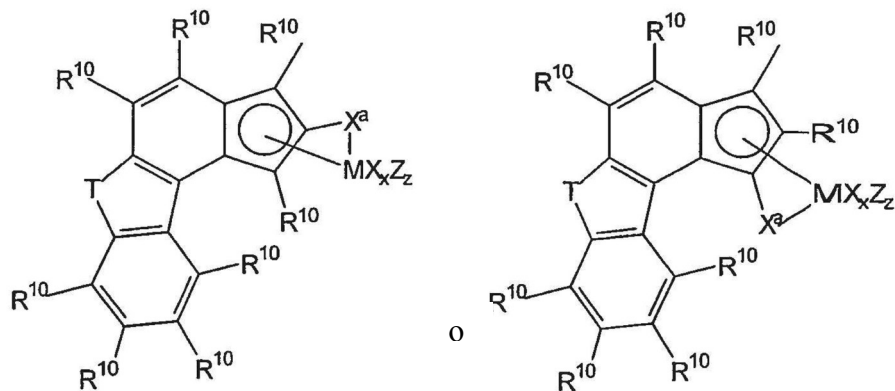


5 Ejemplos adicionales de complejos de metal que se pueden emplear de forma útil como catalizador (A) de acuerdo con la presente invención incluyen los de fórmula:



10 Complejos de metal específicos incluyen:
 (8-metilen-1,8-dihidroindeno[1,2-b]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (8-metilen-1,8-dihidroindeno[1,2-b]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
 (8-metilen-1,8-dihidroindeno[1,2-b]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-

- dimetilamino)enciclo,
- dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
- 5 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)enciclo,
- 10 dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- 15 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)enciclo,
- dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
- 20 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)enciclo,
- 25 dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo, y sus mezclas, especialmente mezclas de isómeros de posición.
- 30 Otros ejemplos ilustrativos de complejos de metal para su uso de acuerdo con la presente invención se corresponden con la fórmula:



en la que M es titanio en estado de oxidación formal de +2, +3 ó +4;

T es -NR⁹- ó -O-;

R⁹ es hidrocarbilo, sililo, germilo, dihidrocarbilsililo o halohidrocarbilo o hasta 10 átomos sin contar hidrógeno;

5 R¹⁰, en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfina, hidrocarbilen-fosfina, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo con sustitución halo-, hidrocarbilo con sustitución hidrocarbilo-, hidrocarbilo con sustitución sililo-, hidrocarbilo con sustitución hidrocarbilsililo-, hidrocarbilo con sustitución hidrocarbilsililamino-, hidrocarbilo con sustitución di(hidrocarbilo)amino-,
10 hidrocarbilo con sustitución hidrocarbilenamino-, hidrocarbilo con sustitución di(hidrocarbilo)fosfina, hidrocarbilo con sustitución hidrocarbilenfosfina o hidrocarbilo con sustitución hidrocarbilsulfido, presentando dicho R¹⁰ hasta 40 átomos sin contar átomos de hidrógeno, y de manera opcional dos o más de los grupos R¹⁰ adyacentes anteriores pueden formar juntos un derivado divalente dando lugar de este modo a un anillo condensado saturado o insaturado;

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

20 X es un grupo de ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos exclusivos de la clase de ligandos que son grupos de ligandos cíclicos unidos a M a través de electrones- π deslocalizados o dos grupos X juntos con un grupo de ligando aniónico divalente;

Z, en cada aparición, es de manera independiente un compuesto ligante neutro que tiene hasta 20 átomos;

x es 0, 1, 2 ó 3; y

z es 0 ó 1.

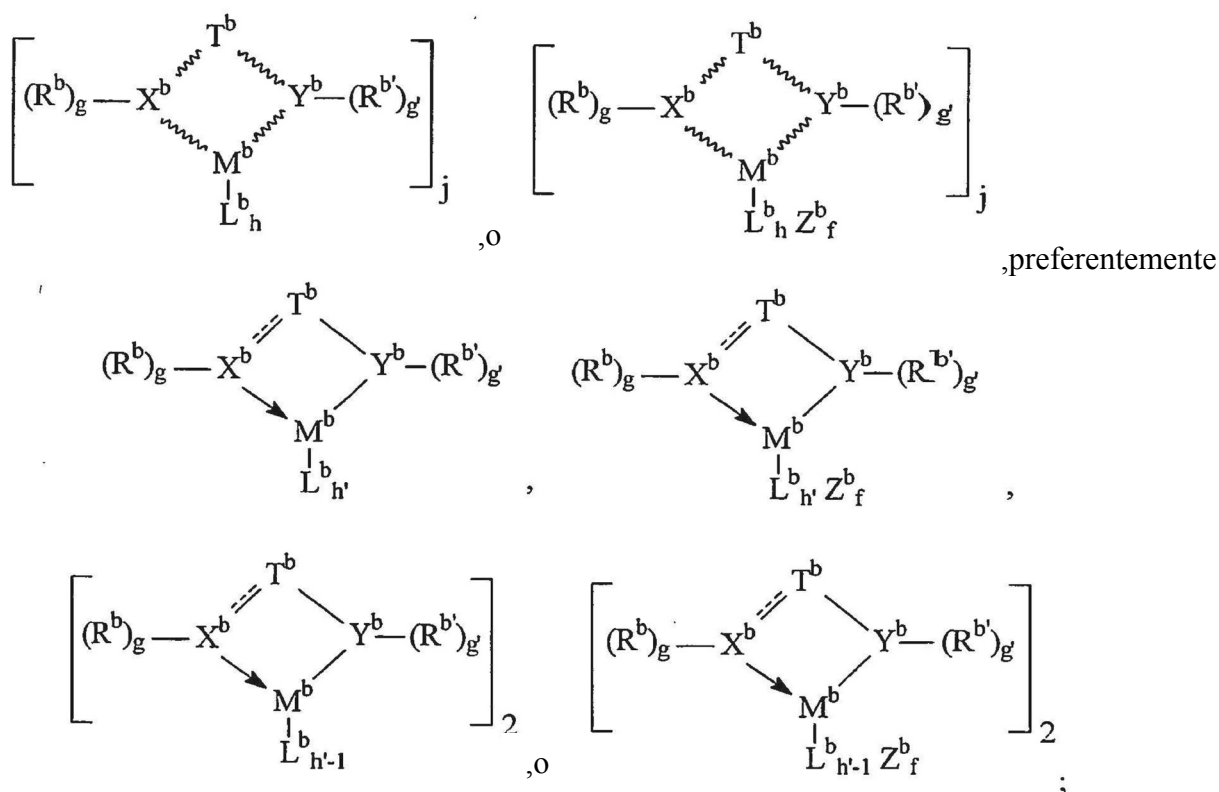
25 Resulta altamente preferido que T sea =N(CH₃); X sea halo o hidrocarbilo, x sea 2, X^a sea dimetilsilano, z sea 0 y R¹⁰, en cada aparición, sea hidrógeno, un hidrocarbilo, hidrocarbilo, dihidrocarbilsililo, hidrocarbilenamino, grupo hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilsililo o grupo hidrocarbilo con sustitución de hidrocarbilenamino de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, y de manera opcional dos grupos R¹⁰ pueden unirse juntos.

Complejos de metal ilustrativos de la fórmula siguiente que se pueden emplear en la práctica de la presente invención además incluyen los siguientes compuestos:

30 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (II) 1,3 pentadieno,
(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (II) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
dicloruro de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (II),
(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (IV) dimetilo,
35 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (IV) dibencilo,
(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (IV) bis(trimetilsililo)
(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (II) 1,3-pentadieno,
40 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
dicloruro de (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (IV),
(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (IV) dimetilo,
(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (IV) dibencilo,
45 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitano (IV) bis(trimetilsililo),

- (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silantotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silantotitanio (II) 1,3-pentadieno,
- 5 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silantotitanio (III) (N,N-dimetilamino)bencilo,
- dicloruro de (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silantotitanio (IV),
- (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silantotitanio (IV) dimetilo,
- (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silantotitanio (IV) dibencilo,
- (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silantotitanio (IV) bis(trimetilsililo),
- 10 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2'3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno
- (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2'3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
- (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2'3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- 15 dicloruro de (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2'3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),
- (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2'3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,
- (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2'3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo; y
- (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2'3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo)
- 20 Los complejos de metal del Grupo 4 ilustrativos que se pueden emplear en la práctica de la presente invención además incluyen:
- (terc-butilamido)(1,1-diimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitaniodimetilo,
- (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitaniodimetilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dibencilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
- 25 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodilititanio dimetilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo;
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (IV) alilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) 2,4-dimetilpentadienilo,
- 30 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano titanio (II) 1,3-pentadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
- 35 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,

- (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 5 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo,
 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 10 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (IV) isopreno,
 15 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (II) 1,4-dibencil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (II) 3-metil-1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2,4-dimetilpentadien-3-il)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 (terc-butilamido)(6,6-dimetilciclohexadienil)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 20 (terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil metilfenilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil metilfenilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodiiltitanio (IV) dimetilo, y
 25 1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodiil-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.
- Otros complejos con enlace- π deslocalizado, especialmente los que contienen otros metales del Grupo 4, por supuesto, resultarán evidentes para los expertos en la técnica, y se describen entre otros lugares en: documentos WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 y las patentes de Estados Unidos 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704 y 5.470.993.
- 30 Ejemplos adicionales de complejos de metal que se usan de forma útil como catalizador (A) son complejos de bases de Lewis polivalente, tales como compuestos correspondientes a la fórmula:



en la que T^b es un grupo de puente, que preferentemente contiene 2 ó más átomos diferentes de hidrógeno,

X^b e Y^b están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo; más preferentemente ambos X^b e Y^b son nitrógeno,

- 5 R^b y $R^{b'}$, en cada aparición, son de forma independiente hidrógeno o grupos hidrocarbilo C_{1-50} que de manera opcional contienen uno o más heteroátomos o sus derivados sustituidos de forma inerte. Ejemplos no limitantes de grupos R^b y $R^{b'}$ apropiados incluyen alquilo, alquenoilo, arilo, aralquilo, (poli)alquilarilo y grupos cicloalquilo, así como también sus derivados sustituidos con nitrógeno, fósforo, oxígeno y halógeno. Ejemplos específicos de R^b y $R^{b'}$ incluyen metilo, etilo, isopropilo, octilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, pentafluorofenilo, 3,5-trifluorometilfenilo y bencilo;

10 g es 0 ó 1;

M^b es un elemento metálico seleccionado entre los Grupos 3 y 15 o la serie de lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferentemente, M^b es un metal del Grupo 3-13, más preferentemente M^b es un metal del Grupo 4-10;

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

- 20 h es un número entero de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3, y j es 1 ó 2, con el valor de $h \times j$ estando seleccionado para proporcionar un equilibrio de carga;

- 25 Z^b es un grupo ligando neutro coordinado a M^b , y que contiene hasta 50 átomos sin contar hidrógeno. Grupos Z^b preferidos incluyen aminas alifáticas y aromáticas, fosfinas y éteres, alquenos, alcadienos y sus derivados sustituidos de forma inerte. Sustituyentes inertes apropiados incluyen halógeno, alcoxi, ariloxi, alcocarbonilo, ariloxicarbonilo, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)sililo y grupos nitrilo. Grupos Z^b preferidos incluyen trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina y 1,4-difenilbutadieno;

f es un número entero de 1 a 3;

dos o más de T^b , R^b y $R^{b'}$ pueden unirse juntos para formar una estructura de anillo sencillo o múltiple;

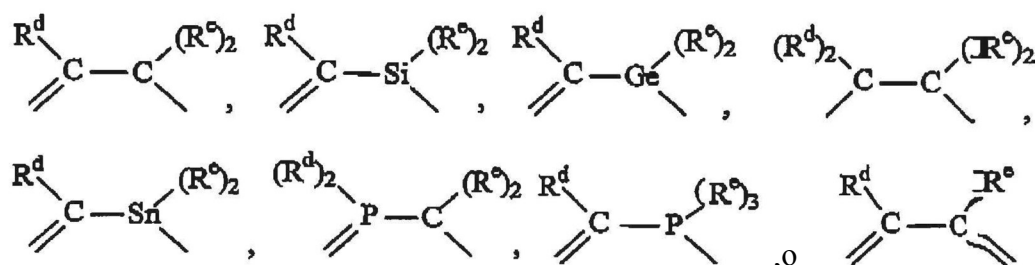
h es un número entero de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3;

~~~~~ indica cualquier interacción de electrones, especialmente enlaces coordinados o covalentes, incluyendo enlaces múltiples, las flechas significan enlaces coordinados, y las líneas discontinuas indican enlace dobles opcionales.

5 En un aspecto, es preferible que  $R^b$  presente un impedimento estérico relativamente bajo con respecto a  $X^b$ . En este aspecto, los grupos  $R^b$  más preferidos son grupos alquilo de cadena lineal, grupos alqueno de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada en los que el punto de ramificación más próximo es de al menos 3 átomos retirados de  $X^b$ , y sus derivados con sustitución halo, dihidrocarbamilamino, alcoxi o trihidrocarbilsilil. En este aspecto, los grupos  $R^b$  altamente preferidos son grupos alquilo de cadena lineal  $C_{1-8}$ .

10 Al mismo tiempo, en este aspecto  $R^b$ , preferentemente tiene un impedimento estérico relativamente elevado con respecto a  $Y^b$ . Ejemplos no limitantes de grupos  $R^b$  apropiados para este aspecto incluyen grupos alquilo o alqueno que contienen uno o más centros de carbono secundario o terciario, cicloalquilo, arilo, alcarilo, grupos heterocíclicos alifáticos o aromáticos, grupos cíclicos o poliméricos, oligoméricos orgánicos o inorgánicos, y sus derivados con sustitución halo, dihidrocarbamilamino, alcoxi o trihidrocarbilsilil. Grupos  $R^b$  preferidos en este aspecto contienen de 3 a 40, más preferentemente de 3 a 30 y del modo más preferido de 4 a 20 átomo que no contienen hidrógeno y son ramificados o cíclicos.

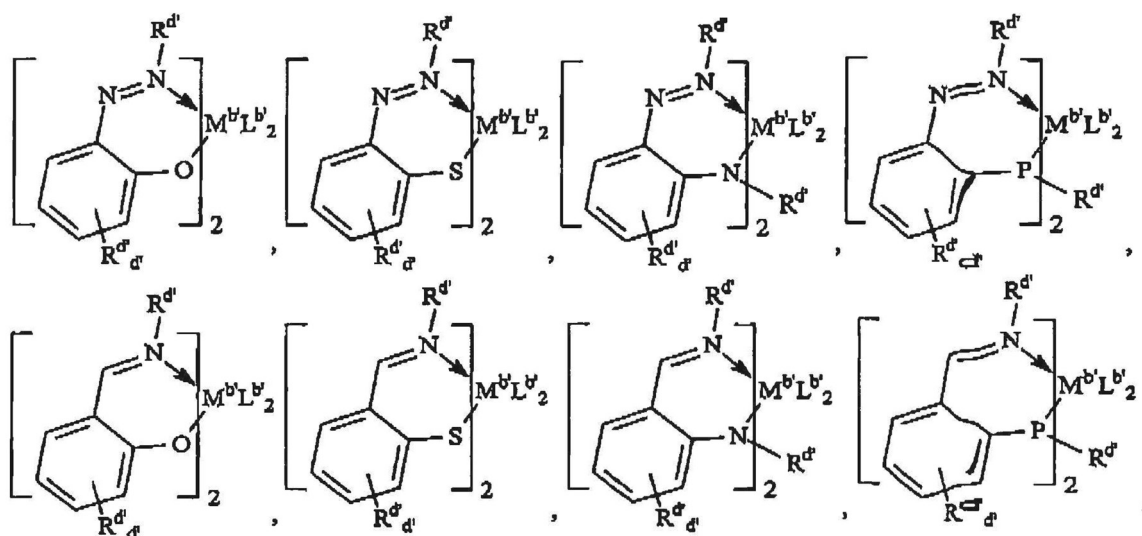
15 Ejemplos de grupos  $T^b$  preferidos son estructuras que corresponden a las siguientes fórmulas:



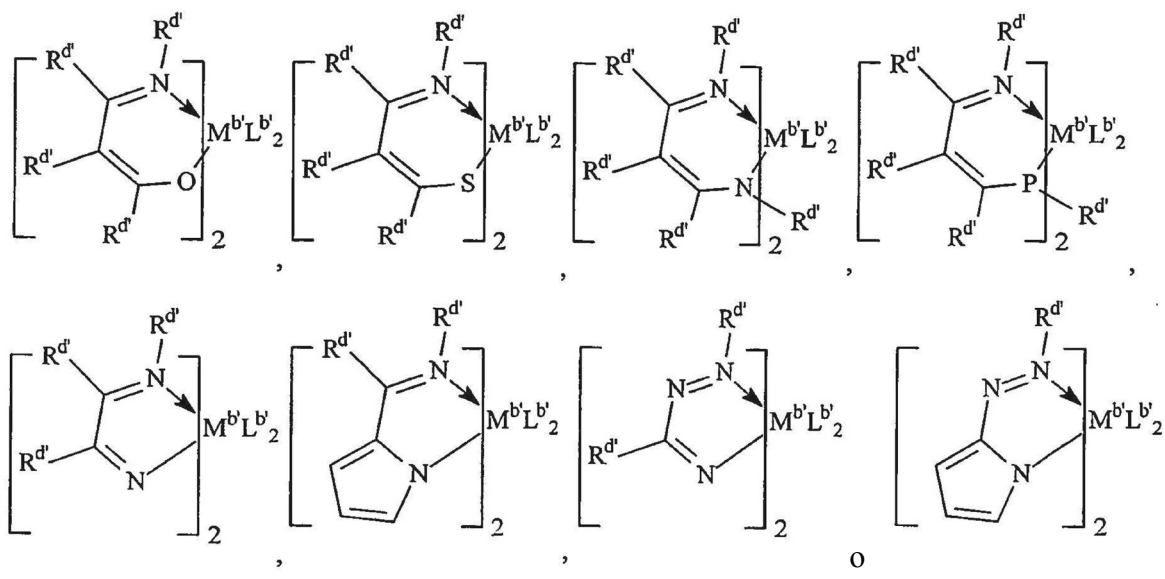
en la que,

20 Cada  $R^d$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-10}$ , preferentemente, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo o toliilo. Cada  $R^e$  es hidrocarbilo  $C_{1-10}$ , preferentemente, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo o toliilo. Además, dos o más de los grupos  $R^d$  o  $R^e$  o mezclas de grupos  $R^d$  y  $R^e$  pueden formar juntos un derivado polivalente o un grupo hidrocarbilo, tal como, 1,4-butileno, 1,5-pentileno o un anillo condensado multi-cíclico, grupo heterohidrocarbilo o hidrocarbilo polivalente, tal como naftalen-1,8-diilo.

Ejemplos preferidos de los complejos anteriores de base de Lewis polivalente incluyen:



25



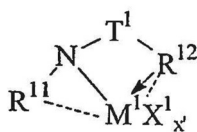
5 en la que  $R^d$ , en cada aparición, está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en grupos hidrocarbilo  $C_{1-50}$  que contienen de manera opcional uno o más heteroátomos, o sus derivados sustituidos de forma inerte, o de manera más opcional, dos grupos  $R^d$  adyacentes pueden formar juntos un grupo puente divalente;

$d$  es 14;

$M^b$  es un metal del Grupo 4, preferentemente titanio o hafnio, o un metal del Grupo 10, preferentemente Ni o Pd;

10  $L^b$  es un ligando monovalente de hasta 50 átomos sin incluir hidrógeno, preferentemente haluro o hidrocarbilo o dos grupos  $L^b$  juntos son un grupo de ligando neutro o divalente, preferentemente un grupo hidrocarbilenos  $C_{2-50}$ , hidrocarbadiilo o dieno.

Los complejos de base de Lewis polivalentes para su uso en la presente invención especialmente incluyen derivados de metales del grupo 4 especialmente derivados de hafnio o compuestos de heteroarilo sustituidos con hidrocarbamilamina que se corresponden con la fórmula:



15 en la que:

$R^{11}$  se escoge entre alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo y sus derivados sustituidos de forma inerte que contienen de 1 a 30 átomos sin contar hidrógeno o su derivado divalente inerte;

20  $T^1$  es un grupo puente divalente de 1 a 41 átomos diferentes de hidrógeno, preferentemente de 1 a 20 átomos diferentes de hidrógeno, y del modo más preferido un grupo silano o metileno con mono- o di-sustitución de hidrocarbilo  $C_{1-20}$ ; y

$R^{12}$  es un grupo heteroarilo  $C_{5-20}$  que contiene una funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo con un grupo piridin-2-ilo con sustitución o uno de sus derivados divalentes;

$M^1$  es un grupo de metal del Grupo 4, preferentemente hafnio;

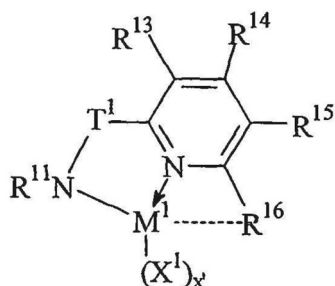
25  $X^1$  es un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

$x$  es un número de 0 a 5 que indica el número de dichos átomos de  $X^1$ ; y

los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones dadoras de electrones están representadas por las líneas, líneas discontinuas y flechas respectivamente.

Los complejos preferidos son aquellos en los que la formación de ligandos procede de la eliminación de hidrógeno a partir del grupo amina y de manera opcional a partir de la pérdida de uno o más grupos adicionales, especialmente a partir de  $R^{12}$ . Además, la donación de electrones a partir de la funcionalidad de base de Lewis, preferentemente un par de electrones, proporciona estabilidad adicional al centro metálico. Los complejos metálicos preferidos corresponden a la fórmula:

5



en la que,

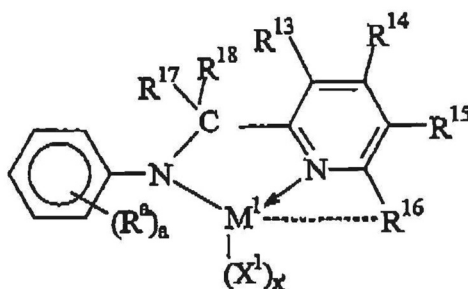
$M^1$ ,  $X^1$ ,  $x$ ,  $R^{11}$  y  $T^1$  son como se ha definido anteriormente,

10

$R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  son hidrógeno, halo o un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, arilo o sililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o los grupos  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  o  $R^{16}$  adyacentes se pueden unir formando de este modo derivados de anillo condensador, y

los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones dadoras de par de electrones están representadas por las líneas, líneas discontinuas y flechas respectivamente.

Ejemplos más preferidos de los complejos de metal anteriores se corresponden con la fórmula:



15

en la que,

$M^1$ ,  $X^1$  y  $x$  son como se ha definido anteriormente,

$R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  son como se ha definido anteriormente, preferentemente  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  son hidrógeno, o alquilo  $C_{1-4}$  y  $R^{16}$  son arilo  $C_{6-20}$ , del modo más preferido naftalenilo;

20

$R^a$ , en cada aparición, es de manera independiente alquilo  $C_{1-4}$  y es 1-5, del modo más preferido  $R^a$  en dos posiciones orto con respecto al nitrógeno es isopropilo o t-butilo;

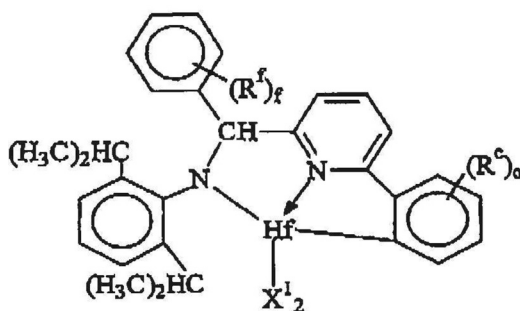
$R^{17}$  y  $R^{18}$ , en cada aparición, son de manera independiente hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo  $C_{1-20}$  o arilo, del modo más preferido uno de  $R^{17}$  y  $R^{18}$  es hidrógeno y el otro es un grupo arilo  $C_{6-20}$ , especialmente 2-isopropilo, fenilo o un grupo arilo policíclico condensado, del modo más preferido un grupo antraceno, y

25

los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones dadoras de par de electrones están representadas por las líneas, líneas discontinuas y flechas respectivamente.

Además, los complejos metálicos para su uso en el presente documento como catalizador (A) se corresponden con la fórmula:

30

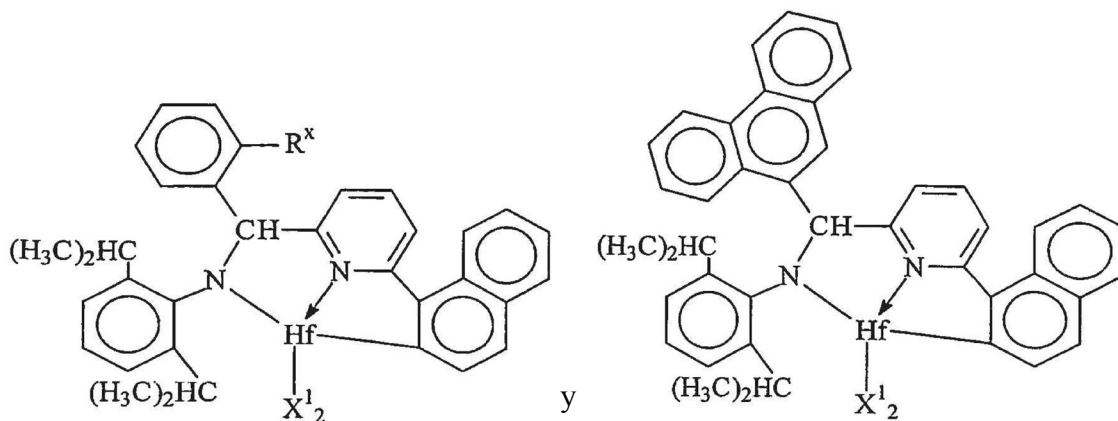


en la que X¹, en cada aparición, es haluro, N,N-dimetilamido o alquilo C<sub>1-4</sub> y preferentemente cada aparición de X¹ es metilo;

5 Rᶠ, en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o arilo C<sub>6-20</sub> o dos grupos Rᶠ adyacentes se unen juntos para formar de este modo un anillo, y f es 1-5; y

Rᶜ, en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1-20</sub> o arilo C<sub>6-20</sub>, o dos grupos Rᶜ adyacentes se unen juntos para formar de este modo un anillo, y c es 1-5.

Otros ejemplos de complejos de metal para su uso como catalizador (A) de acuerdo con la presente invención son complejos de las fórmulas siguientes:



10

en la que Rˣ es alquilo C<sub>1-4</sub> o cicloalquilo, preferentemente metilo, isopropilo, t-butilo o ciclohexilo; y

X¹, en cada aparición, es haluro, N,N-dimetilamido o alquilo C<sub>1-4</sub>, preferentemente metilo.

15 Ejemplos de complejos de metal que se emplean de forma útil como catalizador (A) de acuerdo con la presente invención incluyen:

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio dimetilo;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio di(N,N-dimetilamido);

dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio dimetilo;

20 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio di(N,N-dimetilamido);

dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio dimetilo;

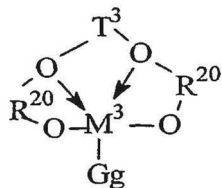
[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio di(N,N-dimetilamido); y

dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]hafnio



5 Bajo las condiciones de reacción usadas para preparar los complejos de metal usados en la presente invención, el hidrógeno de la posición 2 del grupo de  $\alpha$ -naftaleno sustituido en la posición 6 del grupo piridin-2-ilo se somete a eliminación, formando de este modo y de manera única complejos en los que el metal se encuentra unido de forma covalente por un lado al grupo amida resultante y por otro a la posición 2 del grupo  $\alpha$ -naftalenilo, así como también se encuentra estabilizado por medio de coordinación al átomo nitrógeno de piridinilo a través del par de electrones del átomo de nitrógeno.

Complejos de metal apropiados adicionales de bases de Lewis polivalentes para su uso en el presente documento incluyen compuestos que se corresponden con la fórmula:



10 en la que

$R^{20}$  es un grupo aromático o un grupo aromático con sustitución de forma inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar hidrógeno, o su derivado polivalente;

15  $T^3$  es un grupo hidrocarbilenilo o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar hidrógeno, o uno de sus derivados sustituidos de forma inerte;

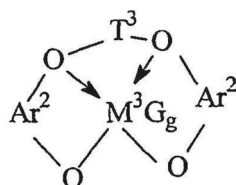
$M^3$  es un metal del Grupo 4, preferentemente circonio o hafnio;

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

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

20 los enlaces e interacciones dadoras de electrones están representadas por las líneas y flechas respectivamente.

Preferentemente, dichos complejos se corresponden con la fórmula:



en la que

25  $T^3$  es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógeno, preferentemente un grupo alquilenilo  $C_{3-6}$  sustituido o no sustituido; y

$Ar^2$ , en cada aparición, es de manera independiente un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos que no contienen hidrógeno;

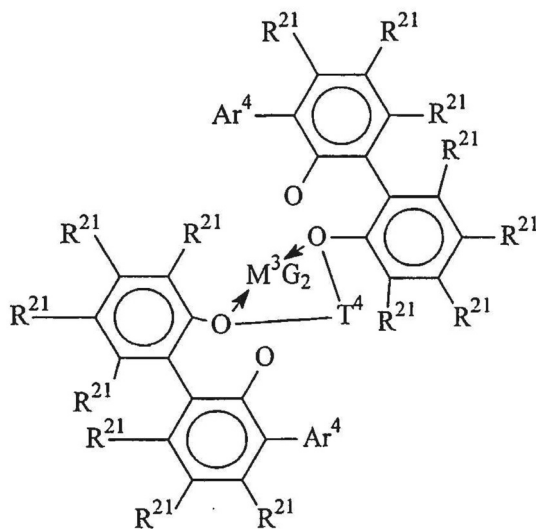
$M^3$  es un metal del Grupo 4, preferentemente hafnio o circonio;

G, en cada aparición, es de manera independiente un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

30 g es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos X; y

las interacciones dadoras de electrones están representadas por medio de flechas.

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



en la que  $M^3$  es Hf o Zr;

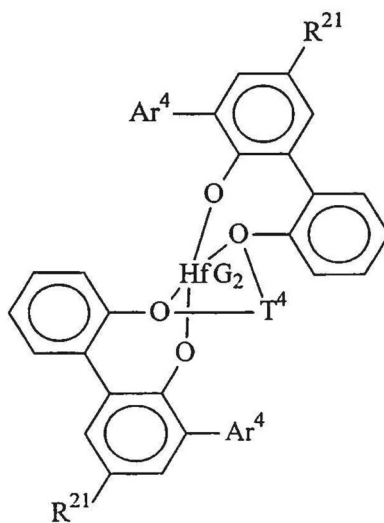
5  $Ar^4$  es arilo  $C_{6-20}$  o sus derivados sustituido de forma inerte, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo y

$T^4$ , en cada aparición, comprende de manera independiente un grupo alquileo  $C_{3-6}$ , un grupo cicloalquileo  $C_{3-6}$  o uno de sus derivados sustituidos de forma inerte;

10  $R^{21}$ , en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno; y

$G$ , en cada aparición, es de manera independiente halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos de carbono sin contar hidrógeno, o 2 grupos  $G$  junto son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anterior.

Especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula:



15

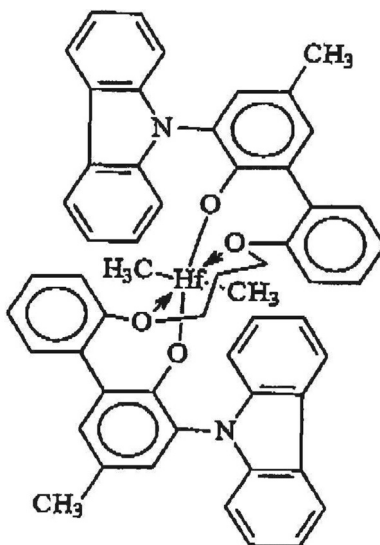
en la que  $Ar^4$  es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo,

$R^{21}$  es hidrógeno, halo o alquilo  $C_{1-4}$ , especialmente metilo

$T^4$  es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

G es cloro, metilo o bencilo.

Otros complejos de metal apropiados son los de fórmula:

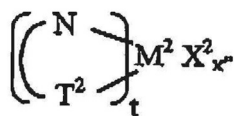


5 De manera conveniente, los complejos de base de Lewis polivalentes anteriores se preparan por medio de metalación estándar y procedimientos de intercambio de ligando que implican una fuente de metal del Grupo 4 y la fuente de ligando polifuncional. Además, también se pueden preparar los complejos por medio de una eliminación de amida y un proceso de hidrocarbilación que comienza con la correspondiente tetramida de metal del Grupo 4 y un agente hidrocarbillante, tal como trimetilaluminio. También se pueden usar otras técnicas. Se conocen estos complejos a partir de las descripciones de, entre otros, las patentes de Estados Unidos 6.320.005, 6.103.657, los documentos WO 02/38628, WO 03/40195 y US 04/0220050.

10 En un aspecto de la invención, se puede inducir la ramificación, incluyendo la hiper-ramificación, en un segmento particular de los presentes copolímeros de multi-bloques por medio del uso de catalizadores específicos conocidos por dar como resultado un "avance de cadena" o la inserción 1,3 en el polímero resultante. Por ejemplo, se pueden usar determinados catalizadores de circonio de bis indenilo de puente homogéneos o de bis indenilo parcialmente hidrogenados, descritos por Kaminski y col., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 102 (1995) 59-65; Zambelli y col., *Macromolecules*, 1988, 21, 617-622; o Dias y col., *J. Mol. Catal. A: Chemical* 185 (2002) 57-64, para preparar copolímeros ramificados a partir de monómeros sencillos, incluyendo etileno. También se conocen catalizadores de metales de transición superiores, especialmente catalizadores de níquel y paladio ya que conducen a polímeros hiper-ramificados (cuyas ramificaciones también se encuentran ramificadas) como se describe en Brookhart y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 64145-6415.

25 En una realización de la invención, la presencia de dicha ramificación de adición 1,3 o hiper-ramificación de los polímeros de la invención se puede confinar únicamente a los bloques o segmentos que resultan de la actividad del catalizador A. Por consiguiente, en una realización de la invención se puede producir un copolímero de multi-bloque que contiene bloques o segmentos que difieren en la presencia de dicha ramificación en combinación con otros segmentos o bloques que carecen sustancialmente de dicha ramificación (bloques de polímeros altamente cristalinos o de densidad especialmente elevada), de manera opcional además de la formación del copolímero debido al comonómero añadido por separado. De manera altamente preferida, en una realización específica de la invención, se puede preparar un copolímero de multi-bloques que comprende propileno alternante o segmentos de homopolímero de 4-metil-1-penteno y segmentos de copolímero amorfo, especialmente segmentos de copolímero que contienen etileno. La presencia de ramificación de cadena larga en los copolímeros de multi-bloques de la invención se puede detectar por medio de determinadas propiedades físicas de los copolímeros resultantes, tales como menores imperfecciones superficiales durante la extrusión en masa fundida (menor fractura en masa fundida), punto de fusión menor,  $T_g$ , para los segmentos amorfos o relativamente amorfos en comparación con el segmento de polímero cristalino o relativamente duro y/o la presencia de secuencias de adición 1,3 o hiper-ramificación detectada por medio de técnicas de RMN. Normalmente, la cantidad de los tipos anteriores de ramificación no estándar presente en los polímeros de la invención (como parte de los bloques o segmentos que contienen la misma) se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 10 ramificaciones por cada 1.000 carbonos.

35 Complejos de metal apropiados para su uso como catalizador (B) también incluyen derivados del Grupo 4-10 que corresponden a la fórmula:



en la que

M<sup>2</sup> es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente metales del Grupo 4, Ni(II) o Pd(II), del modo más preferido circonio;

5 T<sup>2</sup> es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;

X<sup>2</sup> es halo, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;

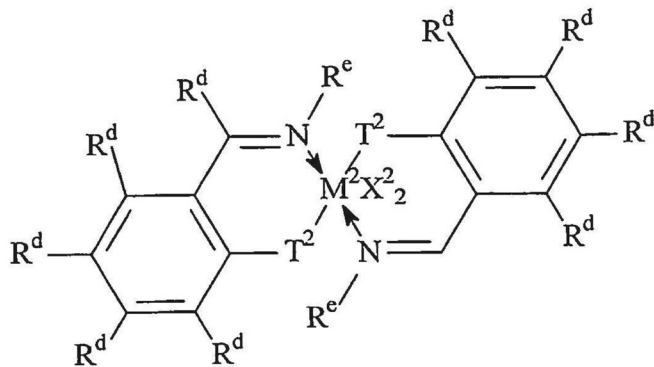
t es uno o dos;

x<sup>e</sup> es un número seleccionado para proporcionar un equilibrio de carga;

y T<sup>2</sup> y N se encuentran unidos por un ligando de puente.

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

Ejemplos de complejos de metal anteriores son complejos de diimina aromáticos o dioxiimina aromáticos de metales del Grupo 4, especialmente circonio, que se corresponden con la fórmula:



15 en la que:

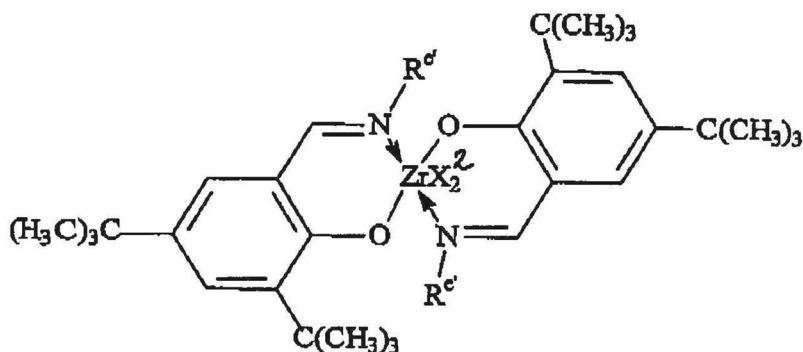
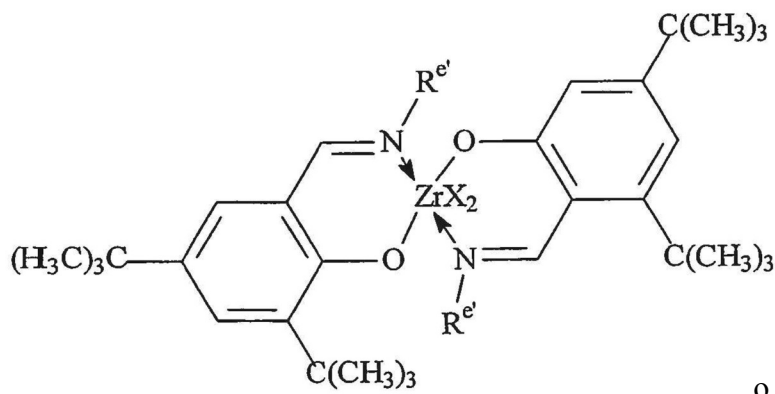
M<sup>2</sup>, X<sup>2</sup> y T<sup>2</sup> son como se ha definido previamente;

R<sup>d</sup>, en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno, halógeno, o R<sup>e</sup>; y

20 R<sup>e</sup>, en cada aparición, es de manera independiente un hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> o heteroátomo-, especialmente uno de sus derivados con sustitución de F, N, S o P, más preferentemente hidrocarbilo C<sub>1-10</sub> o uno de sus derivados con sustitución F o N, del modo más preferido alquilo, dialquilaminoalquilo, pirrolilo, piperidinilo, perfluorofenilo, cicloalquilo, (poli)alquilarilo o aralquilo.

Ejemplos adicionales de complejos de metal apropiados son complejos aromáticos de dioxiimina de circonio, que se corresponden con la fórmula:

25



en la que;

$X^2$  es como se ha definido previamente, preferentemente hidrocarbilo  $C_{1-10}$ , del modo más preferido metilo o bencilo; y

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

Los complejos anteriores para su uso como catalizador (B) también incluyen determinados complejos de fosfinimina que se describen en el documento EP-A-890581. Estos complejos se corresponden con la fórmula:  $[R^f]_3-P=N]_fM(K^2)(R^f)_{3-f}$ , en la que:

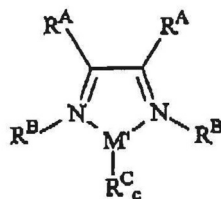
15  $R^f$  es un ligando monovalente o dos grupos  $R^f$  junto son un ligando divalente, preferentemente  $R^f$  es hidrógeno o alquilo  $C_{1-4}$ ;

M es un metal del Grupo 4,

20  $K^2$  es un grupo que contiene electrones- $\pi$  deslocalizados a través de los cuales  $K^2$  se encuentra unido a M, conteniendo dicho  $K^2$  hasta 50 átomos sin contar átomos de hidrógeno, y

f es 1 ó 2.

Los complejos de metal apropiados adicionales incluyen complejos de metal que se corresponden con la fórmula:

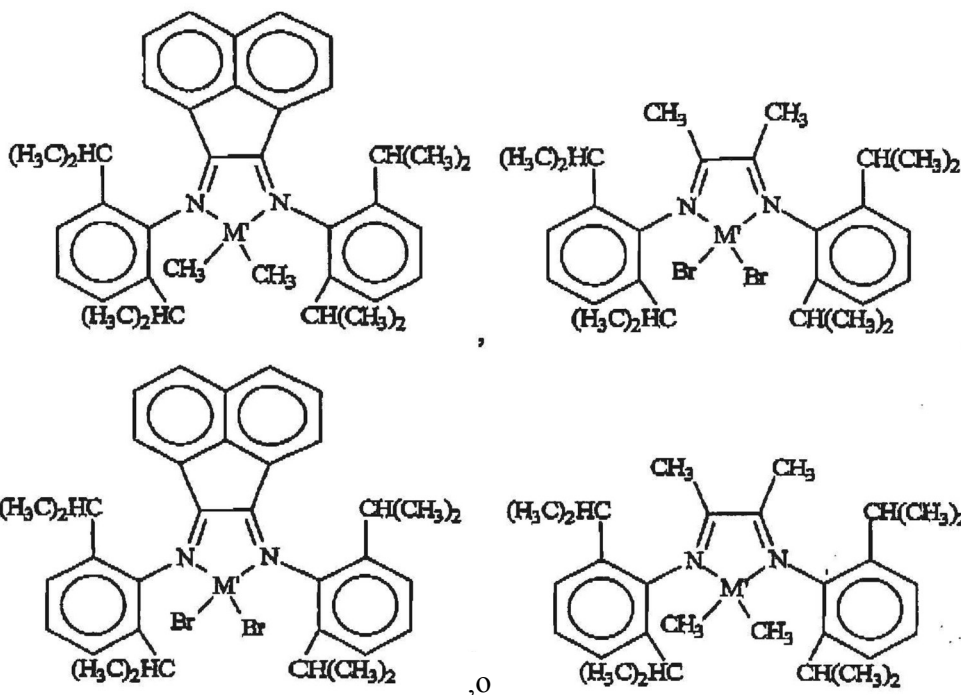


en la que M' es un metal de los Grupos 4-13, preferentemente de los Grupos 8-10, del modo más preferido Ni o Pd;

5  $R^A$ ,  $R^B$  y  $R^C$  son sustituyentes neutros o univalentes, que también se pueden unir juntos para formar uno o más sustituyentes divalentes, y

c es un número seleccionado para equilibrar la carga del complejo de metal.

Ejemplos preferidos de los complejos de metal anteriores con compuestos que se corresponden con la fórmula:



10 en la que M' es Pd o Ni.

Compuestos de metal apropiados para su uso como catalizador (B) incluyen los compuestos de metal anteriormente mencionados con respecto al catalizador (A) así como también otros compuestos de metal, con la condición de que, en un aspecto de la invención, incorporen comonomero de forma relativamente pobre en comparación con el catalizador (A) o de lo contrario produzcan un polímero con más carácter táctico. Además de los complejos de metal identificados para su uso como catalizador (A), los siguientes compuestos de metal adicionales o sus derivados coordinados de forma inerte, que resultan especialmente apropiados para su uso como catalizador (B), incluyen complejos racémicos con sustitución de etilen bisindenilo o de bis(indenilo) de metales del Grupo 4, especialmente circonio, tales como etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio o complejos racémicos de etilenbis(indenil)circonio.

20 El experto artesano apreciará que en otros aspectos de la invención, el criterio para seleccionar una combinación de catalizador (A) y (B) puede ser otra propiedad distintiva de los bloques poliméricos resultantes, tales como combinaciones basadas en la tacticidad (isotáctico/sindiotáctico, isotáctico/atáctico o sindiotáctico/atáctico), contenido de regio-error o sus combinaciones, por ejemplo bloques atácticos con bloques que contienen regio-error o bloques atácticos con bloques que contienen cadena larga.

25 Co-catalizadores

Cada uno de los catalizadores de complejo de metal (A) y (B) (también denominados de forma intercambiable en el presente documento como pro-catalizadores) se puede activar para formar una composición de catalizador activo por medio de combinación con un co-catalizador, preferentemente un co-catalizador de formación de catión, un ácido de Lewis fuerte o una de sus combinaciones. En un aspecto preferido, el agente de transporte se emplea por un lado con fines de transporte de cadena y por otro como componente de co-catalizador de la composición de catalizador.

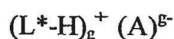
De manera deseable, los complejos de metal se vuelven catalíticamente activos por medio de la combinación con un co-catalizador de formación de catión, tal como los conocidos previamente en la técnica para su uso con complejos de polimerización de olefina de metal del Grupo 4. Co-catalizadores de formación de catión apropiados para su uso en el presente documento incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 con sustitución de hidrocarbilo C<sub>1-30</sub>, especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que presentan de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y del modo más especial tris(pentafluoro-fenil)borano; compuestos no poliméricos, compatibles, no coordinantes y formadores de ion (incluyendo el uso de dichos compuestos bajo condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles, o sales de ferrocenio, plomo o plata de aniones no coordinantes compatibles; y combinaciones de los co-catalizadores formadores de catión anteriores y técnicas. Los co-catalizadores de activación anteriores y las técnicas de activación han sido previamente mostrados con respecto a diferentes complejos de metal para las polimerizaciones de olefina en las siguientes referencias: documento EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 y WO 99/42467.

Se pueden usar las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialquil aluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de mezclas de dicho ácido de Lewis neutro con alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro sencillo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico, como co-catalizadores de activación. Las proporciones molares preferidas de complejo de metal:tris(pentafluorofenil-borano:alumoxano) son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferentemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Compuestos útiles formadores de iones útiles como co-catalizadores en un aspecto de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible, A<sup>-</sup>. Según se usa en el presente documento, la expresión "no coordinante" significa un anión o sustancia que bien no se coordina con el metal del Grupo 4 que contiene el complejo de precursor y el derivado catalítico procedente del mismo o bien que se coordina únicamente de forma débil a dichos complejos, quedando de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. De manera específica, el anión no coordinante se refiere a un anión que cuando funciona como anión de equilibrio de carga en el complejo de catión metálico no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo a dicho catión, formando de este modo complejos neutros. "Aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone y son no interferentes con la polimerización posterior deseada u otros usos del complejo.

Aniones preferidos son los que contienen un complejo de coordinación sencillo que comprende un metal portador de carga o un núcleo metaloide cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de las especies de catalizador activo (el catión metálico) que se pueden formar cuando se combinan los dos componentes. De igual forma, dicho anión debería ser suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis tales como éteres o nitrilos. Metales apropiados incluyen, pero sin limitarse a, aluminio, oro y platino. Metaloides apropiados incluyen, pero sin limitarse a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un metal sencillo o átomo de metaloide son, por supuesto, bien conocidos y, en particular, muchos de dichos compuestos que contienen un átomo de boro sencillo en la parte de anión se encuentran disponibles comercialmente.

Preferentemente, dichos co-catalizadores se pueden representar por medio de la siguiente fórmula general:



en la que:

L\* es una base de Lewis neutra;

(L\*-H)<sup>+</sup> es un ácido de Bronsted conjugado o L\*;

A<sup>g-</sup> es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de g-, y

g es un número entero de 1 a 3.

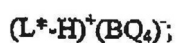
Más preferentemente,  $A^{g-}$  se corresponde con la fórmula:  $[M^{\prime}Q_4]^{-}$ ;

en la que

$M^{\prime}$  es boro o aluminio en estado de oxidación formal +3; y

5 Q, en cada aparición, es seleccionado de forma independiente entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo halo-sustituido y radicales de sililhidrocarbilo halo-sustituidos (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado - hidrocarbilo perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), presentando dicho Q hasta 20 carbonos con la condición de que en no más de una aparición Q es haluro. Ejemplos de grupos Q de hidrocarbilo se describen en US-A-5.296.433.

10 En un aspecto más preferido, d es uno, es decir, el contra ión presenta una carga negativa sencilla y es  $A^{-}$ . Los co-catalizadores activadores que comprenden boro que resultan particularmente útiles en la preparación de catalizadores de la presente invención pueden estar representados por medio de la siguiente fórmula general:



en la que:

15  $L^{\ast}$  es como se ha definido previamente;

B es boro en estado de oxidación forma de +3; y

Q es un grupo hidrocarbilo-, hidrocarbilo-, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos que no son hidrógeno, con la condición de que en no más de una aparición Q es hidrocarbilo.

20 Las sales de base Lewis preferidas con sales de amonio, más preferentemente sales de trialkilamonio que contienen uno o más grupos alquilo  $C_{12-40}$ . Del modo más preferido, Q en cada aparición, es un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como co-catalizador activador en la preparación de catalizadores mejorados para su uso en la invención son sales de amonio tri-sustituidas tales como:

25 tetraquis(pentafluorofenil) borato de trimetilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio,

30 tetraquis(pentafluorofenil) borato de tri(sec-butil)amonio,

tetraquis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

n-buti-tris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(4-(t-burildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

35 tetraquis(4-(trisisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de dietiloctadecilamonio,

40 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilidictadecilamonio,

sales de dialquil amonio tales como:



tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio,  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio, y  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;

5 sales de fosfonio tri-sustituidas tales como;  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilfosfonio, y  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;  
 sales de oxonio disustituido tales como:

10 tetraquis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, y  
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio;  
 sales de sulfonio disustituidas tales como;

15 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilsulfonio,

Cationes preferidos (L<sup>\*</sup>-H)<sup>+</sup> son cationes de metildioctadecilamonio, cationes de dimetildioctadecilamonio y cationes de amonio procedentes de las mezclas de trialquilaminas que contienen uno o 2 grupos alquilo C<sub>14-18</sub>.

Otro co-catalizador activador, formador de iones comprende una sal de agente oxidante catiónico y anión compatible no coordinante representado por medio de la fórmula:



en el que:

Ox<sup>h+</sup> es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de h+;

h es un número entero de 1 a 3; y

A<sup>g-</sup> y g son como se ha definido anteriormente.

25 Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio con sustitución de hidrocarbilo, Ag<sup>+</sup> o Pb<sup>+2</sup>. A<sup>g-</sup> preferidos son los aniones previamente definidos con respecto al ácido de Bronsted que contiene co-catalizadores activadores, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Otro co-catalizador activado formador de iones apropiado comprende un compuesto que es una sal de ión carbenio y un anión compatible no coordinante representado por medio de la fórmula:

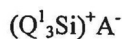


en el que:

[C]<sup>+</sup> es un ión carbenio C<sub>1-20</sub>; y

A<sup>-</sup> es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1. Un ión carbenio preferido es catión de tritilo, es decir trifenilmetilio.

35 Otro co-catalizador activador formador de iones apropiado comprende un compuesto que es una sal de ión silicio y un anión compatible no coordinante representado por medio de la fórmula:



en la que:

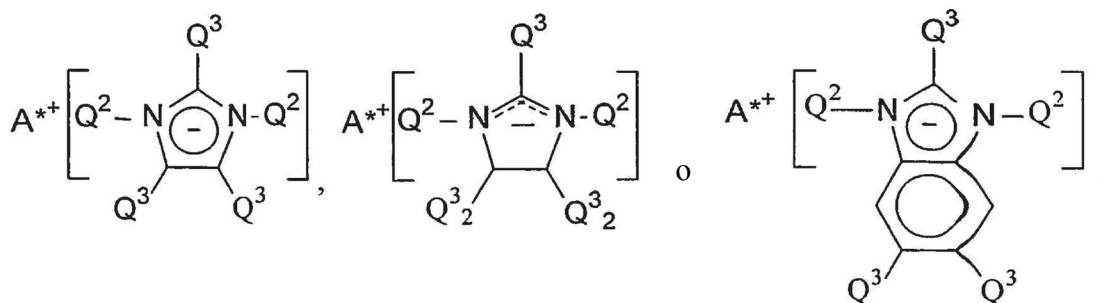
Q<sup>1</sup> es un hidrocarbilo C<sub>1-10</sub>, y A<sup>-</sup> es como se ha definido anteriormente.

5 Co-catalizadores activadores de sal de sililio preferidos son tetraquispentafluorofenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorofenilborato de trietilsililio y sus aductos con sustitución de éter. De manera genérica, se han descrito previamente sales de sililio en *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, así como también Lambert, J.B., y col, *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. El uso de sales de sililio anteriores como co-catalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

Determinados complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano también son activadores de catalizador eficaces y se pueden usar de acuerdo con la presente invención. Dichos co-catalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

10 Co-catalizadores activadores apropiados para su uso en el presente documento también incluyen alumoxanos polimérico u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutil aluminio (MMAO) o isobutilalumoxano; alumoxanos modificados con ácido de Lewis, especialmente tri(hidrocarbilo)aluminio per-halogenado o alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)boro per-halogenado, presentando de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y del modo más especial alumoxanos modificados con tri(pentafluorofenil)borano. Dichos co-catalizadores se han descrito previamente en las patentes de Estados Unidos 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379.

20 De manera genérica, se puede emplear una clase de co-catalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados aniones expandidos, descritos de manera adicional en la patente de Estados Unidos 6.395.671, para activar los complejos de metal de la presente invención para la polimerización de olefinas. De manera general, estos co-catalizadores (ilustrados por medio aquellos que contienen imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, benciimidazolida o aniones de benciimidazolida sustituida) se pueden describir como se muestra a continuación:



en la que:

25 A<sup>+</sup> es un catión, especialmente un catión que contiene protones, y preferentemente es un catión de trihidrocarbilo amonio que contiene uno o dos grupos alquilo C<sub>10-40</sub>, especialmente un catión metildi(alquil C<sub>14-20</sub>)amonio.

30 Q<sup>3</sup>, en cada aparición, es de manera independiente hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililio (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililio) de hasta 30 átomos sin contar hidrógeno, preferentemente alquilo C<sub>1-20</sub>, y

Q<sup>2</sup> es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio.

Ejemplos de estos activadores de catalizador incluyen sales de trihidrocarbilo amonio, especialmente, sales de metildi(alquil C<sub>14-20</sub>)amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

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

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

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

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

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

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

- bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenciimidazolida,  
 5 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)benciimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
 10 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
 15 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 de PCT del documento WO 98/07515 tales como tris(2,2',  
 2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. También se contemplan combinaciones de activadores por parte de la  
 20 invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo, el documento  
 EP-A0 573120, publicaciones de PCT WO 94/07928 y el documento WO 95/14044 y patentes de Estados Unidos  
 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos de catalizador activador con percloratos,  
 peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de  
 25 organoboroaluminio. El documento WO 03/10171 describe activadores de catalizador que son aductos de ácidos de  
 Bronsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para la activación de un compuesto de catalizador se  
 describen por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981 y la  
 publicación PCT WO 98/32775. Todos los activadores de catalizador anteriores, así como también otros activadores  
 conocidos para los catalizadores de complejo de metal de transición, se pueden emplear solos o en combinación de  
 acuerdo con la presente invención, no obstante, con el fin de obtener los mejores resultados, se evita el uso de co-  
 30 catalizadores que contienen alumoxano.

La proporción molar de catalizador/co-catalizador empleada preferentemente varía de 1:10.000 a 100:1, más  
 preferentemente de 1:5000 a 10:1, del modo más preferido de 1:1000 a 1:1. Alumoxano, cuando se usa por sí  
 mismo como co-catalizador de activación, se emplea en gran cantidad, generalmente de al menos 100 veces la  
 35 cantidad de complejo de metal en base molar. Tris(pentafluorofenil)borano, cuando se usa como co-catalizador de  
 activación, se emplea en una relación molar con respecto al complejo de metal de 0,5:1 a 10:1, más  
 preferentemente de 1:1 a 6:1 y del modo más preferido de 1:1 a 5:1. Los co-catalizadores de activación restantes se  
 emplean de manera general en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo de metal.

El proceso de la invención que emplea el catalizador A, el catalizador B, uno o más co-catalizadores y el agente C  
 de transporte de cadenas se puede aclarar haciendo referencia a la Figura 1, en la que se ilustra el sitio de  
 40 catalizador A, 10, que bajo condiciones de polimerización forma una cadena de polímero unida al sitio activo de  
 catalizador, 12. De manera similar, el sitio B de catalizador activo, 20, produce una cadena polimérica diferenciada,  
 23, unida al sitio de catalizador activo, 22. El agente C1 de transporte de cadena, unido a la cadena polimérica  
 producida por el catalizador activo B, 14, intercambia su cadena polimérica 23, por la cadena polimérica, 23, unida al  
 sitio de catalizador A. El crecimiento adicional de cadena bajo condiciones de polimerización provoca la formación  
 45 de un co-polímero de multi-bloques, 18, unido al sitio A de catalizador activo. De manera similar, el agente C2 de  
 transporte de cadena, unido a la cadena polimérica producida por el sitio A de catalizador activo, 24, intercambia su  
 cadena polimérica, 13, por la cadena polimérica, 23, unida al sitio B de catalizador. El crecimiento de cadena  
 adicional bajo condiciones de polimerización provoca la formación de un copolímero de multi-bloques, 28, unido al  
 sitio B de catalizador activo. El crecimiento de los copolímeros de multi-bloques se intercambia de manera repetida  
 50 entre el catalizador activo A y el catalizador activo B por medio del agente de transporte C dando lugar a la

formación de un bloque o segmento de propiedades diferentes siempre y cuando tenga lugar el intercambio con el catalizador activo opuesto. Se pueden recuperar las cadenas poliméricas en crecimiento al tiempo que se encuentran unidas al agente de transporte de cadena y se funcionalizan si se desea. De manera alternativa, el polímero resultante se puede recuperar por medio de escisión del sitio de catalizador activo o del agente de transporte, a través del uso de una fuente de protones u otro agente destructivo.

Se piensa (sin pretender quedar ligado a teoría alguna) que la composición de los respectivos segmentos o bloques, y especialmente la de los segmentos terminales de las cadenas poliméricas, puede verse influenciada por medio de la selección de las condiciones de proceso u otras variables de proceso. En los polímeros de la invención, la naturaleza de los segmentos terminales viene determinada por las velocidades relativas de transferencia de cadena o la terminación de los respectivos catalizadores así como también por las velocidades relativas del transporte de cadena. Los posibles mecanismos de terminación de cadena incluyen, pero no se encuentran limitados a, eliminación de hidrógeno- $\beta$ , transferencia de hidrógeno- $\beta$ , eliminación de metilo- $\beta$  y transferencia de cadena hasta hidrógeno u otro reactivo de terminación de cadena tal como organosilano o agente de funcionalización de cadena. Por consiguiente, cuando se usa una baja concentración de agente de transporte de cadena, la mayoría de los extremos de cadena polimérica se generan en el reactor de polimerización por uno de los mecanismos de terminación de cadena anteriores, y las velocidades relativas de terminación de cadena para el catalizador (A) y (B) determinarán el resto de terminación de cadena predominante. Es decir, el catalizador que tiene la tasa más rápida de terminación de cadena produce relativamente más segmentos terminales de cadena en el polímero terminado.

Por el contrario, cuando se emplea una concentración elevada de agente de transporte de cadena, la mayoría de las cadenas poliméricas dentro del reactor y tras la salida de la zona de polimerización se unen o se enlazan al agente de transporte de cadena. Bajo las presentes condiciones de reacción, las velocidades relativas de transferencia de cadena de los catalizadores de polimerización y la velocidad relativa de transporte de cadena de los dos catalizadores determinan principalmente la identidad del resto de terminación de cadena. Si el catalizador (A) tiene una transferencia de cadena y/o una velocidad de transporte de cadena más rápida que el catalizador (B), entonces la mayoría de los segmentos de terminación de cadena será producida por el catalizador (A).

En las concentraciones intermedias de agente de transferencia de cadena, todos los tres factores anteriormente mencionados son instrumentales a la hora de determinar la identidad del bloque polimérico final. Se puede ampliar la metodología anterior al análisis de polímeros multi-bloques que tienen más de dos tipos de bloque y para controlar las longitudes medias de bloque y las secuencias de bloque para estos polímeros. Por ejemplo, el uso de una mezcla de catalizadores 1, 2 y 3 con un agente de transporte de cadena, para el cual el tipo de catalizador constituye un tipo diferente de polímero, produce un copolímero de bloques lineal con tres tipos diferentes de bloques. Además, si la proporción de velocidad de transporte hasta la velocidad de propagación para estos catalizadores sigue el orden de  $1 > 2 > 3$ , entonces la longitud media de bloque para los tres tipos de bloque sigue el orden  $3 > 2 > 1$ , y de este modo habrá menos ejemplos de bloques de tipo-2 adyacentes a bloques de tipo-3 que bloques tipo-1 adyacentes a bloques de tipo-2.

Existe un método para controlar la distribución de longitud de bloque de los diferentes tipos de bloque. Por ejemplo, seleccionando los catalizadores 1, 2 y 3 (en los que 2 y 3 producen sustancialmente el mismo tipo de bloque polimérico) y un agente de transporte de cadena, y la velocidad de transporte sigue el orden  $1 > 2 > 3$ , el polímero resultante presentará una distribución bimodal de longitudes de bloque formada a partir de los catalizadores 2 y 3.

Durante la polimerización, la mezcla de reacción que comprende uno o más monómeros se pone en contacto con la composición de catalizador activada de acuerdo con cualesquiera condiciones de polimerización. El proceso se caracteriza por el uso de temperaturas elevadas y presiones. Se puede emplear hidrógeno como agente de transferencia de cadena para el control de peso molecular de acuerdo con técnicas conocidas si se desea. Como en otras polimerizaciones similares, resulta altamente deseable que los monómeros y disolventes empleados sean de pureza suficientemente elevada para que no tenga lugar la desactivación del catalizador. Se puede emplear cualquier técnica apropiada para la purificación de monómeros tal como la desvolatilización a presión reducida, el contacto con tamices moleculares o alúmina de área superficial elevada, o una combinación de los procesos anteriores. El experto artesano apreciará que se puede variar la proporción de agente de transporte de cadena resultante hasta uno o más catalizadores y/o monómeros en el proceso de la presente invención con el fin de producir polímeros que difieren en una o más propiedades químicas o físicas.

Se pueden emplear soportes en la presente invención, especialmente en polimerizaciones en suspensión o en fase gas. Los soportes apropiados incluyen óxidos de metaloide, óxidos de metal de elevada área superficial, particulados y sólidos o sus mezclas (denominados de forma intercambiable como óxido inorgánico). Ejemplos incluyen: talco, sílice, alúmina, magnesia, titania, circonia,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ , aluminosilicatos, borosilicatos, arcillas y sus mezclas. Preferentemente, los soportes apropiados tienen un área superficial como viene determinada por medio de porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T. de 10 a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  y preferentemente de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . Típicamente, el tamaño medio de partícula es de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

En un aspecto de la invención, la presente composición de catalizador y el soporte opcional se pueden secar por

5 pulverización o de lo contrario se pueden recubrir en forma sólida, particulada para proporcionar una composición que se transporte y se manipule de forma sencilla. Los métodos apropiados para el secado por pulverización de una suspensión que contiene líquido son bien conocidos en la técnica y se emplean de forma útil en la presente memoria. Las técnicas preferidas para el secado por pulverización de las composiciones de catalizador para su uso en el presente documento se describen en los documentos US-A-5.648.310 y 5.672.669.

10 De manera deseable, la polimerización se lleva a cabo en forma de polimerización continua, preferentemente una polimerización en disolución continua en la cual los componentes de catalizador, el(los) agente(s) de transporte, los monómeros y de manera opcional el disolvente, adyuvantes, neutralizantes y coadyuvantes de polimerización son suministrados a la zona de reacción y el producto polimérico es retirado de la misma de forma continua. Dentro del alcance de las expresiones "continuo" y "de forma continua", tal y como se usan en el presente contexto, se encuentran los procesos en los cuales existen adiciones intermitentes de reaccionantes y retirada de productos a intervalos regulares o irregulares de manera que, con el tiempo, el proceso total sea sustancialmente continuo.

15 De manera ventajosa, se pueden emplear las composiciones de catalizador en un proceso de polimerización en fase gas o en suspensión, disolución de alta presión. Para la polimerización en disolución, resulta deseable emplear dispersiones homogéneas de los componentes de catalizador en un diluyente líquido en el que el polímero es soluble en las condiciones de polimerización empleadas. El documento US-A-5.783.512 describe dicho proceso que utiliza una sílice extremadamente fina o agente dispersante similar para producir una dispersión de catalizador homogénea en la que el complejo de metal o el co-catalizador es solo pobremente soluble. El proceso de disolución para preparar los nuevos polímeros de la presente invención, especialmente un proceso en disolución continuo preferentemente se lleva a cabo a una temperatura entre 80 °C y 250 °C, más preferentemente entre 100 °C y 210 °C, y del modo más preferido entre 110 °C y 210 °C. Normalmente, se lleva a cabo un proceso a presión elevada a temperaturas de 100 °C a 400 °C y a presiones por encima de 500 bar (50 MPa). Típicamente, el proceso en suspensión usa un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas de 0 °C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la cual el polímero resultante se hace sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Las temperaturas preferidas en la polimerización en suspensión son de 30 °C, preferentemente de 60 °C hasta 115 °C, preferentemente hasta 100 °C. Típicamente, las presiones varían desde presión atmosférica (100 kPa) a 500 psi (3,4 MPa).

20 En todos los procesos anteriores, se emplean preferentemente condiciones de polimerización sustancialmente continua. El uso de dichas condiciones de polimerización, especialmente procesos de polimerización en disolución continuos que emplean dos o más especies de catalizador de polimerización, permite el uso de temperaturas de reactor elevadas, lo que da lugar a una producción rentable de copolímeros de multi-bloques o segmentados con altos rendimientos y eficacias. Se pueden emplear condiciones de reacción homogéneas o de tipo flujo pistón. Se prefieren las últimas condiciones en las que se desea el ahusamiento de la composición de bloques.

25 Se pueden preparar ambas composiciones de catalizador (A) y (B) como composición homogénea por medio de la adición de los complejos de metal de requisito a un disolvente en el que se lleve a cabo la polimerización o en un diluyente compatible con la mezcla de reacción última. Se pueden combinar el co-catalizador deseado o el activador y el agente de transporte con la composición de catalizador, bien antes de, de manera simultánea con, o bien después de la combinación con los monómeros objeto de polimerización cualquier diluyente de reacción adicional.

30 En todos los casos, los ingredientes individuales así como cualquier composición de catalizador activo se deben proteger del oxígeno y de la humedad. Por tanto, los componentes de catalizador, agente de transporte y catalizadores activados se deben preparar y almacenar en una atmósfera libre de oxígeno y humedad, preferentemente un gas inerte seco tal como nitrógeno.

35 Sin pretender limitar en modo alguno el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo dichos procesos de polimerización es el siguiente. En un reactor de tanque agitado, se introducen los monómeros objeto de polimerización de forma continua junto con cualquier disolvente o diluyente. El reactor contiene una fase líquida formada sustancialmente por monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Los disolventes preferidos incluyen hidrocarburos C<sub>4-10</sub> y sus mezclas, especialmente alcanos tales como hexano o mezclas de alcanos, así como uno o más de los monómeros empleados en la polimerización.

40 La mezcla de dos o más catalizadores junto con el co-catalizador y el agente de transporte de cadena se introducen de manera continua o intermitente en la fase líquida del reactor o cualquiera de sus partes recicladas. Se puede controlar la temperatura del reactor y la presión ajustando la proporción disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como las bobinas de refrigeración o calentamiento, camisas o ambas. La velocidad de polimerización viene controlada por la velocidad de adición de catalizador. El contenido de comonómero del producto polimérico viene determinado por medio de la proporción de monómero principal con respecto a comonómero en el reactor, que viene controlada por la manipulación de las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes en el reactor. De manera opcional, el peso molecular del producto polimérico está controlado mediante el control de otras variables de polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero o mediante el agente de transferencia de cadena anteriormente mencionado, y resultan bien conocido en la técnica. Tras la salida del reactor, el efluente entra en contacto con el agente de destrucción del catalizador tal como agua,

vapor o un alcohol. De manera opcional, la disolución polimérica se calienta, y el producto polimérico es recuperado por medio de lavado instantáneo de los monómeros gaseosos así como también del disolvente residual o diluyente a presión reducida, y, si fuese necesario, llevando a cabo una des-volatilización adicional en el equipamiento tal como un dispositivo de extrusión de des-volatilización. En el proceso continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador y del polímero en el reactor generalmente es de 5 minutos a 8 horas, y preferentemente de 10 minutos a 6 horas.

De manera alternativa, la polimerización anterior se lleva a cabo en un reactor de bucle continuo con o sin monómero, catalizador o gradiente de agente de transporte establecido entre sus diferentes regiones, acompañado de manera opcional por catalizadores de adición por separado y/o agente de transporte de cadena, y operando bajo condiciones de polimerización en disolución adiabáticas o no adiabáticas o combinaciones de las condiciones de reactor anteriores. Ejemplos de reactores de bucle apropiadas y una variedad de condiciones de operación apropiadas para su uso en este caso se encuentran en los documentos USP 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

Aunque no resulte deseado, la composición de catalizador también se puede preparar y emplear como catalizador homogéneo por medio de adsorción de los componentes de requisito sobre un sólido inerte, inorgánico u orgánico y en forma de partículas, como se ha descrito anteriormente. En un aspecto preferido, el catalizador homogéneo se prepara por medio de co-precipitación del complejo de metal y del producto de reacción de un compuesto inorgánico inerte y el activador que contiene hidrógeno activo, especialmente el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C<sub>1-4</sub>)aluminio y una sal de amonio de un hidroxiariltris(pentafluorofenil)borato, tal como una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-butilfenilditercario)tris(pentafluorofenil)borato. Cuando se prepara en forma heterogénea o sobre un soporte, la composición de catalizador se puede emplear en una polimerización en suspensión o en fase gas. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico sea sustancialmente insoluble. Preferentemente, el diluyente para dicha polimerización es uno o más hidrocarburos con menos de 5 átomos de carbono. Si se desea, se pueden usar hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano, en su totalidad o en parte, como diluyentes. Como en el caso de la polimerización en disolución, el monómero o mezcla de monómeros diferentes se puede usar en su totalidad o en parte como diluyente. Del modo más preferido, al menos la parte principal del diluyente comprende los monómeros objeto de polimerización.

Preferentemente, para el uso en procesos de polimerización en fase gas, el material de soporte y el catalizador resultante presentan un diámetro medio de partícula de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 30  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , y del modo más preferido de 50  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, para el uso en procesos de polimerización en suspensión, el soporte presenta un diámetro medio de partícula de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  y del modo más preferido de 10  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ .

El proceso de polimerización en fase gas apropiado para su uso en la presente memoria es sustancialmente similar a los procesos conocidos usados a escala comercial sobre a gran escala para la fabricación de polipropileno, poli-4-metil-1-penteno y otros polímeros de olefina. El proceso en fase gas empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho agitado mecánicamente o un lecho fluidizado gaseoso como zona de reacción de polimerización. Se prefiere el proceso en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas poliméricas sobre un soporte o suspendidas por encima de una placa perforada o enrejado de fluidización, por medio de un flujo de gas de fluidización.

El gas empleado para fluidizar el lecho comprende el monómero o monómeros objeto de polimerización y también sirve como medio de intercambio de calor para retirar el calor de reacción del lecho. Los gases calientes emergen de la parte superior del reactor, normalmente por medio de la zona de relajación, también conocida como zona de reducción de velocidad, que presenta un diámetro más ancho que el lecho fluidizado y en la que las partículas finas atrapadas en el vapor gaseoso tienen la oportunidad de gravitar en sentido descendente hacia el interior del lecho. También puede resultar ventajoso usar un ciclón para retirar las partículas ultra-finas del vapor de gas caliente. Posteriormente, el gas es reciclado de manera normal al lecho por medio de un dispositivo de soplado o compresor y uno o más intercambiadores de calor para separar el gas del calor de polimerización.

Un método preferido de enfriar el lecho, además del enfriamiento proporcionado por el gas de reciclaje frío, consiste en alimentar un líquido volátil en el lecho para proporcionar un efecto de refrigeración evaporativo, denominado con frecuencia como operación en modo de condensación. El líquido volátil empleado en este caso puede ser, por ejemplo, un líquido inerte volátil, por ejemplo, un hidrocarburo saturado que tiene de 3 a 8, preferentemente de 4 a 6, átomos de carbono. En el caso de que el monómero comonómero sea por sí mismo un líquido volátil, o se pueda condensar para proporcionar dicho líquido, éste se puede alimentar de manera apropiada al lecho para proporcionar un efecto refrigerante evaporativo. El líquido volátil se evapora en el lecho fluidizado caliente para formar gas que se mezcla con el gas de fluidización. Si el líquido volátil es un monómero comonómero, experimenta cierta polimerización en el lecho. Posteriormente, el líquido evaporado sale del reactor como parte del gas de reciclaje caliente, y penetra en la parte de compresión/intercambio de calor del bucle de reciclaje. El gas de reciclaje se enfría en el intercambiador de calor y, si la temperatura a la cual se enfría el gas se encuentra por debajo del punto de rocío, el líquido precipita a partir del gas. De manera deseable, este líquido se recicla de manera continua al lecho fluidizado. Es posible reciclar el líquido precipitado al lecho en forma de gotitas de líquido transportadas en la

corriente de gas de reciclaje. Este tipo de proceso se describe, por ejemplo, en el documento EP-89861; el documento de Estados Unidos 4.543.399; documento WO 94/25495 y documento de Estados Unidos 5.352.749. Un método particularmente preferido para reciclar el líquido al lecho consiste en separar el líquido de la corriente de gas de reciclaje y re-inyectar este líquido directamente en el lecho, preferentemente usando un método que genera gotitas finas de líquido dentro del lecho. Este tipo de proceso se describe en el documento WO 94/28032.

La reacción de polimerización que tiene lugar en el lecho fluidizado de gas se encuentra catalizada por la adición continua o semi-continua de la composición de catalizador de acuerdo con la invención. Se puede someter la composición de catalizador a una etapa de pre-polimerización, por ejemplo, por medio de polimerización de una pequeña cantidad de monómero de olefina en un diluyente inerte líquido, para proporcionar el material compuesto de catalizador que comprende las partículas de catalizador sobre soporte intercaladas en las partículas poliméricas de olefina también.

Se produce el polímero directamente en el lecho fluidizado por medio de polimerización del monómero o de la mezcla de monómeros sobre las partículas fluidizadas de la composición de catalizador, composición de catalizador sobre soporte o composición de catalizador pre-polimerizada en el interior del lecho. El comienzo de la reacción de polimerización se consigue usando un lecho de partículas poliméricas pre-conformadas, que preferentemente son similares al polímero deseado, y acondicionando el lecho por medio de secado con gas inerte o nitrógeno antes de introducir la composición de catalizador, los monómeros y cualesquiera otros gases que se desee estén presentes en la corriente de gas de reciclaje, tal como el gas diluyente, el agente de transferencia de cadena de hidrógeno o un gas inerte condensable cuando se opera en modo de condensación de fase de gas. El polímero producido es descargado de forma continua o semi-continua a partir del lecho fluidizado según se desee.

Los procesos en fase gas más apropiados para la práctica de la presente invención son procesos continuos que proporcionan el suministro continuo de los reaccionantes a la zona de reacción del reactor y la retirada de productos de la zona de reacción del reactor, proporcionando de este modo un entorno de estado estacionario, en macro-escala, en la zona de reacción del reactor. Los productos son recuperados de forma sencilla por medio de la exposición a presión reducida y, de manera opcional, a temperaturas elevadas (des-volatilización) de acuerdo con técnicas conocidas. Típicamente, el lecho fluidizado del proceso de fase gas opera a temperaturas mayores de 50 °C, preferentemente de 60 °C a 110 °C, más preferentemente de 70 °C a 110 °C.

Ejemplos de procesos en fase gas que se adaptan para su uso en el proceso de la presente invención se describen en las patentes de Estados Unidos 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019 y 5.616.661.

Como se ha comentado anteriormente, los derivados funcionalizados de los copolímeros de multi-bloques también quedan incluidos dentro de la presente invención. Ejemplos incluyen polímeros metalados en los que el metal es el residuo del catalizador o del agente de transporte de cadena empleado, así como sus derivados adicionales, por ejemplo, el producto de reacción de un polímero metalado con una fuente de oxígeno y posteriormente con agua para formar un polímero con terminación de hidroxilo. En otro aspecto, se añade aire suficiente u otro agente de inactivación para fijar parte o la totalidad de los enlaces de agente de transporte-polímero, convirtiendo de este modo al menos una parte del polímero en un polímero con terminación de hidroxilo. Ejemplos adicionales incluyen polímeros con terminación de olefina formados por medio de eliminación de un hidruro- $\beta$  e insaturación etilénica en el polímero resultante.

En un aspecto de la invención, el copolímero de multi-bloques se puede funcionalizar por medio de maleación (reacción con anhídrido maleico o su equivalente), metalación (tal como con un reactivo de alquil litio, de manera opcional en presencia de una base de Lewis, especialmente una amina, tal como tetrametiletilediamina) o mediante la incorporación de un dieno u olefina enmascarada en un proceso de polimerización. Tras la polimerización que implica la olefina enmascarada, el grupo enmascarante, por ejemplo un trihidrocarbilsilano, se pueden recuperar, dando lugar de este modo a la exposición de un residuo más fácilmente funcionalizado. Las técnicas para la funcionalización de polímeros resultan bien conocidas, y se describen por ejemplo en USP 5.543.458 y similares.

Debido a que una fracción sustancial de producto polimérico que abandona el reactor se encuentra terminada con el agente de transporte de cadena, la funcionalización adicional resulta relativamente sencilla. Se pueden utilizar las especies de polímero metalado en reacciones químicas bien conocidas tales como las que resultan apropiadas para otros compuestos de alquil-aluminio, alquil-galio, alquil-cinc o alquil-elemento del Grupo 1 para formar productos poliméricos terminados con funcionalidad amina-, hidroxil-, epoxi-, cetona-, éster-, nitrilo- y otros grupos funcionales. Ejemplos de técnicas de reacción apropiadas que se pueden adaptar para su uso en la presente memoria se describen en Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1 y 2, (1980) y otros textos estándar en síntesis orgánica y organometálica.

#### 55 Productos poliméricos

Utilizando el presente proceso, se preparan de forma sencilla nuevos polímeros, especialmente inter-polímeros de olefina, incluyendo copolímeros de multi-bloques de propileno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros. Resultan altamente deseables los polímeros que son inter-polímeros de multi-bloques que comprenden propileno y/o

5 etileno en forma polimerizada y/o uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina C<sub>4-20</sub>, y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales o que comprenden 4-metil-1-penteno y etileno y/o uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina C<sub>4-20</sub> y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Los comonómeros apropiados están seleccionados entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

10 Se puede medir el contenido de comonómero de los inter-polímeros de multi-bloques resultantes usando cualquier técnica apropiada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Resulta altamente deseable que parte o la totalidad de los bloques poliméricos comprenda polímeros amorfos o relativamente blandos tales como copolímeros de propileno o 4-metil-1-penteno y un comonómero, especialmente copolímeros aleatorios de propileno o 4-metil-1-penteno con etileno, y cualesquiera bloques de polímero restante (segmentos duros), si los hubiera, que comprenden de forma predominante propileno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada. Preferentemente, dichos segmentos son altamente cristalinos o polipropileno estereoespecífico o poli-4-metil-1-penteno, especialmente homopolímeros isotácticos, que contienen al menos 99 por ciento en moles de propileno o 4-metil-1-penteno en los mismos.

15 Preferentemente, de manera adicional, los inter-polímeros de multi-bloques de la invención comprenden de 10 a 90 por ciento de segmentos cristalinos o relativamente duros y de 90 a 10 por ciento de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos). Dentro de los segmentos blandos, el porcentaje en moles de propileno, 4-metil-1-penteno u otra  $\alpha$ -olefina puede variar de 1 a 85 por ciento en moles, preferentemente de 5 a 50 por ciento en moles. De manera alternativa, los segmentos blandos pueden proceder de la polimerización de un monómero sencillo (o más de un monómero), especialmente óxido de etileno, bajo condiciones que conducen a la formación de ramificación, secuencias de adición de monómero-1,3, o ramificación de cadena larga como resultado del avance de cadena u otros procesos de formación de ramificación.

20 Los polímeros de la invención se pueden diferenciar de los copolímeros aleatorios convencionales, mezclas físicas de polímeros, y copolímeros de bloques preparados por medio de técnicas de adición de monómero secuencial, catalizadores fluxionales, polimerización latente aniónica o catiónica. En particular, en comparación con un copolímero aleatorio de los mismos monómeros y contenido de monómero a cristalinidad equivalente y módulo, los polímeros de la invención presentan mejor resistencia térmica (más elevada) medida por medio de punto de fusión, temperatura de penetración de TMA más elevada, resistencia a la tracción a alta temperatura más elevada y/o módulo de torsión a alta temperatura más elevado según se determina por medio de análisis mecánico dinámico. En comparación con un copolímero aleatorio que comprende los mismos monómeros y contenido de monómero, los polímeros de la invención presentan un punto de compresión más bajo, en particular a temperaturas elevadas, menor relajación de carga, mayor resistencia a la deformación plástica, mayor resistencia al desgarro, mayor resistencia a la formación de bloques, etapa de preparación más rápida debido a una temperatura de cristalización más elevada (solidificación), recuperación más elevada (en particular a temperaturas elevadas), mejor resistencia a la abrasión, fuerza de retracción más elevada y mejor aceptación de aceite y de sustancia de relleno.

25 Además, los presentes polímeros se pueden preparar usando técnicas para influenciar el grado o el nivel de formación de bloques. Es decir, la cantidad de comonómero y la longitud de cada bloque polimérico o segmento se pueden alterar por medio del control de la proporción y del tipo de catalizadores y agente de transporte así como también la temperatura de polimerización y otras variables de polimerización. Un beneficio sorprendente del presente fenómeno es el descubrimiento de que aumenta el grado de formación de bloques y que, de manera general, se mejoran las propiedades ópticas, la resistencia al desgarro y las propiedades de recuperación a temperatura elevada del polímero resultante. En particular, el brillo disminuye al tiempo que aumentan la claridad, resistencia al desgarro, y propiedades de recuperación a alta temperatura, a medida que también aumenta el número de bloques en el polímero. Seleccionando los agentes de transporte y las combinaciones de catalizador que presentan una capacidad de transferencia de cadena deseada (elevadas velocidades de transporte con bajos niveles de terminación de cadena), se pueden suprimir otras formas de terminación de polímero de manera eficaz. Por consiguiente, se observa escasa, si es que existe, eliminación de hidruro- $\beta$  en la polimerización de mezclas de co-monómero de acuerdo con la invención, y los bloques cristalinos resultantes son altamente, o de manera sustancial completamente, lineales, presentando escasa o nula ramificación de cadena larga.

30 Otro beneficio sorprendente de la invención es que se pueden preparar de forma selectiva polímeros en los que los extremos de cadena son altamente cristalinos. En determinadas aplicaciones esto resulta deseable ya que la reducción de la cantidad relativa del polímero que termina con un bloque amorfo reduce el efecto de dilución intermolecular sobre las regiones cristalinas. Este resultado se pueden obtener seleccionando los agentes de transporte de cadena y los catalizadores que presentan una respuesta apropiada frente a hidrógeno u otros agentes de terminación de cadena. De manera específica, si el catalizador que produce polímero altamente cristalino es más susceptible a la terminación de cadena (tal como mediante el uso de hidrógeno) que el catalizador responsable de producir el segmento polimérico cristalino (tal como a través de una incorporación de comonómero, regio-error o formación de polímero atáctico más elevadas), entonces los segmentos de polímero altamente cristalino preferentemente pueblan las partes terminales del polímero. No solo son cristalinos los grupos terminados resultantes, sino que tras la terminación, el sitio de catalizador que forma el polímero altamente cristalino se encuentra de nuevo disponible para el re-inicio de la formación del polímero. Por tanto, el polímero formado



inicialmente es otro segmento polimérico altamente cristalino. Por consiguiente, ambos extremos del copolímero de multi-bloques resultante son preferentemente altamente cristalinos.

Otros copolímeros de multi-bloques altamente deseables de acuerdo con la presente invención son inter-polímeros elastoméricos de propileno o 4-metil-1-penteno con etileno, y de manera opcional una o más  $\alpha$ -olefinas o monómeros de dieno. Las  $\alpha$ -olefinas deseables para su uso en el presente aspecto de la presente invención vienen designadas por medio de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$ , en la que  $\text{R}^*$  es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de  $\alpha$ -olefinas apropiadas incluyen, pero sin limitarse a, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno (cuando se copolimerizan con propileno) y 1-octeno. Los dienos apropiados para su uso en la preparación de tales polímeros, especialmente polímeros de tipo EPDM de multi-bloques incluyen dienos conjugados o no conjugados, de cadena lineal o ramificada, cíclicos o policíclicos de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, dicitopentadieno, ciclohexadieno y 5-butiliden-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es 5-etiliden-2-norborneno. El producto resultante puede comprender segmentos de homopolímero isotáctico que se alternan con segmentos de copolímero elastomérico, preparados in situ durante la polimerización. De manera alternativa, el producto puede estar formado únicamente por el interpolímero elastomérico de propileno o 4-metil-1-penteno con uno o más co-monómeros, especialmente etileno.

Debido a que los polímeros que contienen dieno contienen segmentos alternos o bloques que contienen cantidades mayores o menores del dieno (incluyendo nada del mismo) y de  $\alpha$ -olefina (incluyendo nada de la misma), se puede reducir la cantidad total de dieno y  $\alpha$ -olefina sin pérdida de las propiedades poliméricas posteriores. Es decir, debido a que los monómeros de dieno y  $\alpha$ -olefina se incorporan de manera preferente a un tipo de bloque del polímero en vez de a la totalidad del polímero de manera uniforme o aleatoria, se utilizan de manera más eficaz y posteriormente se puede controlar mejor la densidad de reticulación del polímero. Dichos elastómeros aptos para reticulación y los productos curados presentan propiedades aventajadas, incluyendo mayor resistencia a la tracción y mejor recuperación elástica.

Además, preferentemente, los copolímeros elastoméricos de multi-bloques del presente aspecto de la invención presentan un contenido de etileno de 60 a 90 por ciento, un contenido de dieno de 0,1 a 10 por ciento y un contenido de propileno y/o  $\alpha$ -olefina de 10 a 40 por ciento, basado en el peso total del polímero. Polímeros preferidos son polímeros de peso molecular elevado, que presentan un peso molecular medio expresado en peso ( $M_w$ ) de 10.000 a aproximadamente 250.000 y una polidispersidad de menos de 3,5, más preferentemente de menos de 3,0.

Más preferentemente, dichos polímeros presentan un contenido de etileno de 65 a 75 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 6 por ciento, un contenido de propileno y/o de  $\alpha$ -olefina de 20 a 35 por ciento, un  $M_w$  de 20.000 a 250.000 y una polidispersidad de 1,5 a 3,0.

Los polímeros de la invención se pueden ampliar con aceite de 5 a aproximadamente 75 por ciento, preferentemente de 10 a 60 por ciento, más preferentemente de 20 a 50 por ciento, basado en el peso total de la composición, de un aceite de procesado. Aceites apropiados incluyen cualquier aceite que se use convencionalmente en la fabricación de formulaciones de caucho EPDM ampliadas. Ejemplos incluyen tanto aceites nafténicos como parafínicos, prefiriéndose los aceites parafínicos.

De manera altamente deseable, se prepara una formulación de caucho de interpolímero de  $\alpha$ -olefina por medio de la incorporación de uno o más agentes de curado junto con aceleradores convencionales u otros adyuvantes. Los agentes de curado apropiados están basados en azufre. Ejemplos de agentes de curado apropiados basados en azufre incluyen, pero sin limitarse a, azufre, disulfuro de tetrametilurano (TMTD), tetrasulfuro de dipentametilurano (DPTT), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), disulfuro de 2-mercaptobenzotiazol (MBTS), 2-mercaptobenzotiazolato de cinc (ZMBT), dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC) dibutilditiocarbamato de cinc (ZDBC), tetrasulfuro de dipentametilurano (DPTT), N-t-butilbenzotiazol-2-sulfanamida (TBBS) y sus mezclas. Un sistema de curado preferido incluye una combinación de azufre, MBT y TMTD. De manera deseable, se emplean los componentes anteriores en cantidades de 0,1 a 5 por ciento, basado en el peso total de la composición.

Una composición elastomérica preferida de acuerdo con el presente aspecto de la invención también puede incluir negro de carbono. Preferentemente, el negro de carbono se encuentra presente en la cantidad de 10 a 80 por ciento, de manera más preferida de 20 a 60 por ciento, basado en el peso total de la composición.

De manera común, los componentes adicionales de las presentes formulaciones empleadas de acuerdo con la presente invención incluyen varios ingredientes diferentes en cantidades que no afecten de manera negativa a las propiedades de la composición resultante. Estos ingredientes incluyen, pero sin limitarse a, activadores tales como óxido de calcio o magnesio; ácidos grasos tales como ácido esteárico y sus sales; sustancias de relleno y reforzadores tales como carbonato de calcio o magnesio, sílice y silicatos de magnesio; plastificantes tales como ésteres de dialquilo o ácidos dicarboxílicos; anti-degradantes; suavizantes; ceras y pigmentos.

#### 55 Aplicaciones y usos finales

Los polímeros de la invención se pueden emplear de forma útil en una variedad de procesos de fabricación

- 5 termoplásticos para generar productos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de mono-capa, o al menos una capa en una película de multi-capa preparada por medio de procesos de revestimiento por colada, soplado, calandrado o extrusión; productos moldeados, tales como moldeo por soplado, moldeo por inyección o productos roto-moldeados; extrusiones; fibras y materiales textiles tejidos y no tejidos. Las composiciones termoplásticas que comprenden los presentes polímeros, incluyen mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, anti-oxidantes, estabilizadores, colorantes, expansores, agentes de reticulación, agentes de soplado y plastificantes. De particular utilidad son las fibras de multi-componente tales como fibras de núcleo/cubierta, que presentan una capa superficial externa, que comprende, al menos en parte, uno o más polímeros de la invención.
- 10 Las fibras que se pueden preparar a partir de los presentes polímeros o mezclas incluyen fibras cortas, estopa, de multi-componente, de cubierta/núcleo, trenzadas y de mono-filamento. Los procesos apropiados de formación de fibras incluyen técnicas de unión por hilado, soplado en masa fundida, tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566 y 4.322.027, fibras hiladas por gel como se describe en la patente de Estados Unidos 4.413.110, materiales textiles tejidos y no tejidos, como se describe en la patente de Estados Unidos 3.485.706 o estructuras preparadas a partir de dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, productos termo-conformados, formas sometidas a extrusión, incluyendo extrusiones de perfil y co-extrusiones, productos sometidos a calandrado e hilos trenzados y corrugados o fibras. Los nuevos polímeros descritos en la presente memoria también resultan útiles para operaciones de revestimiento de alambres y cables, así como también en extrusión de láminas para operaciones de conformación a vacío, y conformación de productos moldeados, incluyendo el uso de moldeo por inyección, procesos de moldeo por soplado o procesos de roto-moldeo. También se pueden formar las composiciones que comprenden los polímeros de olefina para dar lugar a productos fabricados tales como los mencionados previamente usando técnicas convencionales de procesamiento de poliolefinas que resultan bien conocidas por parte de los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas.
- 15 También se pueden formar dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los presentes polímeros o formulaciones que comprenden los mismos. También se pueden conformar espumas multi-celulares que comprenden los polímeros de la invención, tal como se describe en la solicitud de PCT N°. 2004/027593, expedida el 25 de agosto de 2004. También se pueden reticular los polímeros por medio de cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulación. Los polímeros también se pueden modificar químicamente, tal como por medio de injertado (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otro agente de injertado), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.
- 20 Se pueden incluir aditivos y adyuvantes en cualquier formación que comprenda los presentes polímeros. Aditivos apropiados incluyen sustancias de relleno, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en forma de polvo, fibras orgánicas e inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre de acero o malla, y cordones de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas y similares; adherentes, expansores de aceite, incluyendo aceites parafínicos y nafténicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros de acuerdo con la invención.
- 25 Los polímeros apropiados para mezcla con los polímeros de la invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Polímeros ejemplares para mezclar incluyen polipropileno (tanto polipropileno de modificación por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), poli-4-metil-1-penteno convencional, diferentes tipos de polietileno, incluyendo LDPE de radicales libres de alta presión, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "de reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno), tal como los productos descritos en las patentes de Estados Unidos 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341, acetato de etileno-vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos tales como plastómeros de olefinas y elastómeros, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo polímeros disponibles bajo la designación comercial de VERSIFY™ disponibles en The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™ disponible en ExxonMobil pueden resultar útiles como componentes de las mezclas que comprenden los presentes polímeros.
- 30 Usos finales apropiados para los productos anteriores incluyen películas elásticas y fibras; bienes de contacto blandos tales como mangos de cepillo dental y mangos de objetos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo los adhesivos de fusión en caliente y los adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas para zapatos y revestimientos para zapatos); partes para el interior de automóviles y perfiles; bienes de espuma (célula tanto abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico u otro polímeros de olefina; materiales textiles revestidos; tubos de goma; burletes para ventanas; capas de recubrimiento; pavimentos y modificadores de índice de viscosidad, también conocidos como modificadores del punto de fluidez, para lubricantes.
- 35 En un aspecto altamente deseado de la invención, las composiciones termoplásticas que comprenden un polímero de matriz termoplástica, especialmente polipropileno isotáctico, y un copolímero de multi-bloques elastomérico de acuerdo con la invención, son capaces de formar, de manera única, partículas de tipo núcleo-cubierta que presentan

bloques cristalinos duros o semi-cristalinos en forma de núcleo rodeado por bloques blandos o elastoméricos que forman una "cubierta" alrededor de los dominios ocluidos del polímero duro. Estas partículas están formadas y se dispersan dentro del polímero de la matriz por medio de las fuerzas que se hacen presentes durante la formación de compuestos en masa fundida o la formación de la mezcla. Se piensa que la morfología altamente deseable es el resultado de las propiedades físicas únicas de los copolímeros de multi-bloques que permiten regiones poliméricas compatibles tales como la matriz y las regiones elastoméricas de elevado contenido de comonomero del copolímero de multi-bloques para el auto-ensamblaje en masa fundida debido a las fuerzas termo-dinámicas. Se piensa que las fuerzas de cizalladura durante la formación del compuesto producen regiones separadas del polímero de la matriz rodeadas por elastómero. Tras la solidificación, estas regiones se vuelven partículas elastoméricas ocluidas revestidas en la matriz polimérica.

Las mezclas de poliolefina termoplástica (TPO), mezclas elastoméricas termoplásticas (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV) y mezclas poliméricas estirénicas (TPV) son mezclas particularmente deseables. Se pueden preparar mezclas de TPE y TPV por medio de combinación de los polímeros de multi-bloques inventados, incluyendo sus derivados funcionalizados o insaturados con un caucho opcional, incluyendo copolímeros de bloques convencionales, especialmente un copolímero de bloques de SBS, y de manera opcional un agente de reticulación o de vulcanizado. De manera general, las mezclas de TPO se preparan por medio de mezcla de los copolímeros de multi-bloques de la invención con una poliolefina, y de manera opcional un agente de reticulación o de vulcanizado. Se pueden usar las mezclas anteriores en la conformación de un objeto moldeado, y de manera opcional en la reticulación del producto moldeado resultante. Un procedimiento similar que usa componentes diferentes se ha descrito previamente en la patente de Estados Unidos 6.797.779.

De manera deseable, los copolímeros de bloques convencionales apropiados para la presente aplicación poseen una viscosidad de Mooney (ML 1+4 @ 100 °C) dentro del intervalo de 10 a 135, más preferentemente de 25 a 100, y del modo más preferido de 30 a 80. Poliolefinas especialmente apropiadas incluyen polietileno lineal o de baja densidad, polipropileno (incluyendo sus versiones atáctica, isotáctica, sindiotáctica y modificada por impacto) y poli(4-metil-1-penteno). Los polímeros estirénicos apropiados incluyen poliestireno, poliestireno modificado con caucho (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), SAN modificado con caucho (ABS o AES) y copolímeros de estireno y anhídrido maleico.

Las mezclas se pueden preparar por medio de mezcla o amasado de los respectivos componentes a una temperatura de alrededor o por encima de la temperatura del punto de fusión de uno o de ambos de los componentes. Para la mayoría de los copolímeros de multi-bloques, esta temperatura puede estar por encima de 130 °C, del modo más general por encima de 145 °C, y del modo más preferido por encima de 150 °C. Se puede emplear equipamiento típico de mezcla o amasado de polímeros que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y la plastificación de la mezcla en masa fundida. Este incluye molinos, amasadores, dispositivos de extrusión (tanto de husillo sencillo como de husillo doble), dispositivos de mezcla de Banbury, dispositivos de calandrado y similares. La secuencia de mezcla y el método pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de dispositivos de mezcla de Banbury por lotes y dispositivos de mezclas continuos, tal como un dispositivo de mezcla de Banbury seguido de un dispositivo de mezcla de molinos seguido de un dispositivo de extrusión. Típicamente, la composición de TPE o TPV presenta una carga más elevada de polímero apto para reticulación (típicamente el copolímero de bloques convencional que contiene insaturación) en comparación con las composiciones de TPO. De manera general, para las composiciones de TPE y TPV, la proporción en peso del copolímero de bloques con respecto a copolímero de multi-bloques puede ser de aproximadamente 90:10 a 10:90, más preferentemente de 80:20 a 20:80 y del modo más preferido de 75:25 a 25:75. Para las aplicaciones de TPO, la proporción en peso de copolímero de multibloques con respecto a poliolefina puede ser de aproximadamente 49:51 a aproximadamente 5:95, más preferentemente de 35:65 a aproximadamente 10:90. Para aplicaciones de polímero estirénico modificado, la proporción en peso de copolímero de multi-bloques con respecto a poliolefina también puede ser de aproximadamente 49:51 a aproximadamente 5:95, más preferentemente de 35:65 a aproximadamente 10:90. Las proporciones se pueden cambiar modificando las proporciones de viscosidad de los diferentes componentes. Existe bastante bibliografía que ilustra las técnicas para la modificación de la continuidad de fase por medio de la modificación de las proporciones de viscosidad de los constituyentes de la mezcla y la persona experta en la técnica podría consultarla si resultara necesario.

Las composiciones de mezcla pueden contener aceites de procesamiento, plastificantes y coadyuvantes de procesamiento. Los aceites de procesamiento de caucho presentan determinadas designaciones ASTM y los aceites de procesamiento parafínicos, nafténicos o aromáticos resultan todos apropiados para ser usados. De manera general, se emplean de 0 a 150 partes, más preferentemente de 0 a 100 partes y del modo más preferido de 0 a 50 partes de aceite por cada 100 partes del polímero total. Cantidades mayores de aceite pueden presentar tendencia a mejorar el procesamiento del producto resultante a costa de las propiedades físicas. Coadyuvantes de procesamiento adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácido graso, tales como estearato de calcio o estearato de cinc, poli(alcoholes) que incluyen glicoles, poli(éteres de alcohol), incluyendo éteres de glicol, poliésteres, incluyendo poli(ésteres de glicol) y sus derivados de sal de metal, especialmente de sal de cinc o de metal del Grupo 1 ó 2.

Se sabe que los cauchos no hidrogenados tales como los que comprenden formas polimerizadas de butadieno e isopreno, incluyendo los copolímeros (en lo sucesivo cauchos de dieno), presentan una menor resistencia frente a

UV, ozono y oxidación, en comparación con los cauchos mayoritariamente o altamente saturados. En aplicaciones tales como neumáticos fabricados a partir de las composiciones que contienen concentraciones elevadas de cauchos basados en dieno, se conoce la incorporación de negro de carbono con el fin de mejorar la estabilidad del caucho, junto con aditivos anti-ozono y anti-oxidantes. Los copolímeros de multi-bloques de acuerdo con la presente invención que poseen niveles de insaturación extremadamente bajos, encuentran aplicación particular como capa superficial de protección (revestida, sometida a co-extrusión o laminada) o película resistente a la intemperie adherida a productos conformados a partir de composiciones poliméricas modificadas con elastómero de dieno convencional.

Para las aplicaciones de TPO, TPV y TPE convencionales, el negro de carbono es el aditivo de elección para absorción UV y propiedades estabilizadoras. Ejemplos representativos de negros de carbono incluyen ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N908, N990 y N991. Estos negros de carbono presentan absorciones de yodo que varían de 9 a 145 g/kg y volúmenes medios de poro que varían de 10 a 150 cm<sup>3</sup>/100 g. De manera general, se emplean negros de carbono con partícula más pequeña, hasta el alcance que permitan las consideraciones de coste. Para muchas de dichas aplicaciones los presentes copolímeros de multi-bloques y sus mezclas requieren poco o nada de negro de carbono, permitiendo de este modo que una libertad de diseño considerable incluya pigmentos alternativos o la ausencia completa de pigmentos. Los neumáticos de multi-tonalidad o los neumáticos que se asemejan al color del vehículo constituyen una posibilidad.

Las composiciones, incluyendo las mezclas termoplásticas de acuerdo con la invención pueden también contener anti-ozonantes o anti-oxidantes que resultan conocidos para el químico de caucho de experiencia ordinaria. Los anti-ozonantes pueden ser protectores físicos tales como materiales céreos que salen a la superficie y protegen la parte frente a oxígeno u ozono o que pueden ser protectores mecánicos que reaccionan con oxígeno u ozono. Los protectores químicos apropiados incluyen fenoles estirenados, fenol octilado y butilado, di(metilbencil)fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y dicitropentadieno (DCPD), anti-oxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, anti-oxidantes de difenileno, anti-oxidantes de tioéster y sus mezclas. Algunos nombres representativos de dichos productos son anti-oxidante Wingstay<sup>TM</sup> S, anti-oxidantes Polystay<sup>TM</sup> 100, anti-oxidante Polystay<sup>TM</sup> 100 AZ, anti-oxidante Polystay<sup>TM</sup> 200, anti-oxidante Wingstay<sup>TM</sup> L, anti-oxidante Wingstay<sup>TM</sup> LHLS, anti-oxidante Wingstay<sup>TM</sup> K, anti-oxidante Wingstay<sup>TM</sup> 29, anti-oxidante Wingstay<sup>TM</sup> SN-1 y anti-oxidantes Irganox<sup>TM</sup>. En algunas aplicaciones, preferentemente, los anti-oxidantes y anti-ozonantes usados no presentan tinción y son no migratorios.

Para proporcionar una estabilidad adicional frente a radiación UV, también se pueden usar estabilizadores de luz de amina impedida estéricamente (HALS) y absorbedores UV. Ejemplos apropiados incluyen Tinuvin<sup>TM</sup> 123, Tinuvin<sup>TM</sup> 144, Tinuvin<sup>TM</sup> 622, Tinuvin<sup>TM</sup> 765, Tinuvin<sup>TM</sup> 770 y Tinuvin<sup>TM</sup> 780, disponibles en Ciba Specialty Chemicals y Chemisorb<sup>TM</sup> T944, disponible en Cytex Plastics, Houston TX, Estados Unidos. De manera adicional, se puede incluir un ácido de Lewis incluido con un compuesto de HALS con el fin de lograr una calidad superficial superior, como se describe en la patente de Estados Unidos 6.051.681.

Para algunas composiciones, se pueden emplear procesos de mezcla adicionales para pre-dispersar los anti-oxidantes, anti-ozonantes, negro de carbono, absorbedores UV y/o estabilizadores de luz para formar un lote maestro, y posteriormente para formar mezclas de polímero a partir del mismo.

Los agentes de reticulación apropiados (también denominados como agentes de curado o de vulcanizado) para su uso en la presente memoria incluyen compuestos basados en azufre, basados en peróxido o basados en fenol. Ejemplos de los materiales anteriores se encuentran en la técnica, incluyendo en las patentes de Estados Unidos: 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 y 5.248.729.

Cuando se emplean agentes de curado basados en azufre, se pueden usar también aceleradores y activadores de curado. Los aceleradores se usan para controlar el tiempo y/o la temperatura requerida para el vulcanizado dinámico y para mejorar las propiedades del producto reticulado resultante. En un aspecto, se puede usar un acelerador sencillo o un acelerador primario. El(los) acelerador(es) primario(s) se puede usar en cantidades totales que varían de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4, preferentemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5, phr, basado en el peso total de la composición. En otro aspecto, se podrían usar combinaciones de acelerador primario y secundario siendo usado el acelerador secundario en cantidades menores, tales como de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 phr, con el fin de activar y mejorar las propiedades del producto curado. De manera general, las combinaciones de los aceleradores generan productos que presentan propiedades que son bastante mejores que los generados mediante el uso de un acelerador sencillo. Además, se pueden usar aceleradores de acción retardada que no se ven afectados por las temperaturas de procesamiento normales produciendo un curado satisfactorio a temperaturas de vulcanizado habituales. También se podrían usar retardadores de vulcanizado. Tipos apropiados de aceleradores que se pueden usar en la presente invención son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantanos. Preferentemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un acelerador secundario, preferentemente, el acelerador secundario es guanidina, ditiocarbamato o un compuesto de tiourama. También se pueden usar

determinados adyuvantes de procesado y activadores de curado tales como ácido esteárico y ZnO. Cuando se usan agentes de curado basados en peróxido, se pueden usar co-activadores o co-agentes en combinación con los mismos. Co-agentes apropiados incluyen triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo (TAIC), entre otros. El uso de reticuladores y co-agentes opcionales usados para el vulcanizado dinámico parcial o completo resulta conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en la publicación "Peroxide Vulcanization of Elastomer", Vol. 74, N°. 3, Julio-Agosto 2001.

Cuando el copolímero de multi-bloques que contiene la composición se encuentra al menos parcialmente reticulado, se puede medir el grado de reticulación por medio de disolución de la composición en un disolvente durante un duración especificada, y calculando el porcentaje de gel o componente no apto para extracción. Normalmente, el porcentaje de gel aumenta al aumentar los niveles de reticulación. Para los productos curados de acuerdo con la invención, de manera deseable, el contenido de gel en porcentaje se encuentra dentro del intervalo de 5 a 100 por ciento.

Los copolímeros de multi-bloques de la invención así como sus mezclas poseen una aptitud de procesado mejorada en comparación con las composiciones de la técnica anterior, debido, se piensa, a una menor viscosidad en masa fundida. De este modo, la composición o mezcla demuestra un aspecto superficial mejorado, especialmente cuando es conformada para dar lugar a un producto moldeado o sometido a extrusión. Al mismo tiempo, las presentes composiciones y sus mezclas únicamente poseen propiedades mejoradas de resistencia en masa fundida, permitiendo de este modo que los co-polímeros de multi-bloques y sus mezclas, especialmente las mezclas de TPO, se empleen de forma útil en aplicaciones de espuma o de termo-conformación en las que la resistencia al fundido resulta actualmente inapropiada.

Las composiciones termoplásticas de acuerdo con la invención pueden también contener sustancias de relleno orgánicas o inorgánicas u otros aditivos tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (incluyendo nailon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras de metal, escamas o partículas, silicatos en forma de capas expansibles, fosfatos o carbonatos, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, filamentos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas que incluyen nanotubos, volastonita, grafito, zeolitas y cerámicas, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o titanias. También se pueden emplear agentes de acoplamiento basados en silano u otros agentes de acoplamiento para una unión mejor de la sustancia de relleno.

Las composiciones termoplásticas de la presente invención, incluyendo las mezclas anteriores se pueden procesar por medio de técnicas de moldeo convencionales tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termo-conformado, moldeo de pasta, sobre moldeo, moldeo de inserto, moldeo por soplado y otras técnicas. Las películas, incluyendo las películas de multi-capa, se pueden producir por medio de procesos de colada o de estirado, incluyendo procesos de película soplada.

#### Métodos de ensayo

En la descripción característica anterior y en los ejemplos siguientes, se pueden emplear las siguientes técnicas analíticas

#### DSC

Se pueden determinar los resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial usando un DSC modelo TAI Q1000 equipado con un accesorio de refrigeración RCS y un dispositivo automático de toma de muestras. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Se somete la muestra a presión para dar lugar a una película y se funde en la prensa a aproximadamente 175 °C y posteriormente se enfría al aire hasta temperatura ambiente (25 °C). A continuación, se cortan 3-10 mg de material para dar lugar a un disco de 6 mm de diámetro, se pesa de forma precisa, se coloca en una cazoleta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y posteriormente se cierra de forma corrugada. Se investigó el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperaturas. Se calienta de forma rápida la muestra hasta 180 °C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de retirar cualquier historia térmica anterior. A continuación, se enfría la muestra hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -40 °C durante 3 minutos. Posteriormente, se calienta la muestra hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

Se mide el pico de fusión de DSC como el caudal térmico máximo (W/g) con respecto a la línea de base dibujada entre -30 °C y el final de la fusión. Se mide el calor de fusión como el área bajo la curva de fusión entre -30 °C y el final de la fusión usando una línea de base rectilínea.

#### Resistencia a la abrasión

Se mide la resistencia a la abrasión sobre placas moldeadas por compresión de acuerdo con ISO 4649. Se presenta el valor medio de 3 mediciones. Las placas de ensayo son de 6,4 mm de espesor y se moldean por compresión usando una prensa caliente (Carver Model N°. 4095-4PR1001R). Se colocan las pellas entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190 °C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3

minutos, y posteriormente a 2,6 MPa durante 3 minutos. Posteriormente, se colocan las placas en la prensa con agua fría corriente a 1,3 MPa durante 1 minuto y se retiran para el ensayo.

#### Método GPC

- 5 El sistema cromatográfico de permeabilidad de gel consiste en un instrumento bien Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o bien Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimentos de columna y carrusel operaron a 140 °C. Se usan tres columnas Mixtas-B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se preparan las muestras por medio de agitación suave durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/min.
- 10 Se lleva a cabo la calibración de la columna de GPC con estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular 21 con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de "cóctel" con al menos 10 unidades de separación entre los pesos moleculares individuales. Los estándares fueron adquiridos en Polymer Laboratories (Shrosphire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se preparan a 0,025 miligramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y de 0,05 gramos en 50 mililitros de disolventes para los pesos moleculares menores que 1.000.000. Se disuelven los estándares de poliestireno a 80 °C con agitación intensa durante 30 minutos. En primer lugar se analizan los estándares estrechos con el fin de disminuir el componente de peso molecular más elevado, minimizando la degradación. Se convierten los pesos moleculares de pico estándar de poliestireno en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci. Polym. Let., 6, 621, (1968)):  $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$ .

Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se llevan a cabo usando un soporte lógico Viscotek TriSEC Versión 3,0.

#### Deformación por compresión

- 25 La deformación por compresión se mide de acuerdo con ASTM D 395. Se prepara la muestra mediante apilado de discos redondos de 25,4 mm de diámetro de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm de espesor hasta alcanzar un espesor total de 12,7 mm. Se cortan los discos a partir de placas moldeadas por compresión de 12,7 cm x 12,7 cm, moldeadas con una prensa caliente bajo las condiciones siguientes: presión cero durante 3 minutos a 190 °C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a 190 °C, seguido de enfriamiento en el interior de la prensa con agua fría corriente a 86 MPa.

#### 30 Densidad

Se preparan las muestras para la medición de la densidad de acuerdo con ASTM D 1928. Las mediciones se llevan a cabo en una hora de compresión de la muestra usando ASTM D792, Método B.

#### Módulo Flexural/Módulo Secante/Módulo de Almacenamiento

- 35 Se moldean las muestras por compresión usando ASTM 1928. Se miden los módulos flexural y secante al 2 por ciento de acuerdo con ASTM D-790. Se mide el módulo de almacenamiento de acuerdo con ASTM D 5026-01 o técnica equivalente.

#### Propiedades ópticas

- 40 Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de espesor usando una prensa caliente (Carver Modelo N°. 4095-4PR1001R). Se colocan las pellas entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190 °C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, y posteriormente 2,6 MPa durante 3 minutos. A continuación, se enfría la película en la prensa con agua corriente fría a 1,3 MPa durante 1 minuto. Se usan películas moldeadas por compresión para las mediciones ópticas, comportamiento de tracción, recuperación y relajación de la tensión.

Se mide la claridad usando un BYK Gardner Haze-gard como se especifica en ASTM D 1746.

- 45 Se mide el brillo a 45° usando un medidor de brillo de microbrillo a 45° de BYK Gardner como se especifica en ASTM D-2457.

Se mide el brillo interno usando un BYK Gardner Haze-gard basado en ASTM D 1003, Procedimiento A. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para retirar los arañazos superficiales.

#### Propiedades mecánicas - Tracción, Histéresis y Desgarro

- 50 Se mide el comportamiento tensión/deformación en tensión uniaxial usando muestras de ensayo de micro-tracción ASTM D 1708. Se estiran las muestras con un Instron a  $500 \% \text{ min}^{-1}$  a 21 °C. Se presentan la resistencia de tracción

y el estiramiento hasta rotura a partir de una media de 5 muestras.

Se determina la histéresis 100% y 300% a partir de la carga cíclica hasta deformaciones de 100% y 300% usando muestras de ensayo de micro-tracción ASTM D1708 con un instrumento Instron™. Se carga y se descarga la muestra a 267% min<sup>-1</sup> durante 3 ciclos a 21 °C. Los experimentos cíclicos a 300% y 80 °C se llevan a cabo usando una cámara ambiental. En el experimento de 80 °C, se deja que la muestra se equilibre durante 45 minutos a la temperatura de ensayo antes del ensayo. En el de 21 °C, experimento cíclico de deformación de 300%, se registra la tensión de retracción a deformación de 150% a partir de un primer ciclo de descarga. Se calcula el porcentaje de recuperación para todos los experimentos a partir del primer ciclo de descarga usando la deformación a la cual la carga vuelve a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

$$\% \text{ de Recuperación} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

en la que  $\varepsilon_f$  es la deformación tomada para una carga cíclica y  $\varepsilon_s$  es la deformación en la que la carga vuelve a la línea de base durante el primer ciclo de descarga.

La relajación de tensión se mide a una deformación de 50 por ciento y 37 °C durante 12 horas usando un instrumento Instron™ equipado con una cámara ambiental. La geometría de calibre fue de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Tras el equilibrio a 37 °C durante 45 minutos en la cámara ambiental, se estiró la muestra hasta una deformación de 50% a 333% min<sup>-1</sup>. Se registró la tensión como función del tiempo durante 12 horas. Se calculó la relajación de tensión en porcentaje tras 12 horas usando la fórmula:

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

en la que  $L_0$  es la carga a una deformación de 50% en el tiempo 0 y  $L_{12}$  es la carga a una deformación de 50% tras 12 horas.

Los experimentos de desgarramiento muescado se llevan a cabo sobre muestras que presentan una densidad de 0,88 g/cc o menos usando un instrumento Instron™. La geometría consiste en una sección de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con una muesca de 2 mm cortada en la muestra a la mitad de la longitud de la muestra. Se estira la muestra a 508 mm min<sup>-1</sup> a 21 °C hasta que se rompe. Se calcula la energía como el área bajo la cual la curva de tensión-alargamiento que provoca una deformación al valor de carga máxima. Se presenta una media de al menos 3 muestras de ensayo.

#### TMA

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

#### DMA

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

Se somete a presión una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones de 32x12 mm. Se fija la muestra a ambos extremos entre las fijaciones separadas por 10 mm (separación de la sujeción  $\Delta L$ ) y se someten a etapas sucesivas de temperatura de torsión desde - 100 °C a 200 °C (5 °C por cada etapa). A cada temperatura, se mide el módulo de torsión  $G'$  una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de deformación entre 0,1% y 4% para garantizar que el momento es suficiente y que la medición permanece en un régimen lineal.

Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo de auto-tensión) para evitar holguras en la muestra cuando tiene lugar la expansión térmica. Como consecuencia de ello, la separación de la sujeción  $\Delta L$  aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de reblandecimiento de la muestra polimérica. El ensayo se detiene a la temperatura máxima o cuando el espacio entre las fijaciones alcanza 65 mm.

#### Índice de fusión

Se mide el índice de fusión, o  $I_2$ , de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg. También se mide el

índice en masa fundida, o  $I_{10}$ , de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/10 kg.

#### ATREF

5 Se lleva a cabo el análisis de separación con elución de temperatura analítica creciente (ATREF) de acuerdo con el método descrito en la patente de Estados Unidos 4.798.081. Se disuelve la composición a analizar en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (descarga de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20 °C a una velocidad de enfriamiento de 0,1 °C/min. La columna se equipa con un detector de infra-rojos. Posteriormente, se genera una curva de cromatograma ATREF por medio de elución de la muestra polimérica cristalizada a partir de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) desde 20 a 120 °C a una velocidad de 1,5 °C/min.

#### 10 Análisis de RMN $^{13}\text{C}$

15 Se preparan las muestras añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- $d_2$ /ortodichlorobenceno sobre 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. Se disuelven las muestras y se homogeneizan por medio de calentamiento del tubo y sus contenidos hasta 150 °C. Se recogen los datos usando un espectrómetro JEOL Eclipse<sup>TM</sup> de 400 MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus<sup>TM</sup> de 400 MHz, lo que corresponde a una frecuencia de resonancia de  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Se adquieren los datos usando 4000 transiciones por archivo de datos con un retardo de repetición de pulso de 6 segundos. Para conseguir una relación de señal-ruido mínima para el análisis cuantitativo, se añaden archivos de datos múltiples de manera conjunta. La anchura espectral es de 25.000 Hz con un tamaño de archivo mínimo de puntos de datos de 32K. Se analizan las muestras a 130 °C en una sonda de banda ancha de 10 mm. Se determina la incorporación del co-monómero usando un método de ensayo de Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. C29, 201-317 (1989)).

#### Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

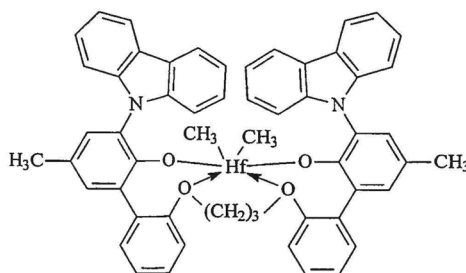
25 Se recogen secciones a partir del material de la muestra usando un microtomo Leica UCT<sup>TM</sup> con una crio-cámara FC que opera a -80 °C. Se usan una cuchilla de diamante para seccionar todo el material de muestra hasta un espesor de 120 nm. Se colocan las secciones sobre superficies de mica recién cortadas, y se montan sobre unos discos estándar de soporte metálico de muestras AFM con una cinta de carbono doble. Se examinaron las secciones con un DI NanoScope IV<sup>TM</sup> Multi-Mode AFM, en modo roscado con detección de fase. Se usaron puntas de nano-sensor en todos los experimentos.

#### Ejemplos

30 Se proporcionan los siguientes ejemplos como ilustración adicional de la invención y no se pretende su interpretación como limitantes. La expresión "durante la noche", cuando se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25 °C, y la expresión "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida a escala comercial de hidrocarburos alifáticos  $\text{C}_{6-9}$  disponible con la designación comercial de Isopar E®, de Exxon Mobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto de la presente memoria no se encuentre conforme con su representación estructural, debe mandar la representación estructural. La síntesis de todos los complejos de metal y la preparación de todos los experimentos de evaluación se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados fueron de calidad para HPLC y se secaron antes de su uso.

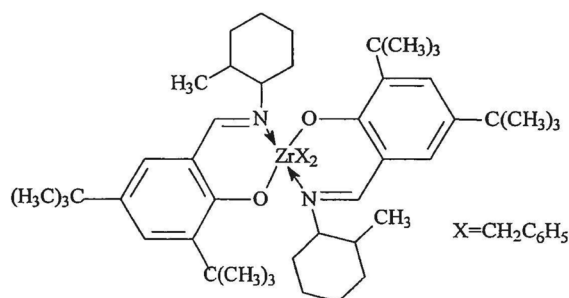
MMAO se refiere a metilalumoxano modificado, un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponible comercialmente en Akzo-Noble Corporation.

40 El catalizador (A1) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)propano-1,3-diil circonio (IV) dimetilo, preparado sustancialmente de acuerdo con las consideraciones del documento US-A-2004/0010103.



El catalizador (B1) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenilen)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo





La preparación del catalizador (B1) se lleva a cabo como se muestra a continuación.

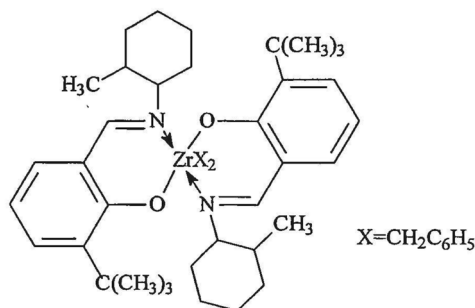
a) Preparación de (2-metilciclohexil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)metilimina

- 5 Se disuelve 2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) en metanol (90 ml), y se añade di-t-butilsalialdehído (10,00 g, 42,67 mmol). Se agita la mezcla de reacción durante tres horas y posteriormente se enfría hasta -25 °C durante 12 horas. Se recoge el precipitado sólido de color amarillo resultante por medio de filtración y se lava con metano frío (2 x 15 ml) y posteriormente se seca bajo presión reducida. El rendimiento es de 11,17 g de sólido de color amarillo. El análisis de RMN <sup>1</sup>H es coherente con el producto deseado en forma de mezcla de isómeros.

b) Preparación de 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo

- 10 Se añade lentamente una disolución (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) en 200 ml de tolueno a una disolución de Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 ml de tolueno. Se agita la disolución resultante de color amarillo oscuro durante 1 hora a 25 °C. Posteriormente se diluye la disolución con 680 ml de tolueno para dar una disolución que tiene una concentración de 0,00783M

- 15 El catalizador (B2) es 1,2-bis-(3-t-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo, preparado de manera análoga a B1.



- 20 Cocatalizador 1. Una mezcla de sales de metildi(alquil C<sub>14-18</sub>)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato (en lo sucesivo borato de armenio), preparadas mediante reacción de una cadena larga de trialquilamina (Armeen<sup>TM</sup> M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], sustancialmente como se describe en la patente de Estados Unidos 5.919.9883, Ej. 2.

Agentes de transporte. Los agentes de transporte empleados incluyen dietilcinc (DEZ) y trioctilaluminio (TOA).

Ejemplos 1-3, Comparativos A, B

Condiciones de polimerización paralelas de rendimiento general elevado

- 25 Se llevan a cabo las polimerizaciones usando un reactor de polimerización paralelo, de rendimiento elevado (PPR) disponible en Symyx Technologies, Inc. y que opera sustancialmente de acuerdo con las patentes de Estados Unidos 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 y 6.316.663. Las polimerizaciones se llevan a cabo a 120 °C usando 1,2 equivalentes de co-catalizador 1 basado en el catalizador total usado (1,1, equivalentes cuando MMAO se encuentra presente). Se lleva a cabo una serie de polimerizaciones en un reactor de presión paralelo (PPR) formado por 48 células de reactor individuales en una bandeja de 6x8 que se equipan con un tubo de vidrio pre-pesado. El volumen del reactor en cada célula de reactor es de 6000 μl. Se controla la temperatura y la presión de cada célula con agitación proporcionada por medio de paletas de agitación individuales. El gas monomérico y el gas de inactivación alcanzan directamente el interior de la unidad PPR y se encuentran controlados por válvulas automáticas. Se añaden, de forma robótica, los reactivos líquidos a cada célula de reactor por medio de jeringas y el
- 30

disolvente de reserva está formado por alcanos mixtos. El orden de adición es disolvente de alcanos mixtos (4 ml), monómeros, co-catalizador, MMAO (añadido para la neutralización de impurezas), agente de transporte y catalizador. Tras inactivar con CO, los reactores se enfrían y se descargan los tubos de vidrio. Los tubos son transferidos a una unidad de secado centrifugo/vacío y son secados durante 12 horas a 60 °C. Se pesan los tubos que contienen el polímero seco y la diferencia entre este peso y el peso de la tara constituye el rendimiento neto del polímero.

#### Ejemplo 1

Se introducen alcanos mixtos (3,295 ml) en un recipiente de reacción de 6 ml que contiene un inserto de vial de vidrio y posteriormente se presuriza hasta 90 psi (0,63 MPa) con propileno, y a continuación se presuriza hasta 100 psi (0,7 Mpa) con gas mixto de etileno/propileno 50/50 v:v. Se añaden de forma secuencial co-catalizador 1 (1,23 mM en tolueno, 0,205 ml, 2,52  $\mu$ mol) y DEZ (2,5 mM en tolueno, 0,200 ml, 0,5  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Se añade una mezcla de catalizador A1 (1,0 mM en tolueno, 0,10 ml, 100 nmol) y B1 (10 mM en tolueno, 0,20 ml, 2,0  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Tras 1201 segundos, se inactiva la reacción por medio de la adición de CO. Se retira el inserto de vidrio y se retiran los componentes volátiles a vacío. Rendimiento de polímero = 0,066 g. Mw = 52.800; Mn = 32.900; PDI = 1,61. La Figura 2 muestra una curva del polímero resultante.

#### Ejemplo 2

Se introducen alcanos mixtos (3,434 ml) en un recipiente de reacción de 6 ml que contiene un inserto de vial de vidrio y posteriormente se presuriza hasta 90 psi (0,63 MPa) con propileno, y a continuación se presuriza hasta 100 psi (0,7 Mpa) con gas mixto de etileno/propileno 50/50 v:v. Se añaden de forma secuencial co-catalizador 1 (1,23 mM en tolueno, 0,100 ml, 1,23  $\mu$ mol) y TOA (2,5 mM en tolueno, 0,200 ml, 0,5  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Se añade una mezcla de catalizador A1 (0,15 mM en tolueno, 0,166 ml, 25 nmol) y B2 (10 mM en tolueno, 0,100 ml, 1,0  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Tras 1201 segundos, se inactiva la reacción por medio de la adición de CO. Se retira el inserto de vidrio y se retiran los componentes volátiles a vacío. Rendimiento de polímero = 0,0693 g. Mw = 108.800; Mn = 53.700; PDI = 2,03. La Figura 3 muestra una curva del polímero resultante.

#### Ejemplo 3

Se introducen alcanos mixtos (3,434 ml) en un recipiente de reacción de 6 ml que contiene un inserto de vial de vidrio y posteriormente se presuriza hasta 90 psi (0,63 MPa) con propileno, y a continuación se presuriza hasta 100 psi (0,7 Mpa) con gas mixto de etileno/propileno 50/50 v:v. Se añaden de forma secuencial co-catalizador 1 (1,23 mM en tolueno, 0,100 ml, 1,23  $\mu$ mol) y TOA (2,5 mM en tolueno, 0,200 ml, 0,5  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Se añade una mezcla de catalizador A1 (0,15 mM en tolueno, 0,166 ml, 25 nmol) y B1 (10 mM en tolueno, 0,10 ml, 1,0  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Tras 1200 segundos, se inactiva la reacción por medio de la adición de CO. Se retira el inserto de vidrio y se retiran los componentes volátiles a vacío. Rendimiento de polímero = 0,078 g. Mw = 82.100; Mn = 36.000; PDI = 2,28. La Figura 4 muestra la curva DSC del polímero resultante.

#### Comparativo A

Se introducen alcanos mixtos (3,454 ml) en un recipiente de reacción de 6 ml que contiene un inserto de vial de vidrio y posteriormente se presuriza hasta 90 psi (0,63 MPa) con propileno, y a continuación se presuriza hasta 100 psi (0,7 Mpa) con gas mixto de etileno/propileno 50/50 v:v. Se añaden de forma secuencial co-catalizador 1 (1,23 mM en tolueno, 0,148 ml, 1,82  $\mu$ mol) y MMAO (51 mM en tolueno, 0,148 ml, 7,6  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Se añade una mezcla de catalizador A1 (0,15 mM en tolueno, 0,10 ml, 15 nmol) y B1 (10 mM en tolueno, 0,15 ml, 1,5  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. No se emplea agente de transporte. Tras 472 segundos, se inactiva la reacción por medio de la adición de CO. Se retira el inserto de vidrio y se retiran los componentes volátiles a vacío. Rendimiento de polímero = 0,261 g. Mw = 443.500; Mn = 142.500; PDI = 3,11. La Figura 5 muestra la curva DSC del polímero resultante.

#### Comparativo B

Se introducen alcanos mixtos (3,454 ml) en un recipiente de reacción de 6 ml que contiene un inserto de vial de vidrio y posteriormente se presuriza hasta 90 psi (0,63 MPa) con propileno, y a continuación se presuriza hasta 100 psi (0,7 Mpa) con gas mixto de etileno/propileno 50/50 v:v. Se añaden de forma secuencial co-catalizador 1 (1,2 mM en tolueno, 0,148 ml, 1,8  $\mu$ mol) y MMAO (51 mM en tolueno, 0,148 ml, 7,6  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. Se añade una mezcla de catalizador A1 (0,15 mM en tolueno, 0,10 ml, 15 nmol) y B2 (10 mM en tolueno, 0,15 ml, 1,5  $\mu$ mol) por medio de una jeringa. No se emplea agente de transporte. Tras 1035 segundos, se inactiva la reacción por medio de la adición de CO. Se retira el inserto de vidrio y se retiran los componentes volátiles a vacío. Rendimiento de polímero = 0,2601 g. Mw = 399.800; Mn = 161.100; PDI = 2,48. La Figura 6 muestra la curva DSC del polímero resultante

Los Ejemplos 1-3 demuestran la síntesis de copolímeros de bloques lineales por medio de la presente invención tal y como queda evidenciada por medio de la formación de una MWD muy estrecha, esencialmente copolímero monomodal cuando DEZ o TOA se encuentran presentes y un producto de distribución de peso molecular ancha y

bimodal (una mezcla de polímeros producidos de forma separada) en ausencia de un agente de transporte de cadena. Debido al hecho de que el Catalizador (A1) presenta características de incorporación de monómero diferentes de los Catalizadores B1 o B2, los bloques o segmentos diferentes de los copolímeros resultantes se pueden distinguir en base a la ramificación o la densidad.

#### 5 Ejemplo 4. Formación de Copolímero de Multi-bloques de Propileno/Etileno

Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo en un reactor de autoclave controlado por ordenador con un agitador interno. Se suministra disolvente de alcanos mixtos purificados (Isopar™ E disponible en ExxonMobil, Inc.), etileno, propileno e hidrógeno (cuando se usa) 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 por medio de un controlador de flujo másico. Una bomba de diagrama de velocidad variable controla el caudal de disolvente y la presión en el reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente secundaria para proporcionar flujos de lavado para las tuberías de inyección del catalizador (una combinación de A1 y B1) y co-catalizador 1 y el agitador del reactor. Estos flujos se miden por medio de medidores de flujo másico de micro-movimiento y se controlan por medio de válvulas de control o mediante el ajuste manual de las válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con propileno, etileno e hidrógeno (cuando se usa) y se alimenta al reactor. Se usa un controlador de flujo másico para proporcionar hidrógeno al reactor según sea necesario. Se controla la temperatura del disolvente/disolución de monómero mediante el uso de un intercambiador de calor antes que se produzca la entrada en el reactor. Se mantiene la temperatura del reactor en la temperatura deseada, típicamente entre 80-115 °C. Esta corriente penetra en la parte inferior del reactor. Las disoluciones de componente de catalizador se miden usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en la parte inferior del reactor. El reactor opera lleno de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación vigorosa. Se retira el producto a través de las tuberías de salida en la parte superior del reactor. Todas las tuberías de salida del reactor se encuentran aisladas y presentan trazas de vapor. Se detiene la polimerización por medio de la adición de una pequeña cantidad de agua al interior de la tubería de salida junto con cualesquiera estabilizadores u otros aditivos y haciendo pasar la mezcla a través de un dispositivo de mezcla estático. Posteriormente, se calienta la corriente de producto haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la volatilización. Se recupera el producto polimérico por medio de extrusión usando un dispositivo de extrusión de des-volatilización y un dispositivo de formación de pellas refrigerado con agua.

Se usa la proporción de propileno y etileno en la corriente de alimentación del reactor para controlar la composición o la densidad del segmento polimérico o del bloque producido por cada catalizador. Se usa la proporción de propileno con respecto a etileno en la corriente de alimentación para permitir la producción de segmentos poliméricos o bloques a partir de dos catalizadores que se pueden distinguir en base a la ramificación o densidad. Bloques apropiados comprenden entre 95-100 % de propileno y se pueden producir los que comprenden entre 20-80% de propileno logrando las proporciones correctas de monómero y catalizador. Se regula la conversión del monómero al nivel deseado mediante el ajuste de la corriente de alimentación del catalizador. Se controla la composición total por medio de la modificación bien de la proporción de alimentación del catalizador o bien de la proporción de alimentación del monómero. Se usa hidrógeno y/o DEZ para controlar el peso molecular del copolímero. Cuando se usa hidrógeno solo para controlar el peso molecular, el producto puede mostrar distribuciones de composición y peso molecular bimodales. Se puede separar esta mezcla copolimérica por medio de técnicas usadas comúnmente por los expertos en la técnica. Al contrario, cuando se usa DEZ para el control del peso molecular, el copolímero muestra distribuciones de composición y de peso molecular estrechas y coherentes con las de un polímero de multi-bloques.

Las muestras poliméricas de la invención a partir del procedimiento de polimerización en disolución y continua muestran diferentes características mejoradas con respecto a los ejemplos comparativos o los copolímeros aleatorios de etileno-propileno de composición similar. Por ejemplo, se pueden conseguir propiedades de resistencia a alta temperatura, como queda evidenciado por medio del ensayo de temperatura TMA, resistencia a la formación de bloques de pellas, recuperación a temperatura elevada, deformación plástica por compresión a temperatura elevada y proporción de módulo de almacenamiento,  $G'(25\text{ °C})/G'(100\text{ °C})$ . Para un composición dada, los copolímeros de la invención muestran una temperatura de fusión,  $T_m$ , y una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , más elevadas que las esperadas para un copolímero de propileno y etileno, con temperaturas de fusión tan elevadas como 160 °C y  $T_g < -40\text{ °C}$ .

#### Ejemplo 5. Formación de Copolímero de Multi-bloques de 4-metil-1-penteno/etileno

Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo usando una mezcla de 4-metil-1-penteno y etileno para producir un copolímero de bloques sustancialmente de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4. Se usa la proporción de 4-metil-1-penteno/etileno en la corriente de alimentación del reactor para controlar la composición o la densidad del segmento polimérico o bloque producido por cada catalizador. Se usa la proporción de 4-metil-1-penteno con respecto a etileno en la corriente de alimentación para permitir la producción de segmentos poliméricos o bloques a partir de los dos catalizadores que se pueden distinguir en base a la ramificación o la densidad. Se producen los bloques apropiados que comprenden entre 90-100% de 4-metil-1-penteno y los que comprenden entre 20-80% de 4-metil-1-penteno por medio de la alteración de las proporciones de monómero y catalizador. Se regula

5 la conversión de monómero al nivel deseado mediante el ajuste de la alimentación de catalizador. Se controla la composición total del copolímero mediante la modificación bien de la proporción de alimentación del catalizador o de la proporción de alimentación del monómero. Se usa hidrógeno y/o DEZ para controlar el peso molecular del copolímero. Cuando se usa hidrógeno solo para controlar el peso molecular, el producto puede mostrar distribuciones de composición y peso molecular bimodales. Se puede separar esta mezcla copolimérica por medio de técnicas usadas comúnmente por los expertos en la técnica. Al contrario, cuando se usa DEZ para el control del peso molecular, el copolímero muestra distribuciones de composición y de peso molecular estrechas y coherentes con las de un polímero de multi-bloques.

10 Las muestras poliméricas de la invención a partir del procedimiento de polimerización en disolución y continua muestran diferentes características mejoradas con respecto a los ejemplos comparativos o los copolímeros aleatorios de 4-metil-1-penteno/etileno de composición similar. Por ejemplo, se pueden conseguir propiedades de resistencia a alta temperatura, como queda evidenciado por medio del ensayo de temperatura TMA, resistencia a la formación de bloques de pellas, recuperación a temperatura elevada, deformación plástica por compresión a temperatura elevada y proporción de módulo de almacenamiento,  $G'(25\text{ °C})/G'(100\text{ °C})$ . Para una composición dada, los copolímeros de la invención muestran una temperatura de fusión,  $T_m$ , y una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , más elevadas que las esperadas para un copolímero de 4-metil-1-penteno y etileno, con temperaturas de fusión tan elevadas como  $240\text{ °C}$  y  $T_g < -40\text{ °C}$ .

20

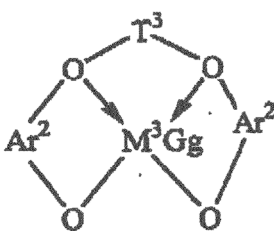
**REIVINDICACIONES**

1.- Un copolímero de multi-bloques formado por medio de polimerización de propileno, 4-metil-1-penteno, estireno u otra  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , y un co-monómero co-polimerizable en presencia de una composición que comprende la mezcla o producto de reacción resultante de combinar:

5 un primer catalizador (A) de polimerización de olefinas,

un segundo catalizador (B) de polimerización de olefinas capaz de preparar polímeros que difieren en las propiedades químicas y físicas del polímero preparado por medio del catalizador (A) bajo condiciones de polimerización equivalentes, y

un agente (C) de transporte de cadena, en el que el catalizador (A) bien se corresponde con la fórmula



10 en la que

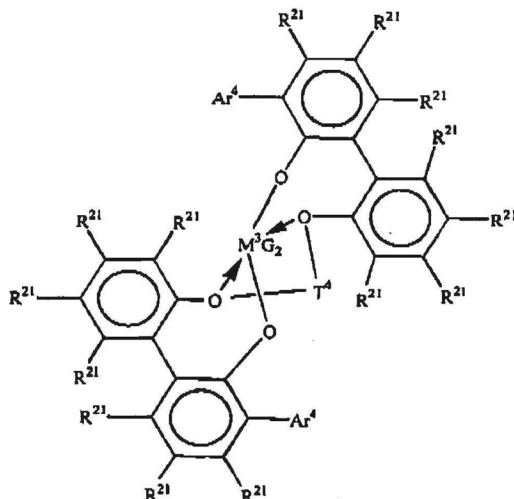
$T^3$  es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógeno; y

$Ar^2$ , en cada aparición, es de forma independiente un grupo arileno o un grupo arileno con sustitución de alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar hidrógeno;

15  $M^3$  es un metal del Grupo 4;

G, en cada aparición, es de forma independiente un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

g es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos G; y las interacciones de donación de electrones están representadas por medio de flechas, o bien se corresponde con la fórmula



20 en la cual  $M^3$  es Hf o Zr;

$Ar^4$ , en cada aparición, es de manera independiente arilo  $C_{6-20}$  o sus derivados sustituidos de forma inerte, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo, y

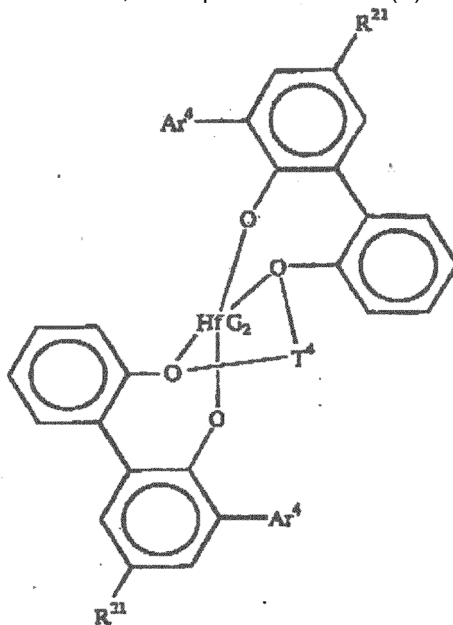
25  $T^4$  comprende un grupo alquileno  $C_{3-6}$ , un grupo cicloalquileno  $C_{3-6}$  o uno de sus derivados sustituidos de manera inerte;

$R^{21}$ , en cada aparición, es de forma independiente hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o

trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno; y

G, en cada aparición, es de forma independiente un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos G juntos son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anteriores.

- 5 2. El polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador (A) se corresponde con la fórmula:



en la que Ar<sup>4</sup> es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo,

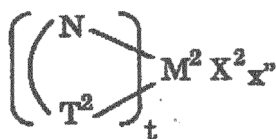
- 10 R<sup>21</sup> es hidrógeno, halo o alquilo C<sub>1-4</sub>, especialmente metilo;

T<sup>4</sup> es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

G es cloro, metilo o bencilo.

- 15 3. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el segundo catalizador (B) de polimerización de olefinas presenta un índice de incorporación de comonómero menor que 95% del índice de incorporación de comonómero del catalizador (A).

4. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el catalizador (B) se corresponde con la fórmula:



en la que:

M<sup>2</sup> es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los Elementos;

- 20 T<sup>2</sup> es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;

X<sup>2</sup> es halo, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;

t es uno o dos;

x<sup>n</sup> es un número seleccionado para proporcionar un equilibrio de carga;

y T<sup>2</sup> y N se encuentran unidos por medio de un ligando de puente.

- 25 5. El copolímero de multi-bloques de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende, en forma polimerizada, dos monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en α-olefinas C<sub>2-20</sub>, presentando

dicho copolímero dos o más segmentos o bloques que difieren en cuanto a contenido monomérico, cristalinidad, tacticidad, homogeneidad o densidad y al menos uno de los bloques poliméricos que consiste esencialmente en propileno polimerizado, 4-metil-1-penteno, estireno u otra  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ .

- 5 6. El copolímero de multi-bloques de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-4 que comprende, en forma polimerizada, propileno y etileno, o 4-metil-1-penteno y etileno, presentando dicho copolímero en el mismo dos o más segmentos o bloques que difieren en el contenido de comonomero, cristalinidad, tacticidad, homogeneidad y densidad.
- 10 7. El copolímero de multi-bloques de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que consiste esencialmente en propileno y etileno o 4-metil-1-penteno y etileno en forma polimerizada, presentando dicho copolímero dos o más segmentos o bloques que difieren en el contenido de comonomero, cristalinidad, tacticidad, homogeneidad o densidad.
8. El copolímero de multi-bloques de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 que contiene en el mismo cuatro o más segmentos o bloques que difieren en cuanto a contenido de comonomero, cristalinidad, tacticidad, homogeneidad o densidad.
- 15 9. Un derivado funcionalizado del copolímero de multi-bloques de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
10. Una mezcla de polímero homogéneo que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico y (2) un copolímero de multi-bloques de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
11. Un derivado reticulado de un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 20 12. Un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o una composición que comprende el mismo, en forma de película, al menos una capa de película de multi-capas, al menos una capa de producto laminado, un producto en forma de espuma, una fibra, un material textil no tejido, un producto moldeado por inyección, un producto moldeado por soplado, un producto roto-moldeado o un adhesivo.
- 25 13. El polímero de acuerdo con la reivindicación 11 o una composición que comprende el mismo, en forma de una película, al menos una capa de una película de multi-capas, al menos una capa de un producto laminado, un producto en forma de espuma, una fibra, un material textil no tejido, un producto moldeado por inyección, un producto moldeado por soplado, un producto roto-moldeado o un adhesivo.
14. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el agente de transporte es un compuesto de trihidrocarbilo aluminio o dihidrocarbilo cinc que contiene de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo.
- 30 15. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el agente de transporte es trietilaluminio o dietilcinc.
16. Un proceso para preparar un copolímero de multi-bloques que contiene propileno que comprenden poner en contacto propileno y uno o más comonomeros polimerizables por adición diferentes de propileno bajo condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende:
- 35 la mezcla o producto de reacción resultante de combinar:
- un primer catalizador (A) de polimerización de olefinas,
- un segundo catalizador (B) de polimerización de olefinas capaz de preparar polímeros que difieren en cuanto a las propiedades químicas o físicas del polímero preparado por medio del catalizador (A) bajo condiciones de polimerización equivalentes, y
- 40 un agente de transporte (C), en el que el catalizador (A) bien se corresponde con la fórmula:



en la que:

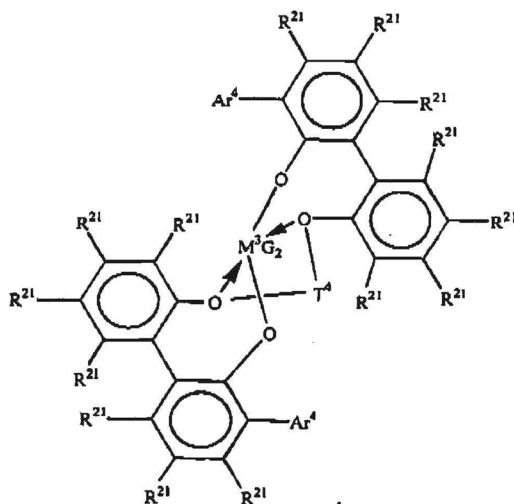
$T^3$  es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógeno; y

$Ar^2$ , en cada aparición, es de forma independiente un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar hidrógeno;

$M^3$  es un metal del Grupo 4;

G, en cada aparición, es de forma independiente un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

5 g es un número de 1 a 15 que indica el número de dichos grupos G; y las interacciones de donación de electrones están representadas por medio de flechas, o bien se corresponde con la fórmula



10 en la cual  $M^3$  es Hf o Zr;

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

$T^4$  comprende un grupo alquileno  $C_{3-6}$ , un grupo cicloalquileno  $C_{3-6}$  o uno de sus derivados sustituidos de manera inerte;

15  $R^{21}$ , en cada aparición, es de forma independiente hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno; y

G, en cada aparición, es de forma independiente un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos G juntos son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anteriores.

20 17. Un proceso para preparar un copolímero de multi-bloques que contiene 4-metil-1-penteno que comprende poner en contacto 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros polimerizables por adición diferentes de 4-metil-1-penteno bajo condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende:

la mezcla o el producto de reacción que resulta de combinar:

un primer catalizador (A) de polimeización de olefinas,

25 un segundo catalizador (B) de polimerización de olefinas capaz de preparar polímeros que difieren en cuanto a las propiedades químicas o físicas del polímero preparado por medio del catalizador (A) bajo condiciones de polimerización equivalentes, y

un agente de transporte (C), en el que el catalizador (A) bien se corresponde con al fórmula:





en la que:

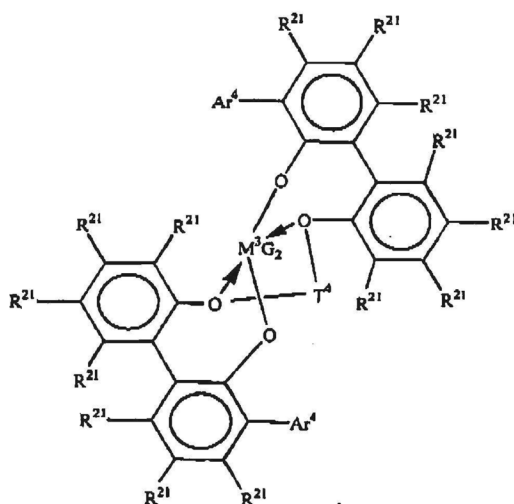
$T^3$  es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógeno; y

5  $Ar^2$ , en cada aparición, es de forma independiente un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar hidrógeno;

$M^3$  es un metal del Grupo 4;

G, en cada aparición, es de forma independiente un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

10 g es un número de 1 a 15 que indica el número de dichos grupos G; y las interacciones de donación de electrones están representadas por medio de flechas, o bien se corresponde con la fórmula



en la cual  $M^3$  es Hf o Zr;

15  $Ar^4$ , en cada aparición, es de manera independiente arilo  $C_{6-20}$  o sus derivados sustituidos de forma inerte, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo, y

$T^4$  comprende de forma independiente un grupo alquileno  $C_{3-6}$ , un grupo cicloalquileno  $C_{3-6}$  o uno de sus derivados sustituidos de manera inerte;

20  $R^{21}$ , en cada aparición, es de forma independiente hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno; y

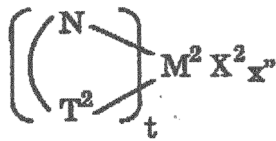
G, en cada aparición, es de forma independiente un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos G juntos son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anteriores.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17 en el que el comonomero es etileno.

25 19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17, que es un proceso continuo.

20. E proceso de acuerdo con la reivindicación 19, que es un proceso en disolución.

21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el catalizador (B) se corresponde con la fórmula



en la que:

$\text{M}^2$  es un metal de los Grupos 4-10 de la Tabla Periódica de los Elementos;

$\text{T}^2$  es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;

5  $\text{X}^2$  es halo, hidrocarbilo o hidrocarbiloxi;

$t$  es uno o dos;

$x$  es un número seleccionado para proporcionar un equilibrio de carga;

y  $\text{T}^2$  y  $\text{N}$  se encuentran unidos por medio de un ligando de puente.

Fig. 1

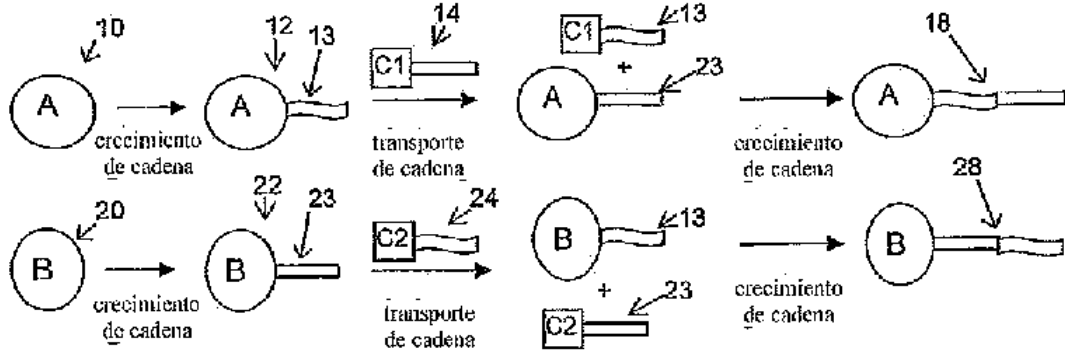
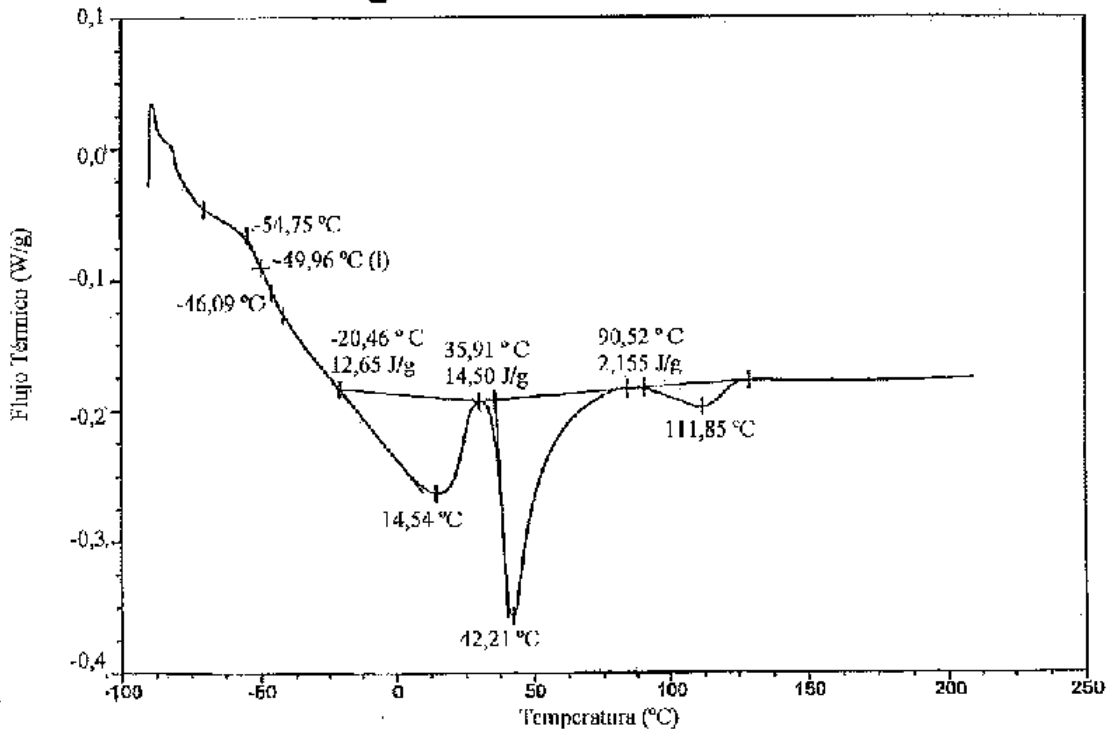
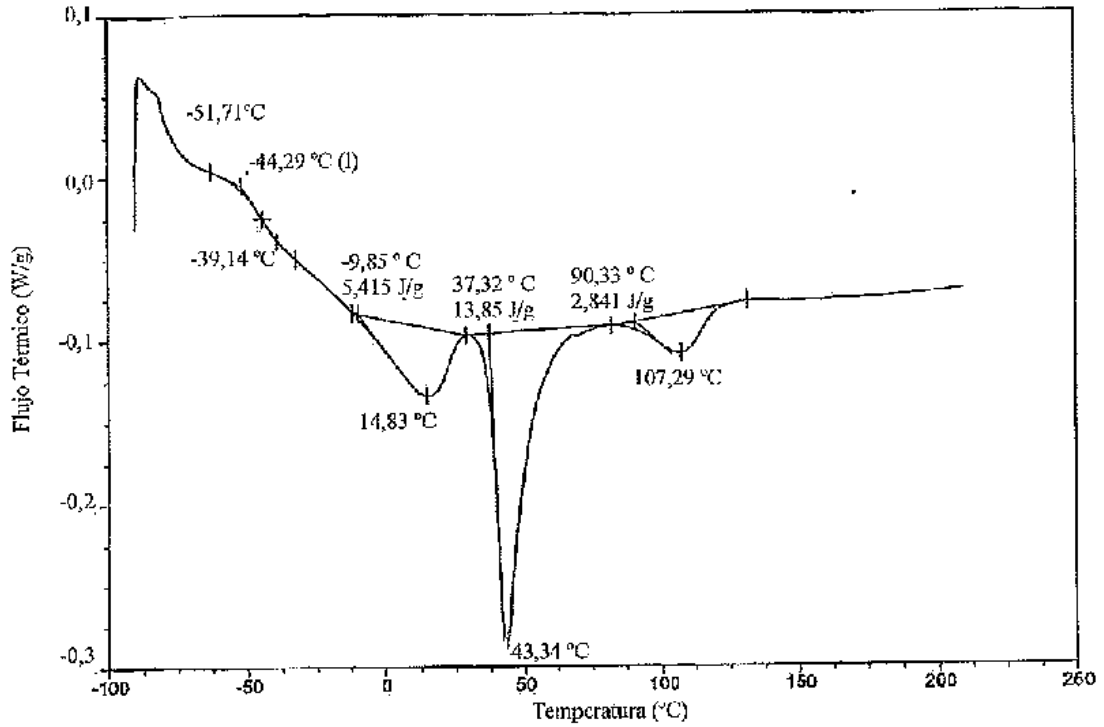


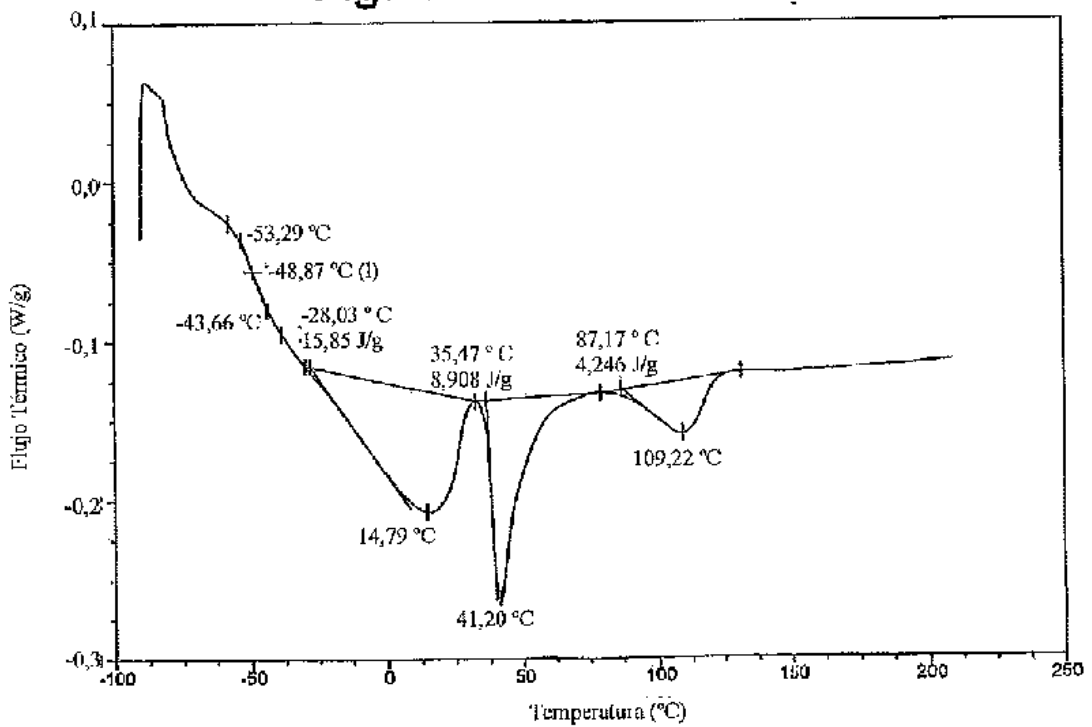
Fig. 2 DSC para el Ejemplo 1



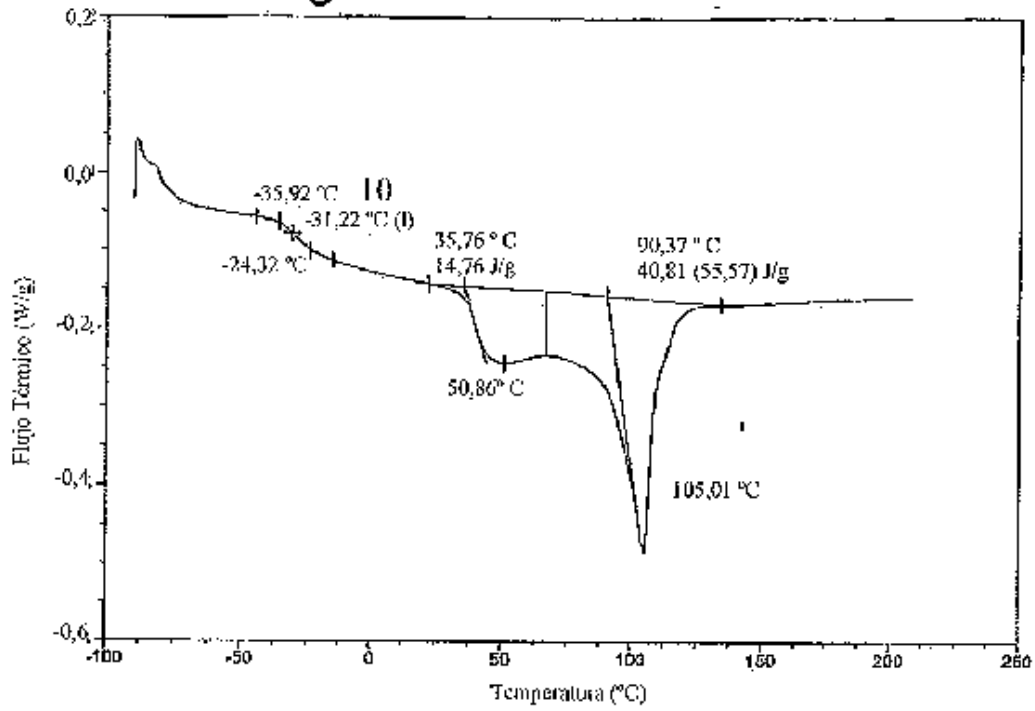
**Fig. 3** DSC para el Ejemplo 2



**Fig. 4** DSC para el Ejemplo 3



**Fig. 5** DSC para Comparativo A



**Fig. 6** DSC para Comparativo B

