

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 551**

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: **30.01.2006 E 06734048 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 1861440**

54 Título: **Copolímeros de pseudo-bloques y procedimiento que emplea un agente de desplazamiento de cadena**

30 Prioridad:

17.03.2005 US 662938 P

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

21.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARRIOLA, DANIEL J.;
BOKOTA, MARILYN;
CARNAHAN, EDMUND M.;
HUSTAD, PHILLIP D.;
KUHLMAN, ROGER L.;
STIRN, PAMELA J. y
WENZEL, TIMOTHY T.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 430 551 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

Copolímeros de pseudo-bloques y procedimiento que emplea un agente de desplazamiento de cadena

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar un monómero o mezclas de dos o más monómeros tales como mezclas de etileno y uno o más comonómeros, para formar un producto de interpolímero que tiene propiedades físicas únicas. Los polímeros obtenidos por dichos procedimientos comprenden dos o más regiones diferentes o segmentos (bloques) que hacen que dicho polímero tenga propiedades físicas únicas. Estos copolímeros de pseudo bloque y mezclas de polímeros que comprenden lo mismo se emplean de forma útil en la preparación de artículos sólidos tales como objetos moldeados, películas, láminas y objetos en forma de espuma por
10 moldeo, extrusión u otros procedimientos, y son útiles como componentes o ingredientes en adhesivos, estratificados, mezclas polímeras y otros usos finales. Los productos resultantes se usan en la fabricación de componentes para automóviles, tales como perfiles, parachoques, y partes de tapacubos; materiales de empaquetamiento; aislamiento de cables eléctricos, y otras aplicaciones.

15 Se sabe desde hace tiempo que los polímeros que contienen una estructura de tipo bloque tienen a menudo propiedades superiores comparados con los copolímeros aleatorios y las mezclas. Por ejemplo, los copolímeros de tribloque de estireno y butadieno (SBS) y las versiones hidrogenadas de los mismos (SEBS) tienen una excelente combinación de resistencia al calor y elasticidad. Otros copolímeros de bloque son también conocidos en la técnica. Generalmente, los copolímeros de bloque conocidos como elastómeros termoplásticos (TPE) tienen propiedades deseables debido a la presencia de segmentos de bloques "suaves" o elastómeros que conectan segmentos de bloques "duros" cristalizables o vítreos en el mismo polímero. A temperaturas hasta la temperatura de fusión o la temperatura de transición vítrea de los segmentos duros, los polímeros presentan un carácter elastómero. A temperaturas más altas, los polímeros llegan a ser fluibles, presentando un comportamiento termoplástico. Métodos conocidos para preparar copolímeros de bloque incluyen polimerización aniónica y polimerización controlada de radicales libres. Desafortunadamente, estos métodos de preparación de copolímeros de bloque requieren la adición
20 secuencial de monómeros y procedimientos en tandas y los tipos de monómeros que se pueden emplear de forma útil en dichos métodos están relativamente limitados. Por ejemplo, en la polimerización aniónica de estireno y butadieno para formar un copolímero de bloque de tipo SBS, cada cadena de polímero requiere una cantidad estequiométrica de iniciador y los polímeros resultantes tienen distribuciones de pesos moleculares extremadamente estrechas. Mw/Mn, preferiblemente de 1,0 a 1,3. Adicionalmente, los procedimientos aniónicos y de radicales libres son relativamente lentos, dando lugar a aspectos económicos del procedimiento pobres.

Resultaría deseable producir copolímeros de bloque catalíticamente, es decir, en un procedimiento en el que se produzca más de una molécula de polímero por cada molécula de catalizador o iniciador. Además, sería muy deseable producir copolímeros que tengan propiedades parecidas a las de los copolímeros de bloque a partir de monómeros de olefinas tales como etileno, propileno y alfa-olefinas superiores que no son generalmente adecuados
35 para su uso en polimerizaciones aniónicas o de radicales libres. En ciertos de estos polímeros, resulta muy deseable que algunos o todos los bloques del polímero comprendan polímeros amorfos tales como un copolímero de etileno y un comonómero, especialmente copolímeros aleatorios amorfos que comprenden etileno y una α -olefina que tiene 3, y especialmente 4, o más átomos de carbono.

40 Los investigadores anteriores han manifestado que se pueden usar ciertos catalizadores de polimerización de coordinación homogéneos para reparar polímeros que tienen una estructura substancialmente "similar a un bloque" eliminando la transferencia de cadenas durante las polimerización, por ejemplo, realizando el proceso de polimerización en ausencia de un agente de transferencia de cadenas y a una temperatura suficientemente baja de manera que se elimina esencialmente la transferencia de cadenas por eliminación de β -hidruros u otros procedimientos de transferencia de cadenas. En estas condiciones, la adición secuencial de diferentes monómeros se dice que da lugar a la formación de polímeros que tienen secuencias o segmentos de diferente contenido de monómeros. Diversos ejemplos de dichos procedimientos y composiciones catalíticas son revisados por Coates, Hustad, y Reinartz en *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2236-2257 (2002) así como en el documentos US-A-2003/0114623.

50 Desafortunadamente, dichos procedimientos requieren la adición secuencial de monómeros y dan lugar a la producción de sólo una cadena polímeros por centro catalizador activo, que limita la productividad del catalizador. Además, el requisito de temperaturas de procedimiento relativamente bajas aumenta los costes de operación del procedimiento, haciendo que dichos procedimientos sean inadecuados para la implementación comercial. Además, el catalizador no se puede optimizar para la formación de cada tipo de polímero respectivo, y por lo tanto, el procedimiento entero da lugar a la producción de bloques o segmentos de polímero de inferior eficiencia máxima y/o
55 calidad. Por ejemplo, la formación de una cierta cantidad de polímeros prematuramente terminados es generalmente inevitable, dando lugar a la formación de mezclas que tienen propiedades polímeras inferiores. Por lo tanto, en condiciones de operación normales, para copolímeros de bloque secuencialmente preparados que tienen una Mw/Mn de 1,5 o superior, la distribución resultante de longitudes de bloques es relativamente heterogénea, sin una distribución más probable.

Por estas razones, sería muy deseable proporcionar un procedimiento para producir copolímeros de olefinas que comprendan al menos alguna cantidad de bloques o segmentos que tengan diferentes propiedades físicas en un procedimiento que utiliza catalizadores de polimerización por coordinación capaces de actuar a altas eficiencias catalíticas. Además, sería deseable proporcionar un procedimiento y copolímeros resultantes en los que la inserción de bloques terminales o la secuenciación de bloques dentro del polímero pueda estar influenciada por la selección apropiada de las condiciones del procedimiento. Finalmente, sería altamente deseable ser capaz de usar un procedimiento continuo para la producción de copolímeros de bloque.

El uso de ciertos compuestos de alquilo metálicos y otros compuestos, tales como hidrógeno, como agentes de transferencia de cadena para interrumpir el crecimiento de cadenas en la polimerización de olefinas es bien conocido en la técnica. Además, se conoce el empleo de dichos compuestos, especialmente compuestos de aluminio-alquilo, como eliminadores o como cocatalizadores en polimerizaciones de olefinas. En Macromolecules 33, 9192-9199 (2000) el uso de ciertos compuestos de trialquilo de aluminio como agentes de transferencia de cadenas en combinación con ciertas composiciones catalizadoras de zirconoceno emparejadas dieron lugar a mezclas de polipropileno que contenían pequeñas cantidades de fracciones de polímero que contienen segmentos de cadena tanto isotáctico como atácticos. En Macromolecular Rapid Comm. 22, 952-956 (2001) de Liu y Rytter y en Macromolecules 36, 3026-3034 (2003) de Bruaseth y Rytter, se polimerizaron mezclas de etileno y 1-hexeno mediante una composición catalizadora similar que contenía un agente de transferencia de cadenas de trimetilaluminio. En la última referencia, los autores resumieron los estudios de la técnica anterior de la siguiente manera (se omiten algunas menciones):

“Se puede usar el mezclamiento de dos metalocenos con un comportamiento de polimerización conocido para controlar la microestructura polímera. Se han realizado diversos estudios de polimerización de eteno mezclando dos metalocenos. Las observaciones comunes fueron que, mediante la combinación de catalizadores que dan separadamente polietileno con diferentes Mw, se puede obtener polietileno con una MWD más ancha y en algunos casos bimodal. Soares y Kim (J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000)) desarrollaron un criterio para ensayar la bimodalidad de MWD de polímeros preparados por catalizadores dobles de un único centro, como se pone como ejemplo en la copolimerización de eteno/1-hexeno de las mezclas de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ y $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (catalizador de geometría limitada) soportado sobre sílice. Heiland y Kaminsky (Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992)) estudiaron una mezcla de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ y el análogo de hafnio en la copolimerización de eteno y 1-buteno.

Estos estudios no contienen ninguna indicación de interacción entre los dos centros diferentes, por ejemplo, por readsorción de una cadena terminada en los centros alternativos. Dichas publicaciones han sido expedidas, sin embargo, para la polimerización de propeno. Chien et al. (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997)) estudiaron la polimerización de propeno por catalizadores de zirconoceno binarios homogéneos. Se obtuvo una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno atáctico (a-PP) y una fracción de estereobloques (i-PP-*b*-a-PP) con un sistema binario que comprende un precursor inespecífico y uno inespecífico con un borato y TIBA como cocatalizador. Usando una mezcla binaria de zirconocenos iso-específicos y sindioespecíficos, se obtuvo una mezcla de polipropileno isotáctico (i-PP), polipropileno sindiotáctico (s-PP) y una fracción de estereobloques (i-PP-*b*-s-PP). Se propuso que el mecanismo para la formación de la fracción de estereobloques implicaba el intercambio de cadenas de propagación entre los dos centros catalíticos diferentes. Przybyla y Fink (Acta Polym., 50, 77-83 (1999)) usaron dos tipos diferentes de metalocenos (iso-específico y sindioespecífico) soportados sobre la misma sílice para la polimerización de propeno. Ellos publicaron que, con un cierto tipo de soporte de sílice, se producía la transferencia de cadenas entre las especies activas en el sistema catalizador, y se obtenía un estereobloque PP. Lieber y Brintzinger (Macromol., 3, 9192-9199 (2000)) han propuesto una explicación más detallada de cómo se produce la transferencia de una cadena polímera en crecimiento desde un tipo de metaloceno a otro. Ellos estudiaron la polimerización de propeno mediante mezclas catalíticas de dos diferentes *ansa*-zirconocenos. Los catalizadores diferentes se estudiaron primero individualmente con respecto a su tendencia hacia el intercambio alquil-polimerilo con el activador de alquilaluminio y luego se emparejaron con respecto a su capacidad para producir polímeros con una estructura de estereobloques. Ellos publicaron que la formación de polímeros de estereobloques mediante una mezcla de catalizadores de zirconoceno con diferentes estereoselectividades está supeditada a un intercambio de polimerilo eficiente entre los centros de catálisis del Zr y los centros de Al del cocatalizador.”

Brusath y Rytter luego describieron sus propias observaciones usando catalizadores de zirconoceno emparejados para polimerizar mezclas de etileno/hexeno y publicaron los efectos de la influencia del catalizador de doble centro en la actividad de la polimerización, la incorporación de comonomero, y la microestructura del polímero usando un cocatalizador de metilalumoxano.

El análisis de los resultados anteriores indica que Rytter y sus colaboradores probablemente fracasaron en la utilización de combinaciones de catalizador, cocatalizador, y componentes terciarios que fueran capaces de readsorber la cadena de polímero del agente de transferencia de cadenas en ambos centros catalíticos activos, es decir, readsorción en dos modos. Mientras se indicaba que probablemente ocurría la terminación de cadenas debido a la presencia de trimetilaluminio con respecto al polímero formado a partir del catalizador que incorpora un comonomero mínimo, y que a partir de ahí probablemente ocurría un intercambio de polimerilo con los centros catalíticos más abiertos seguido de la polimerización continua, parece no haber evidencia del flujo inverso de

ligandos de polímero en la referencia. De hecho, en una última comunicación, Rytter et al, *Polymer*, 45, 7853-7861 (2004), se publicó que no tuvo lugar realmente una transferencia de cadenas entre los centros del catalizador en los experimentos anteriores. Se publicaron polimerizaciones similares en el documento WO98/34970.

5 En las Patentes de EE.UU. 6.380.341 y 6.169.151, se dijo que el uso de un catalizador de metaloceno "fluxional", que es un metaloceno capaz de una conversión relativamente superficial entre dos formas estereoisómeras que tienen diferentes características de polimerización tales como diferentes relaciones de reactividad, daba lugar a la producción de copolímeros de olefina que tenían una estructura "en bloques". Desafortunadamente, los respectivos estereoisómeros de dichos metalocenos generalmente fracasan en tener una diferencia significativa en las propiedades de formación de polímeros y son incapaces de formar segmentos de copolímeros de bloques tanto 10 altamente cristalinos como amorfos, por ejemplo, a partir de una mezcla de monómeros dada bajo condiciones de reacción fijas. Además, debido a que no se puede variar la relación relativa de las dos formas "fluxionales" del catalizador, no hay capacidad, usando catalizadores "fluxionales", de variar la composición de los bloques de polímeros o la relación de los respectivos bloques. Para ciertas aplicaciones, resulta deseable producir polímeros que tengan bloques terminales que sean altamente cristalinos, funcionalizados o más fácilmente funcionalizados, o 15 que tengan otras propiedades distinguibles. Por ejemplo, se cree que los polímeros en los que los segmentos o bloques terminales son cristalinos o vítreos tienen una resistencia a la abrasión mejorada. Además, los polímeros en los que los bloques que tienen propiedades amorfas están interna o principalmente conectados entre bloques cristalinos o vítreos, tienen propiedades elastómeras mejoradas, tales como mejor fuerza retroactiva y recuperación mejoradas, particularmente a elevadas temperaturas.

20 En *JACS*, 2004, 126, 10701-10712, Gibson *et al.*, se discuten los efectos de "polimerización conducida por catálisis" sobre la distribución de pesos moleculares. Los autores definen la polimerización conducida por catálisis de esta manera:

25 "...si la transferencia de cadenas al aluminio constituye el único mecanismo de transferencia y el intercambio de la cadena polímera en crecimiento entre el metal de transición y los centros de aluminio es muy rápida y reversible, las cadenas polímeras parecerán que se desarrollan sobre los centros de aluminio. Esto se puede describir entonces de manera razonable como una reacción de crecimiento de cadenas catalizada en aluminio... Una representación atractiva de este tipo de reacción de crecimiento de cadenas es una distribución de Poisson de los pesos moleculares de los productos, como opuesta a la distribución de Schulz-Flory que se alcanza cuando la transferencia β -H acompaña a la propagación".

30 Los autores publicaron los resultados para la homopolimerización conducida por catálisis de etileno usando un catalizador que contiene hierro en combinación con $ZnEt_2$, $ZnMe_2$, $Zn(i-Pr)_2$. Los alquilos homolépticos de aluminio, boro, estaño, litio, magnesio y plomo no inducían el crecimiento de cadenas catalizado. El uso de $GaMe_3$ como cocatalizador dio lugar a la producción de un polímero que tenía una distribución estrecha de pesos moleculares. Sin embargo, después del análisis de la distribución de productos dependiente del tiempo, los autores concluyeron que esta reacción no "era una simple reacción de crecimiento de cadenas catalizada". Por lo tanto, el producto no habría constituido un copolímero de pseudo-bloques. Se han descrito procedimientos similares que emplean catalizadores 35 únicos en las Patentes de EE.UU. 5.210.338, 5.276.220 y 6.444.867,

40 Los investigadores anteriores han hecho manifestaciones similares para la formación de copolímeros de bloques que usan un único catalizador de tipo Ziegler-Natta en reactores múltiples dispuestos en serie. Ejemplos de dichas manifestaciones se incluyen en las Patentes de EE.UU. 3.970.719 y 4.039.632. Se sabe ahora que no tiene lugar una formación sustancial de copolímeros de bloques en estas condiciones de reacción.

45 En las Patentes de EE.UU. 6.319.989 y 6.683.149, se describe el uso de dos reactores de circuito cerrado conectados en serie y que funcionan bajo diferentes condiciones de polimerización para preparar productos polímeros de peso molecular tanto ancho como estrecho. Las referencias fracasan en describir el uso de agentes de transferencia de cadena y la formación de productos de copolímeros de pseudo-bloques.

50 Por lo tanto, permanece la necesidad en la técnica de desarrollar un procedimiento de polimerización que sea capaz de preparar copolímeros que tengan propiedades que se aproximen a las de los copolímeros de múltiples bloques lineales, en un procedimiento de elevado rendimiento adaptado para la utilización comercial. Además, sería deseable si se proporcionase un procedimiento mejorado para la preparación de polímeros, especialmente 55 copolímeros de dos o más comonómeros tales como etileno y uno o más comonómeros, mediante el uso de un agente de desplazamiento para introducir propiedades similares a la de los bloques en el polímero resultante (copolímeros de pseudo-bloques). Además, sería deseable proporcionar dicho procedimiento mejorado que sea capaz de preparar copolímeros que tengan una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha y una distribución no aleatoria de segmentos o regiones. Finalmente, sería deseable proporcionar un procedimiento mejorado para preparar los anteriores productos de copolímeros de pseudo-bloques deseables en un procedimiento continuo.

Compendio de la invención

Según la presente invención, se proporciona ahora un procedimiento continuo para la polimerización de uno o más monómeros polimerizables por adición, preferiblemente de dos o más monómeros polimerizables por adición, especialmente etileno y al menos un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable, para formar un copolímero que comprende múltiples regiones de composición o propiedades polímeras diferenciadas, especialmente regiones que comprenden la incorporación de diferentes comonómeros, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un monómero polimerizable por adición o una mezcla de monómeros en condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende un catalizador de polimerización de olefinas único, un cocatalizador y un agente de desplazamiento de cadenas, estando caracterizado dicho procedimiento por la formación de al menos algunas de las cadenas polímeras en crecimiento bajo condiciones de procedimiento diferenciadas de manera que dos o más bloques o segmentos formados dentro de al menos algunos de los polímeros resultantes sean química o físicamente distinguibles.

Mediante este procedimiento se proporciona un copolímero, especialmente un copolímero que comprende en forma polimerizada etileno y un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable, comprendiendo dicho copolímero dos o más regiones intramoleculares que comprenden diferentes propiedades químicas o físicas, especialmente regiones de incorporación de comonómeros diferenciadas. Muy preferiblemente el copolímero tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n , de menos de 3,0, preferiblemente menos de 2,8.

Además, este procedimiento permite proporcionar una mezcla de polímeros que comprende: (1) un polímero orgánico o inorgánico, preferiblemente un homopolímero de etileno o de propileno y/o un copolímero de etileno o propileno y un comonómero copolimerizable, y (2) un copolímero de pseudo-bloques preparado mediante el procedimiento de la presente invención. En un componente de realización deseable (1) es un polímero de matriz que comprende polietileno de alta densidad o polipropileno isotáctico y un componente (2) es un copolímero de pseudo-bloques elastómero. En una realización preferida, el componente (2) comprende oclusiones del polímero de matriz formadas durante la formación de los componentes (1) y (2).

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática del procedimiento de formación de copolímeros según la presente invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de un reactor de circuito cerrado continuo adecuado para el uso en la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en esta memoria se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y con los derechos de propiedad registrados por CRC Press, Inc, en 2003. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o los Grupos representados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para la numeración de los grupos. A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto, o sea habitual en la técnica, todas partes y porcentajes están basadas en el peso.

La expresión "que comprende" y sus derivados no se pretende que excluya la presencia de cualquier parte, componente, etapa o procedimiento adicional, si el mismo se discute o no en esta memoria. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en esta memoria a través del uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional tanto si es polímero como si no, a menos que se indique lo contrario. En comparación, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención posterior cualquier otra porción, componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquéllos que no son esenciales para la capacidad de operación. La expresión "que consiste en" excluye cualquier porción, componente, etapa, o procedimiento no específicamente definido o enumerado. El término "o", a menos que se indique de otro modo, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

El término "polímero" incluyen tanto homopolímeros, es decir, polímero homogéneos preparados a partir de un único monómero, y copolímeros (intercambiamente denominados en esta memoria como interpolímeros) que representan polímeros preparados mediante la reacción de al menos dos monómeros o que contienen de otro modo segmentos o bloques químicamente diferenciados en los mismos incluso si se forman a partir de un único monómero. Más específicamente, el término "polietileno" incluye homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y una o más α -olefinas de C_{3-8} . El término "cristalino" si se emplea, se refiere a un polímero que tiene una transición de primer orden o un punto de fusión cristalino (T_m) según se determina mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) o una técnica equivalente. El término se puede usar intercambiamente con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de un punto de fusión cristalino.

El término "copolímero de pseudo-bloques" se refiere a un copolímero que comprende dos o más regiones o segmentos (denominados "bloques") de diferentes propiedades químicas o físicas, tales como un contenido de

comonomero variable, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error, u otras propiedades, unidos preferiblemente en forma lineal, es decir, un polímero que comprende bloques que están unidos de extremo a extremo, más que en forma colgante o injertada. Los diversos bloques no son necesariamente de composición química idéntica, sino que varían, al menos algo, en uno o más de los aspectos anteriores, de la composición de bloques o regiones adyacentes. En comparación con los copolímeros aleatorios, los polímeros obtenidos en la invención (en adelante denominados los polímero de la invención) tienen suficientes diferencias en las propiedades químicas, especialmente la cristalinidad, entre bloques o segmentos, para conseguir muchas de las propiedades deseadas de los copolímeros de bloques verdaderos, tales como propiedades elastómeras termoplásticas, mientras que a su vez son flexibles para la preparación en procedimientos de polimerización de olefinas convencionales, especialmente procedimientos de polimerización en solución continuos que emplean cantidades catalíticas de catalizadores de polimerización. Comparados con los copolímeros de bloque de la técnica anterior, incluyendo los copolímeros producidos mediante adición secuencial de monómeros, catalizadores fluxionales, o técnicas de polimerización aniónica, los copolímeros de la invención se caracterizan por distribuciones únicas de polidispersión de polímeros (PDI o Mw/Mn), distribución de longitudes de bloques, y más significativamente, distribución de composición de bloques. Estos se debe, en una realización preferida, al efecto del uso de un agente o agentes de desplazamiento en combinación con un catalizador de polimerización basado en complejo metálico de alta actividad, en un procedimiento de polimerización que tiene múltiples zonas de polimerización o una variación continua de una o más condiciones de polimerización. Más específicamente, los polímeros tienen de manera deseable, una PDI de 1,7 a 2,9, preferiblemente de 1,8 a 2,5.

Además, los copolímeros de pseudo-bloques de la invención tienen deseablemente una PDI que se ajusta a una distribución Schutz-Flory más que a una distribución de Poisson. El uso del presente procedimiento de polimerización da lugar a un producto que tiene una distribución de bloques polidispersa, una distribución polidispersa de tamaños de bloques, y/o una distribución polidispersa de composición de bloques. Esto desemboca en la formación de productos polímeros que tienen propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Los beneficios teóricos de una distribución de bloques polidispersa han sido anteriormente ejemplificados y discutidos en Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57(6), páginas 6902-6912, y Dobrynsin, *J. Chem. Phys* (1997) 107(21), página 9234-9238.

Según se usa en esta memoria con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente de otro modo, el singular incluye todas las formas isómeras y viceversa (por ejemplo, "hexano", incluye todos los isómeros de hexano individualmente o de forma colectiva). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan de forma intercambiable en esta memoria para referirse a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término "átomo" se refiere al constituyente más pequeño de un elemento independientemente de su estado iónico, es decir, si soporta o no una carga o una carga parcial o si está enlazado a otro átomo. El término "heteroátomo" se refiere a un átomo diferente al carbono o al hidrógeno. Heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, As, Se y Ge.

El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen sólo átomos de hidrógeno y carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas o no cíclicas. Ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo y alquiniilo. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes sin hidrocarbilos. La expresión "hidrocarbilo que contiene heteroátomos" o "heterohidrocarbilo" se refiere a grupos univalentes en los que al menos un átomo diferente al hidrógeno o al carbono está 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 no a átomos de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo así como los enlaces entre dos heteroátomos cualquiera, puede estar saturado o insaturado. De este modo, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbiliborilo, dihidrocarbilibosfino, dihidrocarbilibamino, trihidrocarbilsililo, hidrocarbilitio, o hidrocarbilselenu está dentro del alcance del término heteroalquilo. Ejemplos de grupos heteroalquilo adecuados incluyen grupos ciano, benzoilo, (2-piridil)metilo, y trifluorometilo.

Según se usa en esta memoria, el término "aromático" se refiere a un sistema de anillos poliatómico, cíclico, conjugado que contiene $(4\delta + 2)$ electrones π , en los que δ es un número entero mayor o igual a 1. El término "condensado" según se usa en esta memoria con respecto a un sistema de anillos que contiene dos o más anillos poliatómicos, cíclicos significa que con respecto a al menos dos de sus anillos, al menos un par de átomos adyacentes está incluido en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un anillo aromático simple o anillos aromáticos múltiples que están condensados juntos, unidos de forma covalente, o unidos a un grupo común tal como un resto de metileno o etileno. El anillo o los anillos aromáticos pueden incluir fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

"Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que se reemplaza uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquihalos (por ejemplo, CF_3), hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, y compuesto hidrocarbonados cíclicos tanto saturados como insaturados que están condensados al anillo o los anillos aromáticos, unidos de forma covalente o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo de enlace común puede ser también un carbonilo como en la benzofenona u oxígeno como en el difeniléter o nitrógeno en la difenilamina.

5 La expresión "índice de incorporación de comonómeros", se refiere al porcentaje de comonómero incorporado en un copolímero preparado en las condiciones de polimerización de monómero/comonómero representativas mediante el catalizador bajo consideración en ausencia de otros catalizadores de polimerización, idealmente en estado estable, condiciones de polimerización en solución continua a una conversión de monómeros mayor que 95 por ciento y una conversión de comonómeros mayor que 0,01 por ciento. La selección de complejos metálicos o composiciones catalizadoras que tienen la mayor diferencia en los índices de incorporación de comonómeros bajo las diferentes condiciones de polimerización da lugar a copolímeros a partir de dos o más monómeros que tienen las mayores diferencias en las propiedades de los bloques o segmentos, tales como la densidad.

10 En determinadas circunstancias, el índice de incorporación de comonómeros se puede determinar directamente, por ejemplo, mediante el uso de técnicas espectroscópicas de NMR. A menudo, sin embargo, cualquier diferencia en la incorporación de comonómeros debe ser indirectamente determinada. Para polímeros formados a partir de múltiples monómeros esto se puede realizar mediante diversas técnicas basadas en las reactividades de los monómeros.

15 Para los copolímeros producidos por un catalizador dado, las cantidades relativas de comonómero y monómero en el copolímero y por consiguiente la composición del copolímero se determina mediante índices relativos de reacción de comonómero y de monómero. Matemáticamente, la relación molar de comonómero a monómero se da por

(1)

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

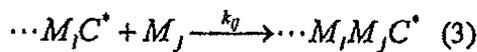
20 en la que R_{p2} y R_{p1} son las velocidades de polimerización de comonómero y monómero respectivamente y F_2 y F_1 son las fracciones molares de cada uno en el copolímero. Debido a que $F_1 + F_2 = 1$, podemos reorganizar esta ecuación en

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

25 Las velocidades individuales de polimerización de comonómero y monómero son típicamente funciones complejas de temperatura, catalizador, y concentraciones de monómero/comonómero. En el límite a medida que la concentración de comonómero en el medio de reacción disminuye a cero, R_{p2} disminuye a cero, F_2 llega a ser cero y el polímero consiste en un monómero puro. En el caso límite de que no hay monómero en el reactor, R_{p1} llega a ser cero y F_2 es uno (siempre y cuando el comonómero pueda polimerizarse sólo).

Para la mayoría de los catalizadores homogéneos, la relación de comonómero a monómero en el reactor determina en gran medida la composición de polímero determinada según o bien el Modelo de Copolimerización Terminal o el Modelo de Copolimerización Penúltima.

30 Para los copolímeros aleatorios en los que la identidad del último monómero insertado determina la velocidad a la que se insertan los monómeros siguientes, se emplea el modelo de copolimerización terminal. En este modelo las reacciones de inserción son del tipo



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

$$R_{pi} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4).$$

La fracción molar de comonómero ($i=2$) en el medio de reacción se define por la ecuación:

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

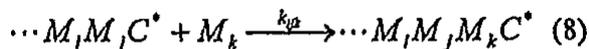
Una ecuación simplificada para la composición de comonomero puede ser derivada como se describe en George Odian, *Principles of Polymerization*, Segunda Edición, John Wiley and Sons, 1970, como sigue:

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

5 A partir de esta ecuación la fracción molar del comonomero en el polímero depende únicamente de la fracción molar de comonomero en el medio de reacción y de dos relaciones de reactividad dependientes de la temperatura definidas en términos de las constantes de velocidad de inserción como:

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

10 De manera alternativa, en el modelo de copolimerización penúltima, las identidades de los dos últimos monómeros insertados en la cadena de polímero en crecimiento determinan la velocidad de inserción del siguiente monómero. Las reacciones de polimerización son de la forma:



y las ecuaciones de velocidades individuales son:

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

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

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

15

en la que X se define como:

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

y las relaciones de reactividad se definen como:

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

20 Para este modelo también la composición de polímero es una función sólo de las relaciones de reactividad dependientes de la temperatura y de la fracción molar de comonomero en el reactor. Lo mismo es también cierto cuando puede ocurrir la inserción de comonomero o monómero inversa o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

25 Las relaciones de reactividad para su uso en los modelos anteriores se pueden predecir usando técnicas teóricas bien conocidas o derivar empíricamente a partir de datos reales de polimerización. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B.G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Tercera Edición, Prentice-Hall, 1999, y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, páginas 1197-

1203. Se pueden usar programas de software comercialmente disponibles para ayudar a deducir relaciones de reactividad a partir de datos deducidos experimentalmente. Un ejemplo de dicho software es *Aspen Plus from Aspen Technology, Inc.*, Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 USA.

5 En una realización preferida, los polímeros de la invención tienen una distribución más probable de longitudes de bloques o composiciones de bloques. Polímeros preferidos según la invención son copolímeros de pseudo-bloques que contienen 4 o más bloques o segmentos incluyendo bloques terminales. Los respectivos bloques o segmentos no son necesariamente químicamente similares, y más generalmente se caracterizan por una distribución de propiedades. La invención implica en concepto de usar desplazamiento de cadenas como una forma de prolongar el tiempo de vida de una cadena de polímero de manera que una fracción sustancial de las cadenas polímeras experimenten diferentes condiciones de polimerización. De este modo, en lugar de formar una mezcla de polímeros intermolecular, al menos una parte del polímero procedente del presente procedimiento comprende segmentos polímeros diferenciados dispuestos intermolecularmente. Debido a que las diversas regiones no necesitan tener propiedades químicas o físicas idénticas (es decir, cada región diferente puede ser única), y/o una porción del polímero puede comprender una incorporación aleatoria de monómeros, el producto se denomina copolímero de pseudo-bloques.

10 En comparación con las técnicas de polimerización secuencial discutidas anteriormente en las que no se utiliza un agente de desplazamiento de cadenas, se pueden obtener ahora productos de polímeros según la presente invención seleccionando composiciones catalíticas altamente activas capaces de transferir rápidamente segmentos de polímeros tanto a como desde un agente de desplazamiento de cadenas adecuado de manera que los bloques o regiones de polímero del catalizador resultante tengan propiedades polímeras distinguibles. De este modo, debido a la presencia de un agente de desplazamiento de cadenas capaz de intercambiar rápida y eficazmente cadenas de polímero en crecimiento, el polímero en crecimiento experimenta un crecimiento polímero discontinuo, de manera que se forman regiones intramoleculares del polímero bajo múltiples condiciones de polimerización.

20 El siguiente tratamiento matemático de los polímeros resultantes se basa en parámetros deducidos teóricamente que se creen que se pueden aplicar a los polímeros de la presente invención y demuestran que, especialmente en un reactor continuo en estado estable que tiene diferentes condiciones de polimerización a las que se expone el polímero en crecimiento, especialmente de una manera repetitiva, las longitudes de los bloques del polímero que se forma en cualquier punto del reactor se adaptarán cada una a una distribución más probable, deducida de la siguiente manera, en la que en cualquier punto dado en el reactor p_i es la probabilidad de propagación con respecto a las secuencias de bloques desde el catalizador i . El tratamiento teórico se basa en supuestos y métodos estándar conocidos en la técnica y usados para predecir los efectos de la cinética de polimerización sobre la arquitectura molecular, incluyendo el uso de expresiones de velocidad de reacción de acción en masa que no se ven afectas por las longitudes de las cadenas o bloques, y la suposición de que el crecimiento de las cadenas del polímero se completa en un tiempo muy corto comparado con el tiempo de residencia medio del reactor. Dichos métodos se han descrito previamente en W. H. Ray, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* C8, 1 (1972) y A.E. Hamielec and J.F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K.H. Reichert and W. Geisler, Eds., Hanser, Munich, 1983. Además, se supone que cada incidencia de la reacción de desplazamiento de cadenas da lugar a la formación de un nuevo bloque de polímero, a pesar de que el catalizador participa en el desplazamiento, de manera que los bloques adyacentes formados por el mismo catalizador se cuentan como bloques diferentes. Para el catalizador i , la fracción de secuencias de longitud n que se produce en cualquier punto dado en el reactor está dada por $X_i[n]$, donde n es un número entero de 1 a infinito que representa el número total de unidades de monómero en el bloque.

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

$$N_i = \frac{1}{1-p_i} \text{ longitud de bloques media numérica.}$$

45 Si está presente más de un catalizador, el cualquier punto dado en el reactor cada catalizador tiene una probabilidad de propagación (p_i) y por lo tanto tiene una longitud y distribución de bloques media única para el polímero que se forma en este punto. En una realización más preferida 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 $i = \{1, 2, \dots\}$, donde,

50 $R_p[i]$ = ritmo local de consumo de monómero por catalizador i (moles/l/tiempo),

$R_t[i]$ = ritmo total de transferencia de cadenas y terminación para un catalizador i (moles/l/tiempo), y

$R_s[i]$ = ritmo local de desplazamiento de cadenas con un polímero latente, (moles/l/tiempo).

Para un punto dado en el reactor el consumo local de monómeros o la velocidad de propagación de polímeros, $R_p[i]$, se define usando una constante de velocidad aparente, \bar{k}_{pi} multiplicada por una concentración de monómeros total, $[M]$, y multiplicada por la concentración local de catalizador i , $[C_i]$, como sigue:

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

5 Para un punto dado en el reactor, la transferencia de cadenas local, la terminación y el ritmo de desplazamiento se expresan a continuación con valores locales para la transferencia de cadenas al hidrógeno (H_2), la eliminación de beta-hidruro, y la transferencia de cadenas al agente de desplazamiento (CSA). Las cantidades $[H_2]$ y $[CSA]$ son concentraciones molares locales y cada valor k de subíndice es una constante de velocidad para el punto dado en el reactor

$$10 \quad R_t[i] = k_{H_2i}[H_2][C_i] + k_{\beta i}[C_i] + k_{ai}[CSA][C_i]$$

Se crean cadenas polímeras latentes cuando un resto de polímero se transfiere a un CSA y se supone que todos los restos de CSA que reaccionan se emparejan cada uno con una cadena polímera latente. El ritmo de desplazamiento de cadenas de un polímero latente con un catalizador i se da como sigue, donde $[CSA_r]$ es la concentración de alimentación de CSA, y la cantidad $([CSA_r] - [CSA])$ representa la concentración de cadenas de polímero latente:

$$15 \quad R_s[i] = k_{ai}[C_i]([CSA_r] - [CSA])$$

La distribución global de longitudes de bloques para el polímero efluente final es una suma de la distribución de longitudes de bloques instantánea local dada previamente por $X_i[n]$, ponderada por el ritmo de producción local de polímero para un catalizador i . Esto significa que una diversidad mayor de condiciones de polimerización tendrá un efecto de ensanchamiento sobre la distribución global de longitudes de bloques.

Monómeros

Monómeros adecuados para su uso en la preparación de copolímeros de la presente invención incluyen cualquier monómero de adición polimerizable, preferiblemente cualquier monómero de olefina, y más preferiblemente etileno y al menos un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen α -olefinas de cadena lineal o ramificadas de 2 a 30, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexano, 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, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di y poliolefinas, 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, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; compuestos de vinilo 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 vinilbenzoico, vinilbenzoato de metilo, acetato de vinilbenzilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno y α -metilestireno, vinilcloruro, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloretileno, tetrafluoroetileno, y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

Agentes de desplazamiento de cadenas

40 El término "agente de desplazamiento" o "agente de desplazamiento de cadenas", se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de causar una transferencia de polimerilos entre los diversos centros activos del catalizador en las condiciones de la polimerización. Es decir, la transferencia de un fragmento de polímero se produce tanto hacia como desde un centro activo del catalizador de una manera superficial. En comparación con un agente de desplazamiento, un "agente de transferencia de cadena" origina la terminación del crecimiento de la cadena polímera y equivale a una transferencia de una vez de polímero en crecimiento desde el catalizador al agente de transferencia. De manera deseable, el compuesto intermedio formado entre el agente de desplazamiento de cadenas y la cadena de polimerilo es suficientemente estable para que la terminación de la cadena sea relativamente inusual. De manera deseable, menos del 10 por ciento, preferiblemente menos del 50 por ciento, más preferiblemente menos del 75 por ciento y más deseablemente menos del 90 por ciento de los productos agente de desplazamiento-polimerilo están acabados antes de conseguir 3 segmentos o bloques de polímero intramoleculares, distinguibles.

Aunque unido a la cadena de polímero en crecimiento, el agente de desplazamiento deseablemente no altera la estructura del polímero ni incorpora un monómero adicional. Es decir, el agente de desplazamiento no tiene tampoco propiedades catalíticas importantes para la polimerización de interés. Más bien el agente de desplazamiento forma

una interacción de tipo metal-alquilo o de otro tipo con el resto de polímero, durante un periodo de tiempo tal que se forma una composición de polímero ligeramente diferente después de la transferencia del resto de polímero de vuelta a un centro activo del catalizador de polimerización. Como consecuencia, la región del polímero formada posteriormente tiene una propiedad física o química distinguible, tal como una diferencia en la distribución de la composición de comonómeros, cristalinidad, densidad, tacticidad, regio-error, u otra propiedad. Las repeticiones siguientes del procedimiento anterior pueden dar lugar a la formación de segmentos o bloques que tienen propiedades diferentes, o una repetición de una composición de polímero previamente formada, dependiendo de ritmos de intercambio de polimerilo y transporte dentro del reactor. Los polímeros de la invención se caracterizan deseablemente por bloques o segmentos individuales que tienen una distribución de composición continuamente variable. Es decir, bloques adyacentes tienen una composición ligeramente alterada dentro de las cadenas de polímero. La distribución de la composición u otra propiedad física o química de los diversos bloques según la presente invención está variando continuamente, debido al gradiente o variación en una o más condiciones del procedimiento entre diferentes regiones del reactor.

El procedimiento anterior se representa esquemáticamente por un sistema de catalizador simple en la Figura 1, en la que el catalizador A, 10, se usa para preparar un primer resto de polímero, 12, bajo un primer conjunto de condiciones de polimerización. La polimerización se interrumpe y el polímero en crecimiento se trasfiere a un agente de desplazamiento de cadenas B, estando la combinación ilustrada como 14, y en un momento posterior, de vuelta a un catalizador A ahora expuesto a las condiciones de polimerización 2, estando dicha combinación identificada como 16. La condición de polimerización 2 es diferente en al menos un aspecto, preferiblemente con respecto a la relación comonómero/monómero, en comparación con la condición de polimerización 1. La polimerización comienza bajo la condición 2 pero es nuevamente interrumpida y el polímero en crecimiento se trasfiere de nuevo al agente de desplazamiento de cadenas B, estando dicha nueva combinación ilustrada como 18, y posteriormente, de vuelta un vez más nuevamente al catalizador A, ahora expuesto a la condición de polimerización 3. La cadena de polímero en crecimiento y el centro activo del catalizador se ilustran como 20. Muy probablemente, la condición de polimerización 3 es distinta tanto de la condición de polimerización 1 como de la condición de polimerización 2. Por lo tanto, se puede observar que se pueden producir múltiples transferencias de polímero en crecimiento durante el procedimiento de la invención y se forman segmentos de polímero dentro del mismo polímero bajo múltiples condiciones de polimerización. Idealmente, el ritmo de desplazamiento de cadenas es equivalente o más rápido que el ritmo de terminación del polímero, incluso hasta 10 o incluso 100 veces más rápido que el ritmo de terminación del polímero. Esto permite la formación de múltiples bloques de polímero en la misma escala de tiempo que la propagación del polímero.

Seleccionado diferentes agentes de desplazamiento o mezclas de agentes con un catalizador, alterando la composición de comonómeros, temperatura, presión, un agente de terminación de cadenas opcional tal como H_2 u otras condiciones de reacción en múltiples regiones de un reactor, se pueden preparar productos polímeros que tienen segmentos de densidades o concentraciones de comonómeros, longitudes de bloques, distribuciones de composiciones de bloques que varían continuamente, y/u otras propiedades distinguibles. Por ejemplo, si la actividad del agente de desplazamiento es baja con respecto a la velocidad de propagación de la cadena de polímero del catalizador, el copolímero resultante diferirá en la distribución de composiciones de un copolímero resultante del uso de un agente de desplazamiento que es muy rápido como respecto a la propagación de cadenas de polímeros. En el primer caso, las longitudes de los bloques tenderán a aumentar y tendrán una variación interna mayor comparada con los productos preparados bajo las condiciones últimas. En un reactor de polimerización en solución continuo típico, las condiciones de polimerización se desplazarán continuamente entre dos extremos y los segmentos de polímeros resultantes reflejarán las múltiples condiciones de polimerización que difieren ligeramente. Además, se pueden formar también determinadas cantidades de un copolímero aleatorio convencional coincidente con la formación del copolímero de pseudo-bloques de la presente invención, dando lugar a una mezcla de resinas. Si se emplea un agente de desplazamiento relativamente rápido, se obtiene un copolímero que tiene longitudes de bloques más cortas pero una composición más uniforme, con poca formación de copolímero aleatorio. Todos los bloques se pueden caracterizar como que están uniformemente acabados tanto dentro de los bloques individuales como en bloques múltiples. En efecto, se forma un copolímero de bloques que tiene bloques generalmente acabados múltiples, o un copolímero con una distribución de composiciones que varía de forma continua. Mediante una selección adecuada tanto del catalizador como del agente de desplazamiento, se pueden obtener todos los copolímeros que contienen segmentos o bloques de polímero relativamente grandes que se aproximan a copolímeros de bloques auténticos o mezclas de los anteriores con más copolímeros aleatorios.

Se puede seleccionar una composición adecuada que comprende catalizador, cocatalizador y un agente de desplazamiento de cadenas especialmente adaptado para su uso mediante el siguiente procedimiento de múltiples etapas:

I. Se polimerizan uno o más monómeros preferiblemente de olefinas polimerizables por adición usando una mezcla que comprende un catalizador potencial y un agente de desplazamiento de cadenas potencial. Este ensayo de polimerización se realiza de manera deseable usando un reactor en tandas o en semi-tandas (es decir, sin volver a suministrar el catalizador o el agente de desplazamiento), preferiblemente con una concentración de monómeros relativamente constante, que opera bajo condiciones de polimerización en solución, típicamente usando una relación molar de catalizador a agente de desplazamiento de cadenas de 1:5 a 1:500. Después de formar una cantidad

adecuada de polímero, la reacción se finaliza mediante la adición de un veneno de catalizador y se miden las propiedades del polímero (M_w , M_n y M_w/M_n o PDI).

II. Se repiten la polimerización y el ensayo del polímero anteriores para diferentes tiempos de reacción, proporcionando una serie de polímeros que tienen un intervalos de rendimientos y valores de PDI.

- 5 III. Los pares de catalizador/agente de desplazamiento de cadenas que demuestran una importante transferencia de polímeros tanto hacia como desde el agente de desplazamiento de cadenas se caracterizan por una serie de polímeros en la que el PDI mínimo es inferior a 2,0, más preferiblemente inferior a 1,5, y lo más preferido inferior a 1,3. Además, si se produce desplazamiento de cadenas, el M_n del polímero aumentará preferiblemente cerca de la linealidad, a medida que aumenta la conversión. Los pares de catalizador/agente de desplazamiento más preferidos son los que dan un M_n de polímero como una función de conversión (rendimiento del polímero) que se ajusta a una recta con una precisión estadística (R^2) superior a 0,95, preferiblemente superior a 0,99.

Las etapas I-III se llevan a cabo entonces para uno o más pares adiciones de catalizadores potenciales y/o agentes de desplazamiento presuntos.

- 15 Además, es preferible que el agente de desplazamiento de cadenas no reduzca la actividad del catalizador (medida en peso de polímero producido por peso de catalizador por unidad de tiempo) en más del 60 por ciento, más preferiblemente dicha actividad del catalizador no se reduzca en más de 20 por ciento, y lo más preferido que la actividad del catalizador aumente en comparación con la actividad del catalizador en ausencia de un agente de desplazamiento de cadenas. Una consideración adicional desde el punto de vista del procedimiento es que la mezcla de reacción tiene que tener una viscosidad tan baja como sea posible para reducir el consumo energético en la agitación de la mezcla. En relación a esto, se prefiere un agente de desplazamiento monofuncional a un agente difuncional el cual a su vez se prefiere a un agente trifuncional.

- 25 El ensayo anterior se adapta fácilmente a reactores automatizados que usan técnicas de detección de rendimiento rápido y sondas analíticas y a la formación de bloques de polímeros que tienen diferentes propiedades distinguibles. Por ejemplo, se pueden identificar previamente o sintetizar *in situ* cierto número de candidatos de agentes de desplazamiento de cadenas potenciales mediante la combinación de diversos compuestos organometálicos con diversas fuentes de protones y añadir el compuesto o producto de reacción a una reacción de polimerización que emplea una composición de catalizador de polimerización de olefinas. Se realizan diversas polimerizaciones a relaciones molares variables de agente de desplazamiento a catalizador. Como requisito mínimo, agentes de desplazamiento adecuados son los que producen un PDI mínimo de menos de 2,0 en experimentos de rendimientos variables como los descritos anteriormente, y a su vez no alteren significativamente de manera adversa la actividad del catalizador, y preferiblemente mejoren la actividad del catalizador, como se describió anteriormente.

- 30 De manera alternativa, es también posible detectar pares de catalizador/agente de desplazamiento deseables realizando una serie de polimerizaciones bajo condiciones de reacción en tandas estándar y midiendo los pesos moleculares medios numéricos resultantes, el PDI y el rendimiento del polímero o el ritmo de producción. Los agentes de desplazamiento adecuados se caracterizan por disminuir el M_n resultante sin ensanchar de forma significativa el PDI o pérdida de actividad (reducción en el rendimiento o ritmo).

Con respecto al método para identificar, *a priori*, un agente de desplazamiento, el término se refiere a un compuesto que sea capaz de preparar los polímeros de pseudo-bloques inmediatamente identificados bajo las condiciones de polimerización descritas anteriormente.

- 40 Agentes de desplazamiento adecuados para su uso en esta memoria incluyen compuestos o complejos de metales de los Grupos 1, 2, 12 ó 13 que contienen al menos un grupo hidrocarbilo de C_{1-20} , preferiblemente compuestos de aluminio, galio o zinc sustituidos con hidrocarbilos que contienen de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, y sus productos de reacción con una fuente de protones. Grupos hidrocarbilo preferidos son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo de C_{2-8} lineales o ramificados. Los agentes de desplazamiento más preferidos para su uso en la presente invención son compuestos de trialkilaluminio y dialquil-zinc, especialmente trietilaluminio, tri(*i*-propil)aluminio, tri(*i*-butil)aluminio, tri(*n*-hexil)aluminio, tri(*n*-octil)aluminio, trietilgalio, o dietilzinc. Agentes de desplazamiento adecuados adicionales incluyen el producto de reacción o mezclas formadas por la combinación del compuesto organometálico anterior, preferiblemente un compuesto de trialkil(C_{1-8})-aluminio o dialquil(C_{1-8})zinc, especialmente trietilaluminio, tri(*i*-propil)aluminio, tri(*i*-butil)aluminio, tri(*n*-hexil)aluminio, tri(*n*-octil)aluminio o dietilzinc, con menos de una cantidad estequiométrica (con respecto al número de grupos hidrocarbilo) de una amina secundaria o un compuesto hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil)amina, *t*-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(*n*-pentil)amina, 2,6-di(*t*-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina), ó 2,6-difenilfenol. De manera deseable, se usa suficiente reactivo de amina o hidroxilo de manera que permanezca un grupo hidrocarbilo por átomo de metal. Los productos de reacción principales de las combinaciones anteriores más deseados para su uso en la presente invención como agentes de desplazamiento son di(bis(trimetilsilil)amida) de *n*-octilaluminio, bis(dimetil)(*t*-butil)silóxido) de *i*-propilaluminio, y di(piridinil-2-metóxido) de *n*-octilaluminio, bis(dimetil(*t*-butil)siloxano) de *i*-butilaluminio, bis(di(trimetilsilil)amida) de *i*-butilaluminio, di(piridino-2-metóxido) de *n*-octilaluminio, bis(di(*n*-pentil)amida) de *i*-butilaluminio, bis(2,6-di-*t*-butilfenóxido) de *n*-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de *n*-octilaluminio, bis(*t*-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de

etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc, y (t-butóxido) de etilzinc.

5 Los agentes de desplazamiento preferidos tienen las velocidades de transferencia más altas de transferencia de polímeros así como las eficiencias de transferencia más altas (incidencias reducidas de terminación de cadenas). Dichos agentes de desplazamiento se pueden usar en concentraciones reducidas y conseguir todavía el grado deseado de desplazamiento. Además, dichos agentes de desplazamiento dan lugar a la producción de las longitudes de bloques de polímeros posibles más cortas. De manera muy deseable, se emplean agentes de desplazamiento de cadenas con un único centro de intercambio debido al hecho de que se disminuye el peso molecular efectivo del polímero en el reactor, con lo que se reduce la viscosidad de la mezcla de reacción y se reducen consiguientemente los costes de operación.

Catalizadores

15 Catalizadores adecuados para su uso en esta memoria incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapte para la preparación de polímeros de la composición o tipo deseado. Se pueden emplear catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos. Ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen las composiciones Ziegler-Natta bien conocidas, especialmente los haluro de metales del Grupo 4, soportados sobre haluros de metales del Grupo 2 o mezclas de haluros y alcóxidos y los catalizadores basados en cromo o vanadio bien conocidos. Sin embargo, preferiblemente por su facilidad de uso y para la producción de segmentos de polímeros de pesos moleculares estrechos en solución, los catalizadores para su uso en esta memoria son catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o un complejo metálico relativamente puro, especialmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados de los Grupos 3-10 de la serie de lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

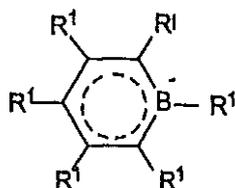
25 Complejos metálicos para su uso en esta memoria incluyen complejos de metales de transición seleccionados de los Grupos 3 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos que contienen uno o más ligandos π -enlazados deslocalizados o ligandos de bases de Lewis polivalentes. Los ejemplos incluyen metaloceno, semi-metaloceno, de geometría forzada, y piridilamina polivalente, u otros complejos de base poliquelantes. Los complejos se representan generalmente por la fórmula $MK_kX_xZ_z$, o uno de sus dímeros, en la que M es un metal seleccionado de los Grupos 3 a 15, preferiblemente 3 a 10, más preferiblemente 4 a 10, y lo más preferido del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos; K independientemente de cada circunstancia es un grupo que contiene electrones π deslocalizados o uno o más pares de electrones a través de los que K se enlaza a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos, sin contar los átomos de hidrógeno, opcionalmente dos o más grupos K pueden estar unidos formando una estructura puente y más opcionalmente uno o más grupos K pueden estar unidos a Z, a X o tanto a Z como a X; X independientemente de cada circunstancia es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos que no son hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X pueden estar unidos entre sí con lo que se forma un grupo aniónico divalente o polivalente, y, más opcionalmente, uno o más grupos X y uno o más grupos Z pueden estar unidos entre sí con lo que se forma un resto que está tanto enlazado de forma covalente a M como coordinado al mismo; Z independientemente de cada circunstancia es un ligando donador de una base de Lewis neutra de hasta 50 átomos diferentes al hidrógeno que contiene al menos un par de electrones no compartidos a través de los cuales Z se coordina a M; k es un número entero de 0 a 3; x es un número entero de 1 a 4; z es un número de 0 a 3; y la suma, k + x, es igual al estado de oxidación formal de M.

45 Complejos metálicos adecuados incluyen los que contienen de 1 a 3 grupos de ligandos aniónicos o neutros π -enlazados, que puede ser grupos de ligandos aniónicos π -enlazados deslocalizados cíclicos o no cíclicos. Ejemplos de dichos grupos π -enlazados son grupos dieno o dienilos cíclicos o no cíclicos, grupos alilos, grupos boratobenceno, fosfol, y grupos de arenos. Por el término " π -enlazado" se entiende que el grupo ligando está unido al metal de transición compartiendo electrones de un enlace tipo π parcialmente deslocalizados.

50 Cada átomo en el grupo π -enlazado deslocalizado puede estar independientemente sustituido por un radical seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, heteroátomos sustituidos por hidrocarbilo, en los que el heteroátomo se selecciona de los Grupos 14 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, y dichos radicales de heteroátomos sustituidos con hidrocarbilo están además sustituidos con resto que contiene un heteroátomo del Grupo 15 ó 16. Además, dos o más de dichos radicales pueden formar juntos un sistema de anillos condensados, incluyendo sistemas de anillos condensados parcial o totalmente hidrogenados, o pueden formar un metalociclo con el metal. Están incluidos dentro del término "hidrocarbilo" radicales de alquilo de C_{1-20} lineales, ramificados y cíclicos, radicales aromáticos de C_{6-20} , radicales aromáticos alquil C_{7-20} sustituidos, y radicales alquilo aril C_{7-20} sustituidos. Radicales de heteroátomos hidrocarbilo-sustituidos adecuados incluyen radicales mono-, di- y tri-sustituidos de boro, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo u oxígeno en los que cada uno de los grupos hidrocarbilo contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinilo, trimetilsililo, trietilsililo, t-butildimetilsililo, metildi(t-butil)sililo, trifenilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de restos que contienen heteroátomos del Grupo 15 ó 16 incluyen restos amino, fosfino, alcoxi o alquilitio o sus derivados divalentes, por ejemplo, grupos amido, fosfido, alquilenoxi o alquilentio enlazados al metal de transición o metal lantánido o unidos al grupo hidrocarbilo, al grupo π -enlazado, o al heteroátomo hidrocarbilo-sustituido.

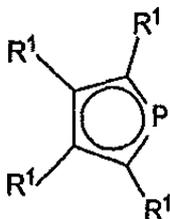
Ejemplos de grupos π -enlazados deslocalizados aniónicos adecuados incluyen grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantraceno, tetrahidroantraceno, decahidroantraceno, grupos fosfol y boratobencilo, así como sus derivados inertemente sustituidos, especialmente sus derivados hidrocarbilo C_{1-10} -sustituidos o tris(hidrocarbilo C_{1-10})silil-sustituidos. Grupos π -enlazados deslocalizados aniónicos preferidos son ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, tetrametilsililciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, 1-indaceno, 3-pirrolidinolinden-1-ilo, 3,4-(ciclopenta(*l*))fenantreno-1-ilo, y tetrahidroindenilo.

- 5
- 10 Los ligandos de boratobenceno son ligandos aniónicos que son compuestos análogos al benceno que contienen boro. Estos son previamente conocidos en la técnica y han sido descritos por G. Herberich, et al., en Organometallics 14,1 471-480 (1995). Los ligandos de boratobenceno se corresponden con la fórmula:



- 15 en la que R^1 es un sustituyente inerte, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, halo o germilo, teniendo dicho R^1 hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^1 adyacentes pueden estar unidos entre sí. En complejos que implican derivados divalentes de dichos grupos π -enlazados deslocalizados uno de sus átomos está unido por medio de un enlace covalente o a un grupo divalente covalentemente enlazado a otro átomo del complejo con lo que se forma un sistema puente.

- 20 Los fosfoles son ligandos aniónicos que son compuestos análogos a un grupo ciclopentadienilo que contienen fósforo. Éstos se conocen previamente en la técnica y han sido descritos en el documento WO 98/50392, y en otros sitios. Los ligandos fosfol preferidos se corresponden con la fórmula:

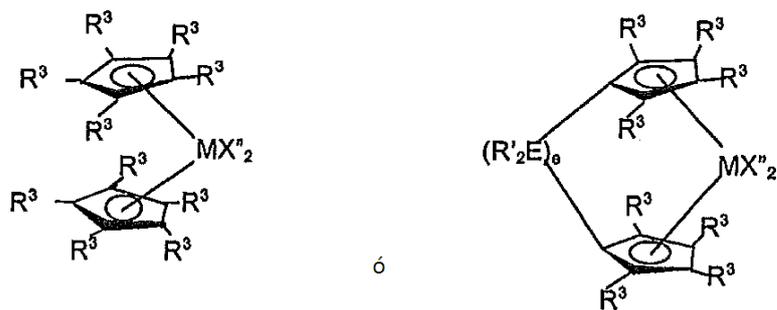


en la que R^1 es como se definió anteriormente.

- 25 Complejos de metales de transición preferidos para su uso en esta memoria se corresponden con la fórmula $MK_kX_xZ_z$ o uno de sus dímeros, en la que M es un metal del Grupo 4; K es un grupo que contiene electrones π deslocalizados a través de los cuales K está unido a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, opcionalmente dos grupos K pueden estar unidos entre sí formando una estructura puente, y más opcionalmente uno grupo K puede estar unido a X o Z; en cada circunstancia X es un resto monovalente aniónico que tienen hasta 40 átomos diferentes al hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X y uno o más grupos K están enlazado entre sí para formar un metalociclo, y más opcionalmente uno o más grupos X y uno o más grupos Z están enlazados entre sí con lo que se forma un resto que está unido covalentemente a M y coordinado al mismo; Z independientemente de cada circunstancia es un ligando donador de una base de Lewis neutra de hasta 50 átomos diferentes al hidrógeno que contiene al menos un par de electrones no compartidos a través de los cuales Z se coordina a M; k es un número entero de 0 a 3; x es un número entero de 1 a 4; z es un número de 0 a 3; y la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

- 35 Complejos preferidos incluyen los que contienen o bien uno o dos grupos K. Los últimos complejos incluyen los que contienen un grupo puente que esta enlazado a los dos grupos K. Grupos puente preferidos son los que se corresponden con la fórmula $(ER'_2)_e$ en la que E es silicio, germanio, estaño o carbono, R' independientemente de cada circunstancia es hidrógeno o un grupo seleccionado de sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y sus combinaciones, teniendo dicho grupo R' hasta 30 átomos de carbono o silicio, y e es 1 a 8. Preferiblemente, R' independientemente de la circunstancia es metilo, etilo, propilo, bencilo, terc-butilo, fenilo, metoxi, etoxi o fenoxi.

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



en la que:

M es titanio, zirconio o hafnio, preferiblemente zirconio o hafnio, en el estado de oxidación formal +2 ó +4; R³ en cada circunstancia se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo o sus combinaciones, teniendo dicho grupo R³ hasta 20 átomos diferentes al hidrógeno, o grupos R³ adyacentes forman juntos un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbilo, siladiilo o germadiilo) con lo que se forma un sistema de anillos condensados, y X'' independientemente de cada circunstancia es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos diferentes al hidrógeno, o dos grupos X'' juntos forman un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos diferentes al hidrógeno o juntos son un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos diferentes al hidrógeno unidos mediante electrones π deslocalizados a M, donde M está en el estado de oxidación formal +2, y R', E y e son como se definió anteriormente.

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

Grupos X'' preferidos se seleccionan de grupos hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, halohidrocarbilo, halosilo, sililhidrocarbilo y aminohidrocarbilo, o dos grupos X'' juntos forman un derivado divalente o un dieno conjugado u otros ellos juntos forman un dieno conjugado π-enlazado neutro. Los grupos X'' más preferidos son grupos hidrocarbilo de C₁₋₂₀.

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

bis(ciclopentadienil)zirconiodimetilo, bis(ciclopentadienil)zirconiodibencilo, bis(ciclopentadienil)zirconiodimetilbencilo, bis(ciclopentadienil)zirconiodimetilfenilo, bis(ciclopentadienil)zirconiodifenilo, bis(ciclopentadienil)titanio-alilo, bis(ciclopentadienil)zirconiometilmetóxido, bis(ciclopentadienil)zirconiometilcloruro, bis(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo, bis(pentametilciclopentadienil)titaniodimetilo, bis(indenil)zirconiodimetilo, indenilfluorenilzirconiodimetilo, bis(indenil)zirconiometil(2-(dimetilamino)bencilo),

bis(indenil)zirconiometiltrimetilsililo, bis(tetrahidroindenil)zirconiometiltrimetilsililo, bis(pentametilciclopentadienil)zirconiometilbencilo, bis(pentametilciclopentadienil)zirconidibencilo, bis(pentametilciclopentadienil)zirconiometilmetóxido, bis(pentametilciclopentadienil)zirconiometilcloruro, bis(metietilciclopentadienil)zirconiometil, bis(butilciclopentadienil)zirconiodibencilo, bis(t-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo, bis(etiltetrametilciclopentadienil)zirconiodimetilo, bis(metilpropilciclopentadienil)zirconiodibencilo, bis(trimetilsililciclopentadienil)zirconiodibencilo,

dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodimetilo, dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio(III)alilo,

dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro, dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,

(metilenbis(tetrametilciclopentadienil)titanio(III)-2-(dimetilamino)bencilo,

(metilenbis(n-butilciclopentadienil)titanio(III)-2-(dimetilamino)bencilo, dimetilsililbis(indenil)zirconioibencilcloruro, dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconiodimetilo, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconiodimetilo,

dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio-1,4-difenil-1,3-butadieno, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,

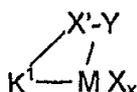
dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zirconiodimetilo, dimetilsililbis(flourenil)zirconiodimetilo, dimetilsililbis(tetrahidrofluorenil)zirconio bis(trimetilsililo), (isopropiliden)(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconiodibencilo, y

dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)zirconiodimetilo.

Un tipo adicional de complejo metálico utilizado en la presente invención se corresponde con la fórmula anterior: MK_zX_x , o uno de sus dímeros, en la que M, K, X, x y z son como se definieron anteriormente, y Z es un sustituyente de hasta 50 átomos diferentes al hidrógeno que junto con K forma un metalociclo con M.

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

- 10 Más específicamente este tipo de complejos de metales del Grupo 4 usado según la presente invención incluye "catalizadores de geometría forzada" que se corresponde con la fórmula:

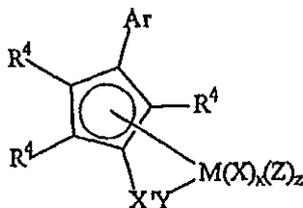


en la que M es titanio o zirconio, preferiblemente titanio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4;

K^1 es un grupo ligando π -enlazado deslocalizado opcionalmente sustituido con 1 a 5 grupos R^2 ,

- 15 R^2 en cada circunstancia se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y sus combinaciones, teniendo dicho grupo R^2 hasta 20 átomos diferentes al hidrógeno, o grupos R^2 adyacentes juntos forman un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo, o gemadiilo) con lo que se forma un sistema de anillos condensados, cada grupo X es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos diferentes al hidrógeno, o dos grupos X juntos forman un dieno conjugado de C_{5-30} neutro o un de sus derivados divalentes; x es 1 ó 2; Y es -O-, -S-, -NR', -PR'; y X' es SiR'_2 , CR'_2 , $SiR'_2SiR'_2$, $CR'_2CR'_2$, $CR'=CR'$, $CR'_2SiR'_2$, GeR'_2 , en los que R' independientemente de cada circunstancia es hidrógeno o un grupo seleccionado de sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o sus combinaciones, teniendo dicho grupo R' hasta 30 átomos de carbono o silicio.
- 20

Ejemplos específicos de los anteriores complejos metálicos de geometría forzada incluyen compuestos que se corresponde con la fórmula:



- 25 en la que
- Ar es un grupo arilo de 6 a 30 átomos sin contar el hidrógeno; R^4 independientemente de cada circunstancia es hidrógeno, Ar o un grupo diferente a Ar seleccionado de hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilmgermilo, haluro, hidrocarbiloxi, trihidrocarbilsiloxi, bis(trihidrocarbilsilil)amino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbadiilamino, hidrocarbilmimino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbadiilfosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo trihidrocarbilsilil-sustituido, hidrocarbilo trihidrocarbilsiloxi-sustituido, hidrocarbilo bis(trihidrocarbilsilil)amino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenfosfino-sustituido, o hidrocarbilo hidrocarbilsulfido-sustituido, teniendo dicho grupo R hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^4 adyacentes pueden estar unidos entre sí formando un grupo de anillos condensados policíclico; M es titanio; X' es SiR'^6 , CR'^6 , $SiR'^6SiR'^6$, $CR'^6CR'^6$, $CR'^6=CR'^6$, $CR'^6SiR'^6$, BR'^6 , BR'^6L'' , o GeR'^6 ; Y es -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-, -NR⁵, o -PR⁵; R^5 , independientemente de cada circunstancia, es hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo, teniendo dicho grupo R^5 hasta 20 átomos diferentes al hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^5 o un grupo R^5 junto con Y o Z forman un sistema de anillos; R^6 , independientemente de cada circunstancia, es hidrógeno o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, -NR⁵, o sus combinaciones, teniendo dicho grupo R^6 hasta 20 átomos diferentes al hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R^6 o un grupo R^6 junto con Z forman un sistema de anillos; Z es un dieno neutro o una base de Lewis de monodentato o polidentato unido opcionalmente a R^5 , R^6 , o X; X es
- 30
- 35
- 40

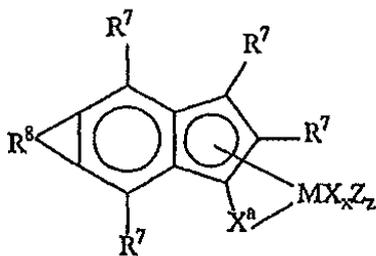
hidrógeno, un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos X están unidos entre sí con lo que se forma un grupo ligando divalente; x es 1 ó 2; y z es 0, 1 ó 2

Los ejemplos preferidos de los anteriores complejos metálicos están sustituidos en ambas posiciones 3- y 4- de un grupo ciclopentadienilo o indenilo con un grupo Ar.

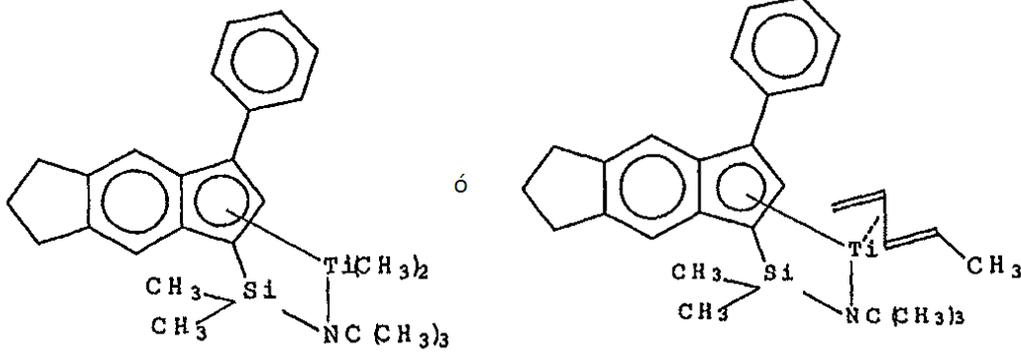
- 5 Ejemplos de los complejos metálicos anteriores incluyen:
- dicloruro de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio
 (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio-dimetilo,
 (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II) 1,3-difenil-1,3-butadieno,
 dicloruro de (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 10 (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;
 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;
- 15 dicloruro de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio,
 (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio-dimetilo,
 (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II)-1,3-pentadieno;
 dicloruro de(3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio.,
 (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio-dimetilo,
- 20 (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II)- 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro (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,
 25 (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;
- 30 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,
- 35 ((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,
 (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;
 5 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;
 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
 10 (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitanio (II)-1,4-difenil-1,3-butadieno.

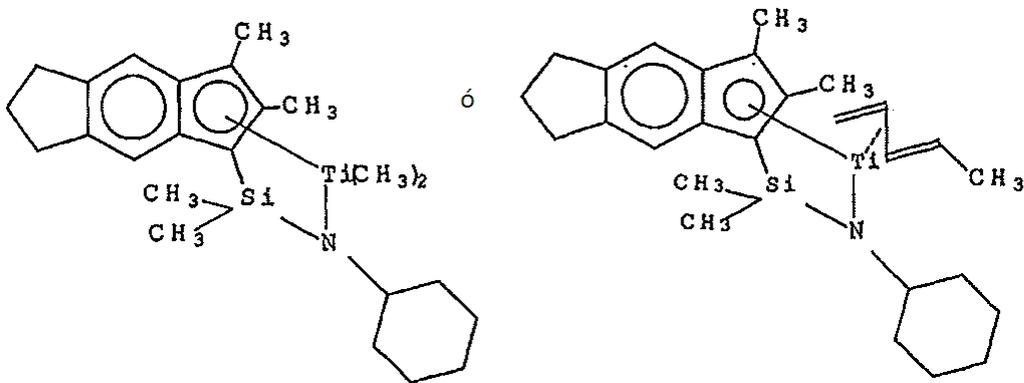
Ejemplos adicionales de complejos metálicos adecuados para su uso en esta memoria son los complejos policíclicos que se corresponden con la fórmula;



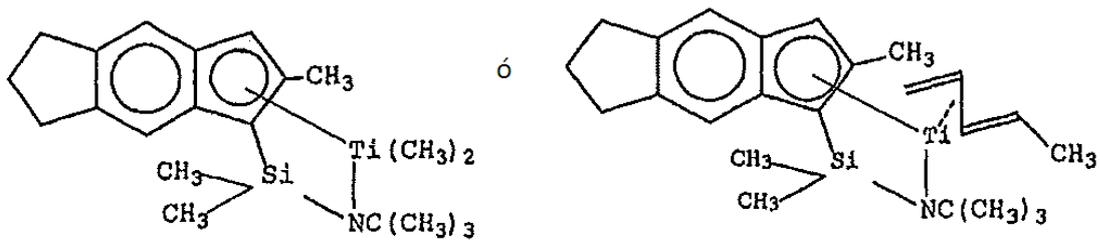
- 15 en la que M es titanio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4; R^7 independientemente de cada circunstancia es hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilen-fosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidroxcarbilo-sustituido, hidrocarbilo silil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilen-fosfino-sustituido, o hidrocarbilo hidrocarbilsulfido-sustituido, teniendo dicho grupo R^7 hasta 40 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente dos o más de los grupos anteriores pueden formar juntos un derivado divalente; R^8 es un grupo hidrocarbilenilo divalente o hidrocarbilenilo sustituido que forma un sistema condensado con el resto del complejo metálico, conteniendo dicho grupo R^8 de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno; X^8 es un resto divalente, o un resto que comprende un enlace σ y un par de dos electrones neutro capaz de formar un enlace covalente coordinado a M, comprendiendo dicho X^8 boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno; X es un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos exclusivo del tipo de ligandos que son grupos ligandos π -enlazados, deslocalizados, cíclicos y opcionalmente dos grupos X juntos forman un grupo ligando divalente; Z independientemente de cada circunstancia es un compuesto ligando neutro que tiene hasta 20 átomos; x es 0, 1 ó 2; y z es cero o 1.
- 20
 25
 30 Ejemplos preferidos de dichos complejos son complejos de s-indecenilo 3-fenil-sustituido, que se corresponden con la fórmula:



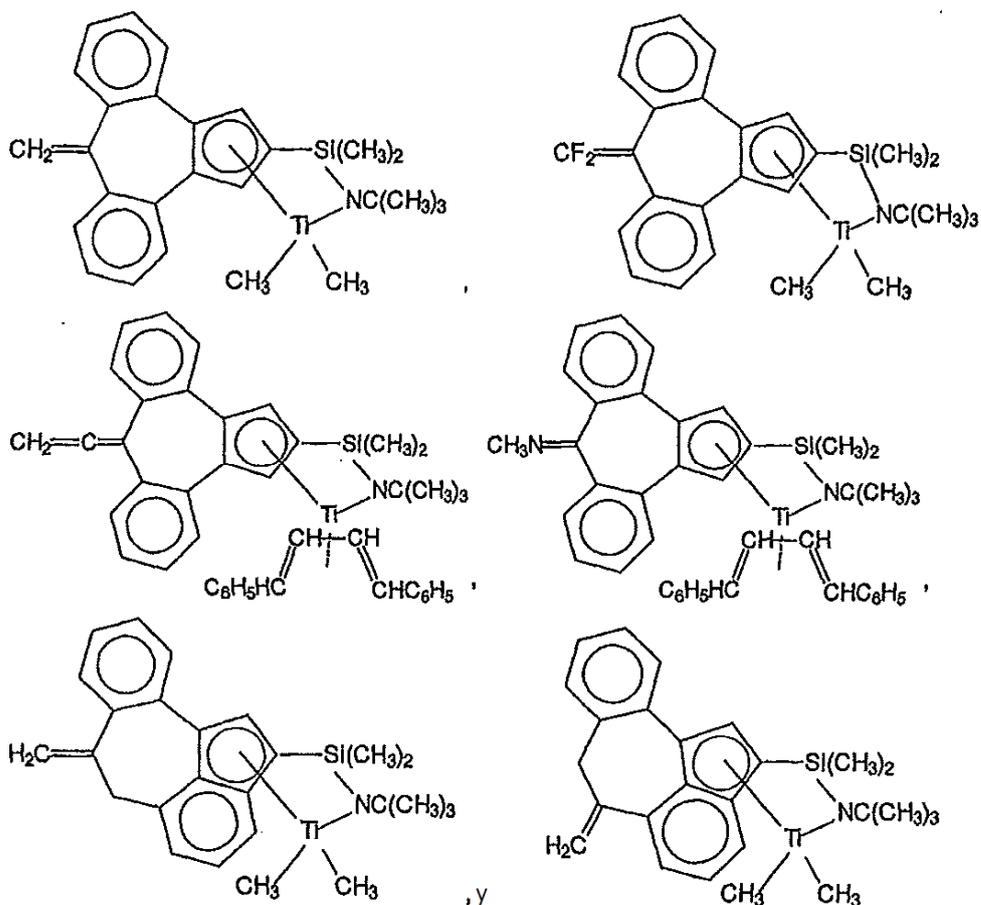
complejos de s-indeceno 2,3-dimetil-sustituido, que se corresponden con la fórmula:



5 o complejos de s-indeceno 3-metil-sustituido, que se corresponden con la fórmula:



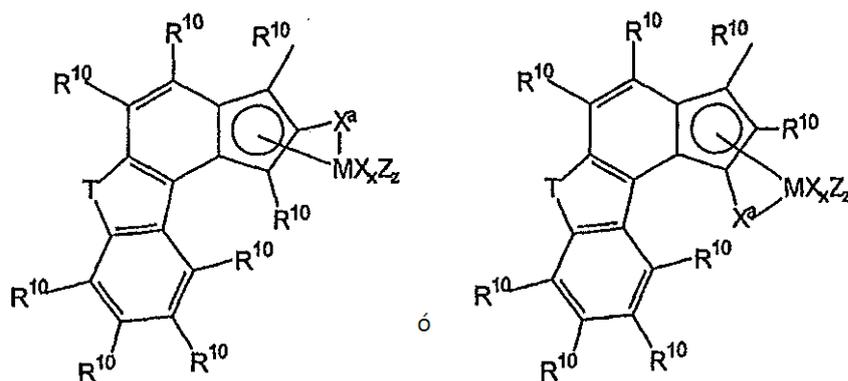
Ejemplos adicionales de complejos metálicos que se emplean de forma útil según la presente invención incluyen los de las fórmulas:



Complejos metálicos específicos incluyen:

- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,3-pentadieno,
- 5 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(III)-2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV),
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dimetilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dibencilo,
- 10 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,3-pentadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(III)-2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- 15 dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV),
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dimetilo,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dibencilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,3-pentadieno,

- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(III)-2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV),
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dimetilo,
- 5 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dibencilo,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(II)-1,3-pentadieno,
- 10 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(III)-2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV),
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dimetilo,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanoamidotitanio(IV)-dibencilo, y sus mezclas, especialmente mezclas de isómeros posicionales.
- 15 Ejemplos ilustrativos adicionales de complejos metálicos para su uso según la presente invención se corresponden con la fórmula:



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

- 20 T es $-NR^9$ u $-O$; R^9 es hidrocarbilo, sililo, germilo, dihidrocarbiliborilo, o halohidrocarbilo de hasta 10 átomos sin contar el hidrogeno; R^{10} independientemente de cada circunstancia, es hidrógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, germilo, haluro, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilen-fosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo silil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido,
- 25 hidrocarbilo di(hidrocarbilo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenfosfino-sustituido, o hidrocarbilo hidrocarbilsulfido-sustituido, teniendo dicho grupo R^{10} hasta 40 átomos sin contar los átomos el hidrógeno, y opcionalmente dos o más grupos R^{10} anteriores adyacentes pueden formar juntos un derivado divalente con lo que se forma un anillo condensado saturado o insaturado; X^a es un resto divalente que carece de electrones π deslocalizados, o dicho resto comprende un enlace σ y un par de dos electrones neutro capaz de formar un enlace covalente coordinado a M, comprendiendo dicho X' boro, o un miembro del Grupo 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno; X es un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos exclusivos del tipo de ligando que son grupos de ligandos cíclicos unidos a M a través de electrones π deslocalizados o dos grupos X juntos son un grupo ligando aniónico divalente; Z
- 30 independientemente de cada circunstancia, es un compuesto ligando neutro que tiene hasta 20 átomos; x es 0,1, 2 ó 3, y z es 0 ó 1.

Muy preferiblemente T es $=N(CH_3)$, X es halo o hidrocarbilo, x es 2, X' es dimetilsilano, z es 0, y R^{10} en cada circunstancia es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, dihidrocarbiloamino, hidrocarbilenamino, hidrocarbilo dihidrocarbiloamino-sustituido, o un grupo hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^{10} pueden estar unidos entre sí.

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

- (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(II)-1,3-pentadieno,
 5 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(III)-2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 dicloruro de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV),
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-dimetilo,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-dibencilo,
 10 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-bis(trimetilsililo),
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(II)-1,3-pentadieno,
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(III)-2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 15 dicloruro de (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV),
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-dimetilo,
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-dibencilo,
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-bis(trimetilsililo),
 20 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(II)-1,3-pentadieno,
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(III)-2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 dicloruro de (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV),
 25 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-dimetilo,
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-dibencilo,
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(IV)-bis(trimetilsililo),
 (ciclohexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 30 (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,
 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,
 35 (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).
 Complejos de metales del Grupo 4 ilustrativos que se pueden emplear en la práctica de la presente invención incluyen además:
- 40 (terc-butilamido)(1,1-dimetil-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-η⁵-ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio-difenilo,

- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio-dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodilititanio-dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -indenil)dimetilsilanotitanio-dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(III)-2-(dimetilamino)bencilo;
- 5 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(III)-alilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(III)-2,4-dimetilpentadienilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)-1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,
- 10 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)-2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)-2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)-isopreno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)-2,3-dimetil-1,3-butadieno,
- 15 (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,
- 20 (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,
- 25 (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)dimetilsilanotitanio(IV)-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(IV)-2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(IV)-isopreno,
- 30 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)-1,4-dibencil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)-2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)-3-metil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2,4-dimetilpentadien-3-il)dimetilsilanotitanio-dimetilo.
 (terc-butilamido)(6,6-dimetilciclohexadienil)dimetilsilanotitanio-dimetilo,
- 35 (terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitanio-dimetilo,
 (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitanio-dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilfenilsilanotitanio(IV)-dimetilo,

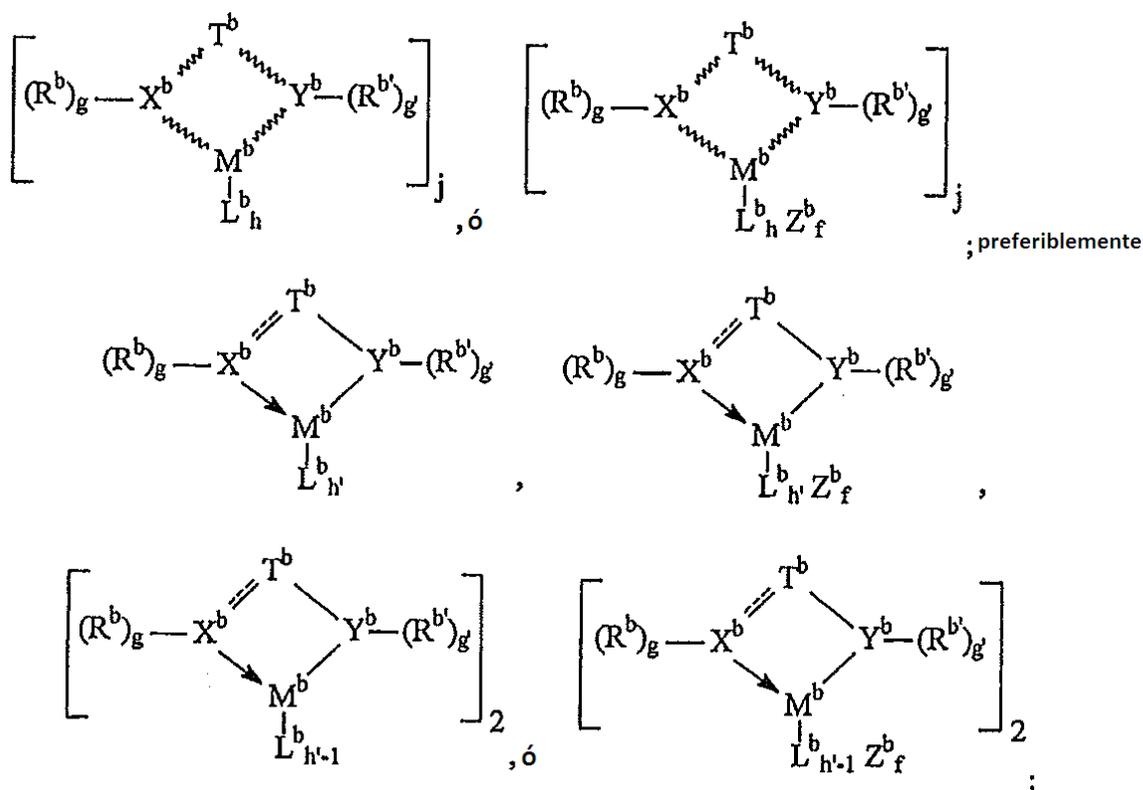
(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilfenilsilanotitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno,

1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodiiltitanio(IV)-dimetilo, y

1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodiiltitanio(II)-1,4-difenil-1,3-butadieno.

5 Otros complejos π -enlazados deslocalizados, especialmente los que contienen metales del Grupo 4, por supuesto, resultarán evidentes para los expertos en la técnica, y se describen entre otros sitios en los documentos; WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 y las Patentes de EE.UU. 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704 y 5.470.993.

Ejemplos adicionales de complejos metálicos que se emplean de forma útil en esta memoria incluyen compuestos de bases de Lewis polivalentes que se corresponden con las fórmulas:



10 en las que T^b es un grupo puente, que contiene preferiblemente 2 o más átomos diferentes al hidrógeno, X^b e Y^b se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo, más preferiblemente tanto X^b como Y^b son nitrógeno, R^b y $R^{b'}$ independientemente de cada circunstancia son hidrógeno o grupos hidrocarbilo de C_{1-50} que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos o sus derivados inertemente sustituidos. Ejemplos no limitantes de grupos R^b y $R^{b'}$ incluyen grupos alquilo, alqueno, arilo, aralquilo, (poli)alquilarilo y cicloalquilo, así como nitrógeno, fósforo, oxígeno y sus derivados sustituidos con halógenos. Ejemplos específicos adecuados de grupos R^b y $R^{b'}$ incluyen metilo, etilo, isopropilo, octilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, pentafluorofenilo, 3,5-trifluorometilfenilo, y bencilo; g es 0 ó 1; M^b es un elemento metálico seleccionado de los Grupos 3 a 15, o de la serie de lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, M^b es un metal del Grupo 3 a 13, más preferiblemente M^b es un metal del Grupo 4 a 10;

15 L^b es un ligando aniónico monovalente, divalente o trivalente que contiene de 1 a 50 átomos, sin contar el hidrógeno. Ejemplos de grupos L^b adecuados incluyen haluro; hidruro; hidrocarbilo, hidrocarbiloxi; di(hidrocarbilo)amido, hidrocarbilenamido, di(hidrocarbilo)fosfido; hidrocarbilsulfido, hidrocarbiloxi, tri(hidrocarbilsilil)alquilo; y carboxilatos. Grupos L^b más preferidos son alquilo de C_{1-20} , aralquilo de C_{7-20} , y cloruro; h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, y j es 1 ó 2, con el valor h x j seleccionado para proporcionar equilibrio de cargas; Z^b es un grupo ligando neutro coordinado a M^b , y que contiene hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno. Grupos Z^b preferidos incluyen aminas alifáticas y aromáticas, fosfinas y éteres, alquenos, alcadienos y sus derivados inertemente sustituidos. Sustituyentes inertes adecuados incluyen halógeno, grupos alcoxi, ariloxi, alcocarbonilo, ariloxicarbonilo, di(hidrocarbilo)amino, tri(hidrocarbilo)sililo, y nitrilo. Grupos Z^b preferidos incluyen trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina, y 1,4-difenilbutadieno; f es un número entero de 1 a 3; dos o tres de los grupos T^b , R^b y $R^{b'}$ pueden estar unidos entre sí para formar una estructura de anillos sencilla o múltiple; h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3;

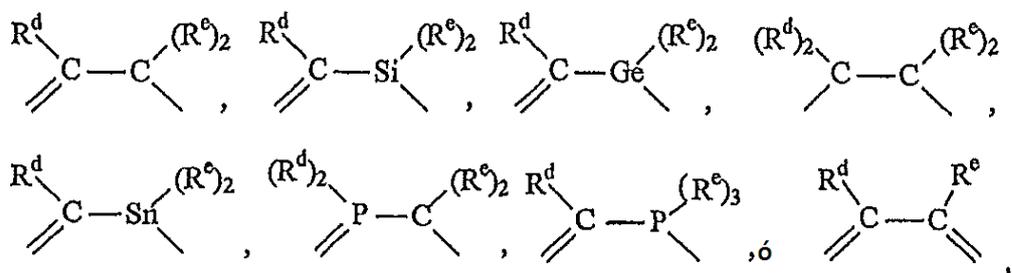
~~~~~ indica cualquier forma de interacción electrónica que comprende una atracción coulombiana neta, especialmente enlaces de coordinación o covalentes, incluyendo enlaces múltiples; las flechas significan enlaces de coordinación; y las líneas de puntos indican enlaces dobles.

5 En una realización, se prefiere que  $R^b$  tenga un impedimento estérico relativamente bajo con respecto a  $X^b$ . En esta realización, los grupos  $R^b$  más preferidos son grupos alquilo de cadena lineal, grupos alqueno de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada, en los que el punto de ramificación más próximo está al menos 3 átomos retirados del grupo  $X^b$ , y sus derivados halo, dihidrocarbamilamino, alcoxi o trihidrocarbilsililo sustituidos. Grupos  $R^b$  altamente preferidos en esta realización con grupos alquilo de  $C_{1-8}$  de cadena lineal.

10 A su vez, en esta realización  $R^b$  tiene preferiblemente un impedimento estérico relativamente alto con respecto a  $Y^b$ . Ejemplos no limitantes de grupos  $R^b$  adecuados para esta realización incluyen grupos alquilo o alqueno que contienen uno o más centros de carbono secundario o terciario, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo o heterocíclicos alifáticos o aromáticos, grupo oligómeros, polímeros o cíclicos orgánicos o inorgánicos, y sus derivados halo, dihidrocarbamilamino, alcoxi o trihidrocarbilsililo sustituidos. Los grupos  $R^b$  preferidos en esta realización contienen de 3 a 40, más preferiblemente de 3 a 30, y lo más preferido de 4 a 20 átomos sin contar el hidrógeno y son ramificados o cíclicos.

15

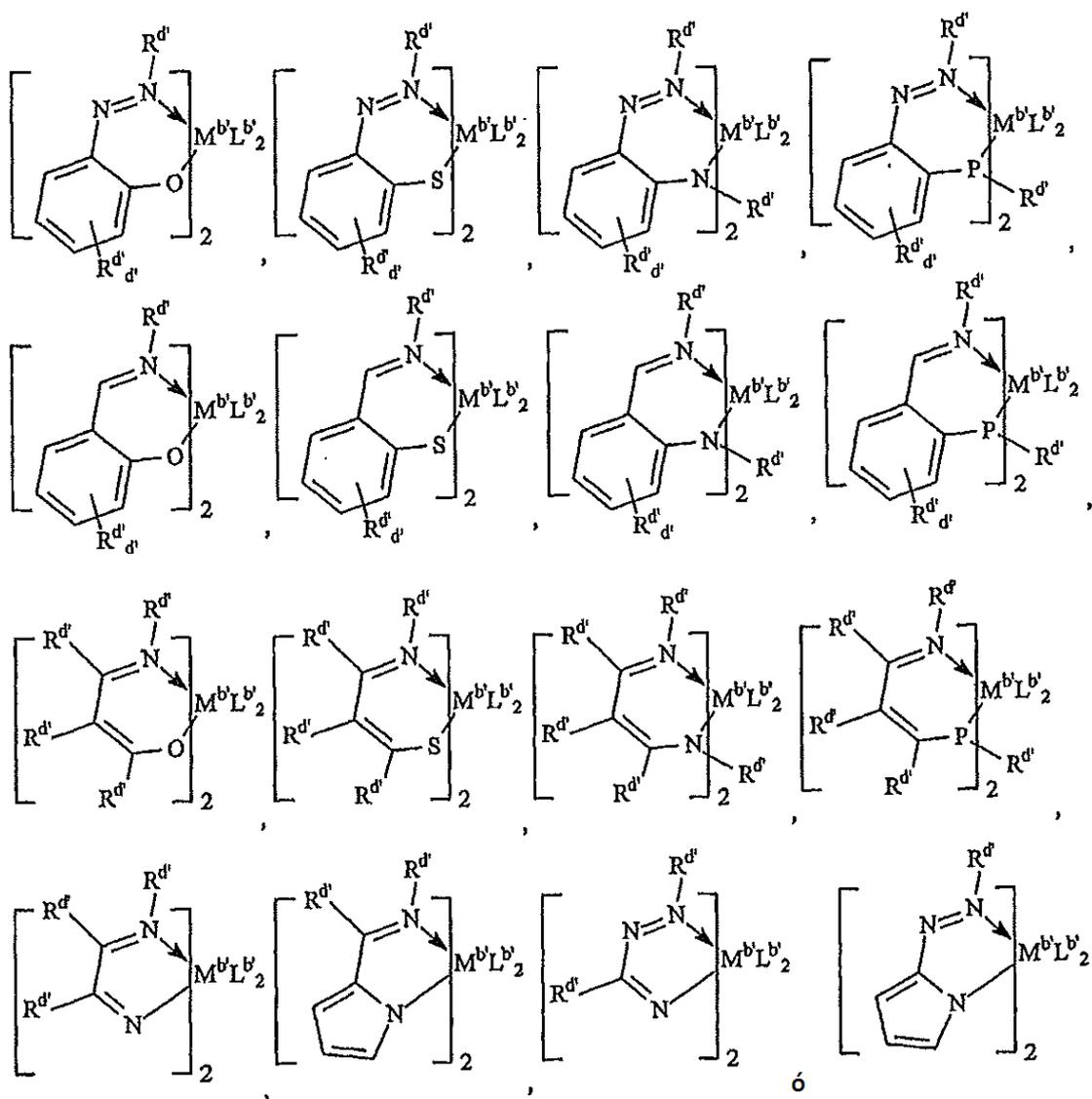
Ejemplos de grupos  $T^b$  preferidos son estructuras que se corresponden con las siguientes fórmulas:



20

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

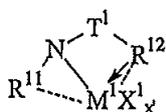
Ejemplos preferidos de los complejos de bases de Lewis polivalentes anteriores incluyen:



5 en los que  $R^{d^1}$  en cada circunstancia se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbilo de  $C_{1-50}$  que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, o sus derivados inertemente sustituidos, o más opcionalmente, dos grupos  $R^{d^1}$  adyacentes pueden formar juntos un grupo puente divalente;  $d^1$  es 4;  $M^{b^1}$  es un metal del grupo 4, preferiblemente titanio o hafnio o un metal del Grupo 10, preferiblemente Ni o Pd;

$L^{b^1}$  es un ligando monovalente de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente haluro o hidrocarbilo, o dos grupos  $L^{b^1}$  juntos son un grupo ligando divalente o neutro, preferiblemente un grupo hidrocarbilo de  $C_{2-50}$ , hidrocarbilo o dieno.

10 Los complejos de bases de Lewis polivalentes para su uso en la presente invención incluyen especialmente derivados de metales del Grupo 4, especialmente derivados de hafnio o compuestos heteroarilo sustituidos con hidrocabamino que se corresponden con la fórmula:

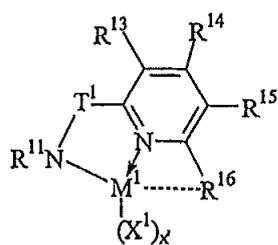


en la que:

15  $R^{1^1}$  se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo, y sus derivados inertemente sustituidos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o uno de sus derivados divalentes;

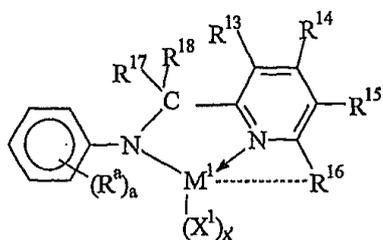
5  $T^1$  es un grupo puente divalente de 1 a 41 átomos diferentes al hidrógeno, preferiblemente de 1 a 20 átomos diferentes al hidrógeno, y lo más preferido un grupo metileno o silano sustituido con mono o di-hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ; y  $R^{12}$  es un grupo heteroarilo de  $C_{5-20}$  que contiene una funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido, o uno de sus derivados divalentes;  $M^1$  es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;  $X^1$  es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;  $x'$  es un número de 0 a 5 que indica el número de dichos grupos  $X^1$ ; y los enlaces, opcionalmente los enlaces e interacciones donadoras de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas, respectivamente.

10 Los complejos preferidos son aquéllos en los que la formación del ligando procede de la eliminación de hidrógeno a partir del grupo amino u opcionalmente de la pérdida de uno o más grupos adicionales, especialmente de  $R^{12}$ . Además, la donación de electrones desde la funcionalidad de base de Lewis, preferiblemente un par de electrones, proporciona estabilidad adicional al centro de metal. Complejos metálicos preferidos se corresponden con la fórmula:



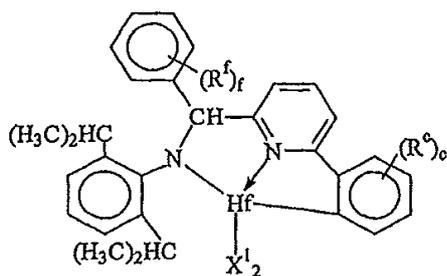
15 en la que  $M^1$ ,  $X^1$ ,  $x'$ ,  $R^{11}$  y  $T^1$  son como se definió anteriormente,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  son hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, arilo o sililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o los grupos  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  o  $R^{16}$  se pueden unir entre sí con lo que se forman derivados de anillos condensados y, los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones donadoras de pares de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas, respectivamente,

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



20 en la que,  $M^1$ ,  $X^1$  y  $x'$  son como se definió anteriormente,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  son como se definieron anteriormente preferiblemente  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  son hidrógeno, o un alquilo de  $C_{1-4}$ , y  $R^{16}$  es arilo de  $C_{6-20}$ , más preferiblemente naftalenilo;  $R^a$  independientemente de cada circunstancia es un alquilo de  $C_{1-4}$ , y  $a$  es 1-5, más preferiblemente  $R^a$  en dos posiciones orto con respecto al nitrógeno es isopropilo o t-butilo;  $R^{17}$  y  $R^{18}$  independientemente de cada circunstancia son hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo o arilo de  $C_{1-20}$ , más preferiblemente uno de los grupos  $R^{17}$  y  $R^{18}$  es hidrógeno y el otro es un grupo arilo de  $C_{6-20}$  especialmente 2-isopropilo, fenilo o un grupo arilo policíclico condensando, más preferiblemente un grupo antraceno, y los enlaces, los enlaces opcionales y las interacciones donadoras de pares de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas, respectivamente.

Complejos metálicos altamente preferidos para su uso en esta memoria se corresponden con la fórmula:

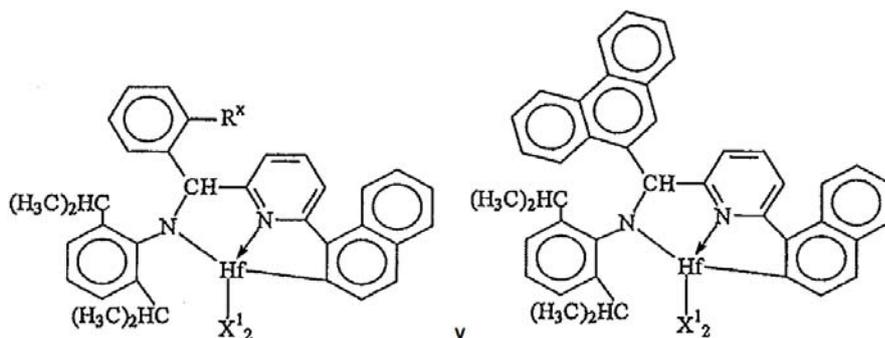


30

en la que  $X^1$ , en cada circunstancia, es un grupo haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo de  $C_{1-4}$ , preferiblemente, en cada circunstancia,  $X^1$  es metilo;

- 5  $R^f$ , independientemente de cada circunstancia, es hidrógeno, halógeno, alquilo de  $C_{1-20}$  o arilo de  $C_{6-20}$ , o dos grupos adyacentes  $R^f$  se unen entre sí con lo que se forman un anillo y f es 1-5; y  $R^c$ , independientemente de cada circunstancia, es hidrógeno, halógeno, alquilo de  $C_{1-20}$  o arilo de  $C_{6-20}$ , o dos grupos adyacentes  $R^c$  se unen entre sí con lo que se forman un anillo y c es 1-5.

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



- 10 en las que  $R^x$  es alquilo o cicloalquilo de  $C_{1-4}$ , preferiblemente metilo, isopropilo, t-butilo o ciclohexilo; y  $X^1$ , en cada circunstancia, es haluro, N,N-dimetilamido o alquilo de  $C_{1-4}$ , preferiblemente metilo.

Ejemplos de complejos metálicos empleados de forma útil según la presente invención incluyen:

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

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

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

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

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

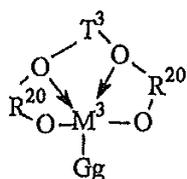
- 20 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5i-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio-dimetilo;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5i-il)( $\alpha$ -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-5i-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio.

- 25 Bajo las condiciones de reacción usadas para preparar los complejos metálicos usados en la presente invención, el hidrógeno en la posición 2 del grupo  $\alpha$ -naftaleno sustituido en la posición 6 del grupo piridin-2-ilo se somete a eliminación, con lo que se forman exclusivamente complejos metálicos en los que el metal está covalentemente enlazado tanto al grupo amido resultante como a la posición 2 del grupo  $\alpha$ -naftalenilo, así como estabilizado por coordinación con el átomos de nitrógeno del piridinilo a través del par de electrones del átomo de nitrógeno.

Complejos metálicos adecuados adicionales de bases de Lewis polivalentes para su uso en esta memoria incluyen los compuestos que se corresponden con la fórmula:



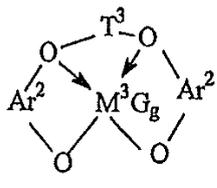
- 30

en la que:

$R^{20}$  es un grupo aromático o aromático inertemente sustituido que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o uno de sus derivados polivalentes;

5  $T^3$  es un grupo hidrocarbilenlo o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o uno de sus derivados inertemente sustituidos;  $M^3$  es un metal del Grupo 4, preferiblemente zirconio o hafnio; G es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico; preferiblemente un grupo haluro, hidrocarbilo o dihidrocarbिलamido que tiene hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno; g es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos G; y los enlaces y las interacciones donadoras de electrones se representan por líneas y flechas, respectivamente.

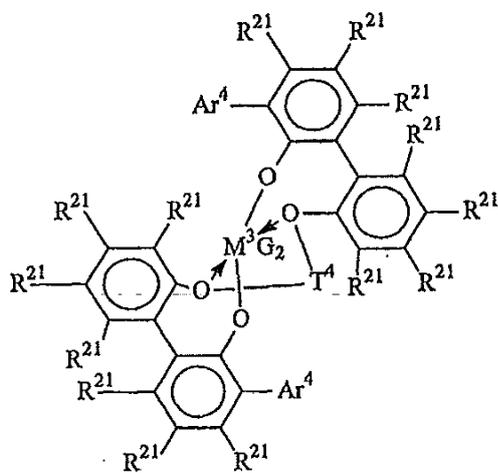
Preferiblemente, dichos complejos se corresponden con la fórmula:



10 en la que  $T^3$  es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alquilenlo de  $C_{3-6}$  sustituido o no sustituido; y  $Ar^2$ , independientemente de cada circunstancia, es un arileno o un grupo arileno alquilo o aril-sustituido de 6 a 30 átomos sin contar el hidrógeno;  $M^3$  es un meta del Grupo 4, preferiblemente hafnio o zirconio; G, independientemente de cada circunstancia, es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico; g es un número de 1 a 5 que indica el número de dichos grupos X; y las interacciones donadoras de electrones se representan por flechas.

15

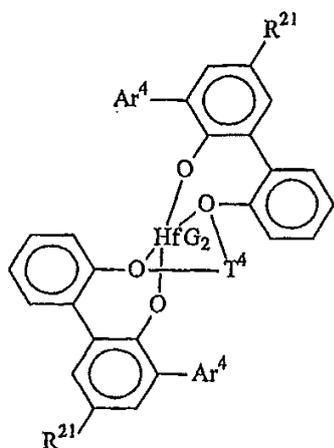
Ejemplos preferidos de complejos metálicos de la fórmula anterior incluyen los compuestos siguientes:



20 en la que  $M^3$  es Hf o Zr;  $Ar^4$  es arilo de  $C_{6-20}$  o uno de sus derivados inertemente sustituidos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrole-1-ilo, o antracen-5-ilo, y  $T^4$  independientemente de cada circunstancia comprende un grupo alquilenlo de  $C_{3-6}$  o uno de sus derivados inertemente sustituidos;  $R^{21}$  independientemente de cada circunstancia, es hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; y G, independientemente de cada circunstancia, es halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos G juntos son un derivado divalente de los grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo anteriores.

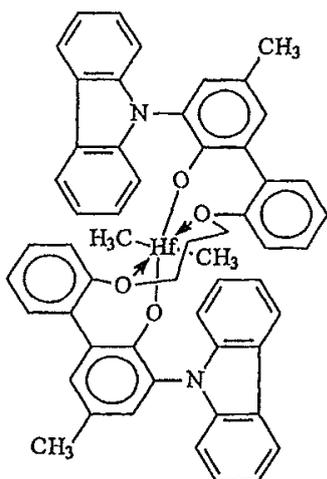
25

Especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula:



en la que  $Ar^4$  es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrole-1-ilo, o antracen-5-ilo,  $R^{21}$  es hidrógeno, halógeno o un alquilo de  $C_{1-4}$ , especialmente metilo;  $T^4$  es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y G es cloro, metilo o bencilo.

5 Un complejo metálico más altamente preferido de la fórmula anterior es:



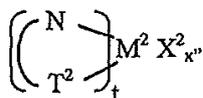
10 Los anteriores complejos de bases de Lewis polivalentes se preparan convenientemente mediante procedimientos de metalización e intercambio de ligandos estándar que implican una fuente del metal del Grupo 4 y la fuente de ligandos polifuncionales neutros. Además, los complejos se pueden preparar también por medio de un proceso de eliminación de grupo amido e hidrocarbilación partiendo de la tetramida de metal del Grupo 4 correspondiente y un agente de hidrocarbilación, tal como trimetilaluminio. Se pueden usar también otras técnicas. Estos complejos se conocen de las descripciones, entre otras, de las Patentes de EE.UU. 6.320.005, 6.103.657, y los documentos WO 02/38628, WO 03/40195 y US 04/0220050.

15 Los catalizadores que tienen propiedades de elevada incorporación de comonómeros se conocen también para la reincorporación *in situ* de olefinas de cadena larga preparadas que se origina casualmente durante la polimerización a través de la eliminación de  $\beta$ -hidruros y la terminación de cadenas de cadenas del polímero en crecimiento, u otros procedimientos. La concentración de dichas olefinas de cadena larga está particularmente aumentada por el uso de condiciones de polimerización en solución continua a alta conversiones, especialmente conversiones de etileno de 95 por ciento o más, más preferiblemente a conversiones de etileno de 97 por ciento o más. Bajo dichas condiciones, una cantidad pequeña pero detectable de polímero acabado en olefinas se puede reincorporar en una cadena polímera en crecimiento, dando lugar a la formación de ramificaciones de cadenas largas, es decir, ramificaciones de una longitud de átomos de carbono más grande que la que procedería de otro comonómero añadido deliberadamente. Además, dichas cadenas reflejan la presencia de otros comonómeros presentes en la mezcla de reacción. Es decir, las cadenas pueden incluir ramificaciones de cadenas cortas o de cadenas largas

20 también, dependiendo de la composición del comonómero de la mezcla de reacción.

25

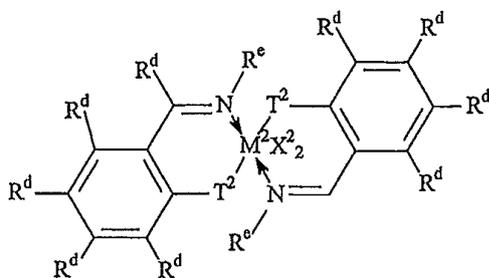
Compuestos metálicos adecuados adicionales para su uso en esta memoria incluyen derivados de metales de los Grupos 4-10 que se corresponden con la fórmula:



- 5 en la que  $\text{M}^2$  es un metal de los Grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente metales del Grupo 4, Ni(II) o Pd(II), más preferiblemente zirconio;  $\text{T}^2$  es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;  $\text{X}^2$  es un halógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo;  $t$  es uno o dos;  $x''$  es un número seleccionado para proporcionar un equilibrio de cargas; y  $\text{T}^2$  y  $\text{N}$  están unidos mediante un ligando puente.

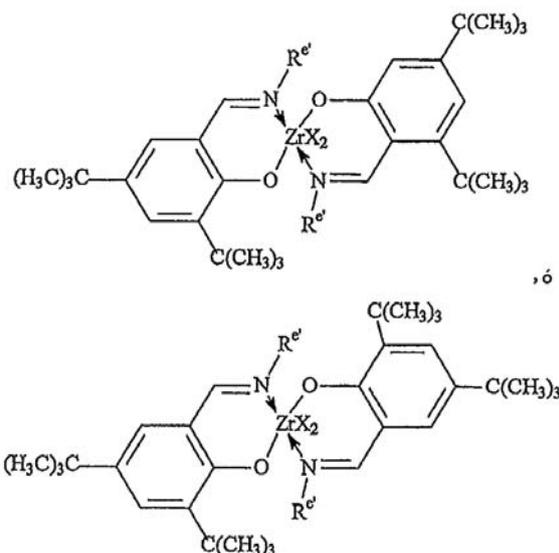
Dichos catalizadores han sido previamente descritos en *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267-268 (1996), *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415 (1995) y *Organometallics* 16, 1514-1516, (1997), entre otras descripciones.

- 10 Ejemplos preferidos de los complejos metálicos anteriores son complejos de diimina aromática o dioxiimina aromática de metales del Grupo 4, especialmente zirconio, que se corresponden con la fórmula:



- 15 en la que;  $\text{M}^2$ ,  $\text{X}^2$  y  $\text{T}^2$  son como se definió anteriormente;  $\text{R}^d$ , independientemente de cada circunstancia, es hidrógeno, halógeno o  $\text{R}^e$ ; y  $\text{R}^e$ , independientemente de cada circunstancia, es hidrocarbilo de  $\text{C}_{1-20}$  o uno de sus derivados sustituidos con un heteroátomo, especialmente F, N, S, o P, más preferiblemente hidrocarbilo de  $\text{C}_{1-10}$  o uno de sus derivados sustituidos con F o N, más preferiblemente alquilo, dialquilaminoalquilo, pirrolilo, piperidenilo, perfluorofenilo, cicloalquilo, (poli)alquilarilo o aralquilo.

- 20 Ejemplos más preferidos de los complejos metálicos anteriores son complejos de dioxiimina aromática de zirconio, que se corresponde con la fórmula:



en la que;  $\text{X}^2$  es como se definió anteriormente, preferiblemente hidrocarbilo de  $\text{C}_{1-10}$ , más preferiblemente metilo o bencilo; y  $\text{R}^e$  es metilo, isopropilo, t-butilo, ciclopentilo, 2-metilciclohexilo, 2,4-dimetilciclohexilo, 2-pirrolilo, N-metil-2-

pirrolilo, 2-piperidenilo, N-metil-2-piperidenilo, bencilo, o-tolilo, 2,6-dimetilfenilo, perfluorofenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo o 2,4,6-trimetilfenilo.

5 Los anteriores complejos incluyen también ciertos complejos de fosfinimina que se describen en el documento EP-A-890581. Estos complejos se corresponden con la fórmula:  $[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$ , en la que:  $R^f$  es un ligando monovalente o dos grupos  $R^f$  juntos son un ligando divalente, preferiblemente  $R^f$  es hidrógeno o un alquilo de  $C_{1-4}$ ; M es un metal del Grupo 4,  $K^2$  es un grupo que contiene electrones  $\pi$  deslocalizados a través de los cuales  $K^2$  se une a M, conteniendo dicho grupo  $K^2$  hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, y f es 1 ó 2.

#### Cocatalizadores

10 Cada uno de los complejos metálicos (también indistintamente denominados en esta memoria procatalizadores) se puede activar para formar la composición catalizadora activa mediante la combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador que forma un catión, un ácido de Lewis fuerte, o una de sus combinaciones. En una realización preferida, el agente de desplazamiento se emplea tanto para fines de transferencia de cadenas como el componente cocatalizador opcional de la composición catalizadora.

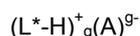
15 Los complejos metálicos, de manera deseada, se activan catalíticamente mediante la combinación con un cocatalizador formador de cationes, tal como los previamente conocidos en la técnica para su uso con complejos de polimerización de olefinas de metales del Grupo 4. Cocatalizadores formadores de cationes adecuados para su uso en esta memoria incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo de  $C_{1-30}$ , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y aún más especialmente tris(pentafluoro-fenil)borano; 20 compuestos formadores de iones no polímeros, compatibles, no coordinantes (incluyendo el uso de dichos compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles, o sales de ferroceno, plomo o plata de aniones compatibles no coordinantes, y combinaciones de los cocatalizadores formadores de cationes y las técnicas anteriores. Los cocatalizadores de activación y la técnicas de activación anteriores han sido previamente mostrados con respecto a diferentes complejos metálicos para polimerizaciones de olefinas en las siguientes referencias: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 y WO99/42467.

30 Se pueden usar como cocatalizadores de activación combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio 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 dichas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polímero u oligómero, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro sencillo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polímero u oligómero. Son relaciones molares 35 preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenil-borano:alumoxano de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1.1,5 a 1:5:10.

40 Compuestos formadores de iones adecuados útiles como cocatalizadores en una realización de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión compatible no coordinante,  $A^-$ . Según se usa en esta memoria, la expresión "no coordinante" significa un anión o sustancia que o bien no se coordina al complejo precursor que contiene un metal del grupo 5 y el derivado catalítico procedente del mismo, o que se coordina sólo débilmente a dichos complejos con lo que permanece suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que cuando actúa como un anión de equilibrio de cargas en un complejo metálico catiónico no transfiere un sustituyente 45 aniónico o fragmento del mismo a dicho catión con lo que se forman complejos neutros. "Aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando el complejo inicialmente formando se descompone y no interfieren con la polimerización posterior deseada u otros usos del complejo.

50 Aniones preferidos son lo que contienen un complejo de coordinación sencillo que comprende un metal que soporta la carga o núcleo metaloide cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de las especies catalizadoras activas (el catión metálico) que se puede formar cuando se combinan los dos componentes. También, dicho anión debe ser suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefinicos, diolefinicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Metales adecuados incluyen, pero sin limitarse a los mismos, aluminio, oro o platino. Metaloides adecuados incluyen, pero sin limitarse a los mismos, boro, fósforo y silicio. Compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos y muchos, particularmente dichos compuestos que 55 contienen un único átomo de boro en la parte del anión, se encuentran comercialmente disponibles.

Preferiblemente, dichos cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en la que:

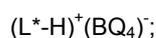
L\* es una base de Lewis neutra; (L\*-H)+ es un ácido de Bronsted conjugado de L\*; A<sup>g-</sup> es un anión no coordinante compatible que tiene una carga de g-, y g es un número entero de 1 a 3.

Más preferiblemente A<sup>g-</sup> se corresponde con la fórmula: [M'Q<sub>4</sub>]<sup>-</sup>;

en la que:

- 5 M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y Q, independientemente de cada circunstancia, se selecciona de hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo halosustituido, hidrocarbilo halosustituido, y radicales sililhidrocarbilo halo-sustituidos (incluyendo radicales de hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbilo perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), teniendo Q hasta 20 carbonos siempre y cuando en no más de una ocasión Q sea haluro. Se describen ejemplos de grupos Q de hidrocarbiloóxido adecuados en el documento US-A-5.296.433.

En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una única carga negativa y es A<sup>-</sup>. Cocatalizadores de activación que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



- 15 en la que L\* es como se definió anteriormente; B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos diferentes al hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q sea hidrocarbilo.

- 20 Sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialkilamonio que contienen uno o más grupos alquilo de C<sub>12-40</sub>. Más preferiblemente, Q es, en cada ocasión, un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como un cocatalizador de activación en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención con sales de amonio trisustituidas, 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, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(4-(triisopropilsilil)-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 dimetiloctadecilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilidodecylamonio, sales de dialquil-amonio tales como:

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

- 35 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de dodecylamonio; sales de fosfonio tri-sustituidas tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilidodecylfosfonio, y

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio; sales de oxonio di-sustituidas tales como:

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

- 40 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilsulfonio.

Cationes (L\*-H)<sup>+</sup> preferidos son cationes de metiloctadecilamonio, cationes de dimetiloctadecilamonio, y cationes de amonio derivados de mezclas de trialkil-aminas que contienen uno o 2 grupos alquilo de C<sub>14-18</sub>.

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

- 45  $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_n$ ,

en la 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 definieron anteriormente.

Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen ferroceno, ferroceno hidrocarbilo-sustituido,  $Ag^+$  o  $Pb^{+2}$ . Realizaciones preferidas de  $A^{\ominus}$  son los aniones previamente definidos con respecto a los catalizadores de activación que contienen ácido de Bronsted, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

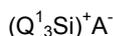
- 5 Otro cocatalizador de activación formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ion carbenio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en la que:

$[C]^+$  es un ion carbenio de  $C_{1-20}$ ; y  $A^-$  es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1. Un ion de carbenio preferido es el catión tritilo, que es trifenilmetilio.

- 10 Un cocatalizador de activación formador de iones adecuado adicional comprende un compuesto que es una sal de un ion sililo y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en la que:

$Q^1$  es un hidrocarbilo de  $C_{1-10}$ , y  $A^-$  es como se definió anteriormente.

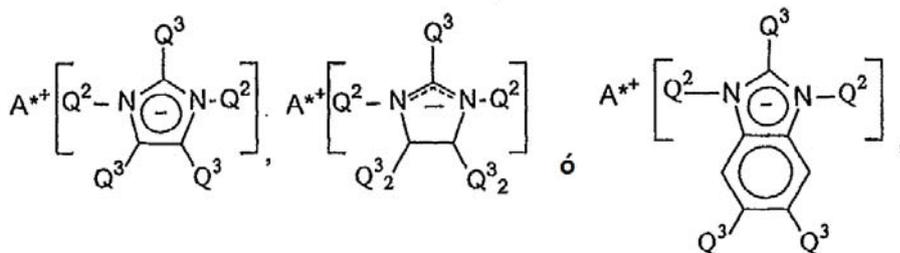
- 15 Cocatalizadores de activación de sales de sililo preferidas son tetraquispentafluorofenilborato de trimetilsililo,

tetraquispentafluorofenilborato de trietilsililo, y sus aductos sustituidos con éter. Se han descrito previamente de forma genérica sales de sililo en J. Chem. Soc. Comm., 1993, 383-384, así como en Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililo anteriores como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

- 20 Son también activadores de catalizadores efectivos ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano y se pueden usar según la presente invención. Dichos cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

Cocatalizadores de activación adecuados para su uso en esta memoria incluyen también alumoxanos polímeros u oligómeros, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutil-aluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; alumoxanos modificados con bases de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o con tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y más especialmente alumoxanos modificados con tri(pentafluorofenil)borano. Dichos cocatalizadores se describen previamente en las Patentes de EE.UU. 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379.

- 30 Un tipo de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes generalmente denominados aniones expandidos, descritos adicionalmente en la Patente de EE.UU. 6.395.671, se pueden emplear adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para la polimerización de olefinas. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por los que tienen aniones de imidazoluro, imidazoluro sustituido, imidazolinuro, imidazolinuro sustituido, bencimidazoluro o bencimidazoluro sustituido) se pueden representar como sigue:



- 35 en las que:

$A^{*+}$  es un catión, especialmente un catión que contiene protones, y preferiblemente un catión de trihidrocarbilo-amonio que contiene uno o dos grupos alquilo de  $C_{10-40}$ , especialmente un catión de metildi(alquil  $C_{14-20}$ )amonio,  $Q^3$ , independientemente de cada ocasión, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, silihidrocarbilo o sililo, (incluyendo un grupo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo), de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo de  $C_{1-20}$ , y  $Q^2$  es tri(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio.

- 40 Ejemplos de estos activadores de catalizadores incluyen sales de trihidrocarbiloamonio, especialmente, sales de metildi(alquil  $C_{14-20}$ )amonio de: bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-

- undecilimidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinuro,
- 5 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinuro,
- bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazoluro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinuro, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-dimetilbencimidazoluro, y bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)bencimidazoluro.
- 10
- 15

Otros activadores incluyen los descritos en las publicaciones de PCT WO 98/07515 tal como tris(2,2',2''-nonafluororbifenil)fluoroaluminato. Se contemplan también por la invención combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo, el documento EP-A-0573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las Patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos catalizadores de activación con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento WO 03/10701 describe activadores de catalizadores que son aductos de ácidos de Bronsted con ácidos de Lewis. Se describen otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723 el documento EP-A-615981 y la publicación de PCT WO 98/32775. Todos los activadores de catalizadores anteriores así cualquier otro catalizador conocido para catalizadores de complejos de metales de transición se pueden emplear solos o en combinación según la presente invención, sin embargo, para conseguir los mejores resultados se evitan cocatalizadores que contienen alumoxano.

20

25

La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada está preferiblemente comprendida en el intervalo de 1:10.000 a 100:1 más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, lo más preferido de 1:1000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa propiamente como un cocatalizador de activación, se emplea en gran cantidad, generalmente al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar. El tris(pentafluorofenil)borano, cuando se usa como cocatalizador de activación, se emplea en una relación molar al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, siendo lo más preferido de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

30

35

El procedimiento de la invención que emplea un catalizador uno o más cocatalizadores y un agente de desplazamiento de cadenas, se puede describir adicionalmente haciendo referencia a la Figura 1, en la que se ilustra el catalizador activado 10, que en condiciones de polimerización forma una cadena polimérica 13, unida al centro activo del catalizador 12. Un agente de desplazamiento 14, se une a una cadena polimérica producida mediante un centro activo del catalizador, y posteriormente origina la inserción del segmento de cadena en el centro activo del catalizador para preparar un polímero 16 de segunda generación, que experimenta un crecimiento de cadena adicional bajo condiciones de polimerización diferentes de aquéllas durante las cuales el segmento de polímero inicial se forma con lo que se forma un copolímero de pseudo-bloques, 18 unido al catalizador activo. Los segmentos de polímero respectivos formados en el procedimiento son distinguibles debido a que las condiciones de polimerización que existen en el momento de formación de los respectivos bloques o segmentos son diferentes y el agente de desplazamiento de cadenas es capaz de prolongar el tiempo de vida del polímero (es decir, el tiempo durante el cual se puede producir un crecimiento adicional del polímero), se experimentan hasta dos o más diferentes ambientes de polimerización. Se pueden repetir los intercambios entre el catalizador activo y el agente de desplazamiento que se originan bajo diversas condiciones de polimerización diferentes. El copolímero resultante comprende bloques o segmentos de diferentes propiedades cuando se produce un intercambio hacia una zona del reactor que opera bajo diferentes condiciones de reacción. Realizando ciclos del intercambio anterior varias veces, preferiblemente muchas veces, la distribución del comonomero u otra propiedad distinguible en los bloques resultantes llega a ser más aleatoria y se acerca a una distribución más probable.

40

45

50

Las cadenas poliméricas en crecimiento se pueden recuperar mientras están unidas a un agente de desplazamiento de cadenas y funcionalizar, si se desea. De manera alternativa, el polímero resultante se puede recuperar por escisión desde el centro activo del catalizador o desde el agente de desplazamiento, mediante el uso de una fuente de protones u otro agente aniquilador.

55

Durante la polimerización, la mezcla de reacción se pone en contacto con la composición catalizadora activada según cualquier condición de polimerización adecuada. El proceso se caracteriza de manera deseable por el uso de

temperaturas y presiones elevadas. Se puede emplear hidrógeno como un agente de transferencia de cadenas separado para controlar el peso molecular según técnicas conocidas, si se desea. Todas las condiciones del procedimiento anteriores se pueden variar de forma continua o discontinua en regiones separadas del reactor o entre diferentes reactores, según la invención. Como en otras polimerizaciones similares, resulta muy deseable que los monómeros o disolventes empleados tengan una pureza suficientemente alta para que no se produzca la desactivación del catalizador. Se puede emplear cualquier técnica adecuada para la purificación de monómeros tales como desvolatilización a presión reducida, poner en contacto con tamices moleculares o alúmina de alta superficie específica, o una combinación de los procedimientos anteriores.

En la presente invención se pueden emplear soportes, especialmente en polimerización en fase gaseosa o en suspensión. Incluyen soportes adecuados óxidos metálicos, óxidos metaloides sólidos, en partículas y de elevada superficie específica o sus mezclas (indistintamente denominados en esta memoria como un óxido inorgánico). Incluyen ejemplos: talco, sílice, alúmina, magnesia, titanía, zirconia,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ , aluminosilicatos, borosilicatos, arcillas, y sus mezclas. Los soportes adecuados tienen preferiblemente una superficie específica determinada por porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T., de 10 a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , y preferiblemente de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . El tamaño medio de partículas es típicamente de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

En una realización de la invención la composición catalizadora y el soporte opcional de la presente invención se puede pulverizar en seco o recubrir de otro modo en forma sólida, particulada para proporcionar una composición que sea fácilmente transportada y manejada. Los métodos adecuados para secar por pulverización una suspensión que contiene líquido son bien conocidos en la técnica y se emplean de forma útil en esta memoria. Se describen técnicas preferidas para el secado por pulverización de composiciones catalizadoras para su uso en esta memoria, en los documentos US-A's-5.648.310 y 5.672.669.

La polimerización se realiza de manera deseable como una polimerización continua, preferiblemente una polimerización en solución continua, en la que los componentes catalizadores, agente o agentes de desplazamiento, monómeros y opcionalmente disolvente, adyuvantes, eliminadores, y ayudantes de polimerización son suministrados de forma continua a la zona de reacción y el producto polímero se retira continuamente de la misma. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "continuamente" como se usan en este contexto, están los procedimientos en los que hay adiciones intermitentes de reactivos y retirada de productos a intervalos pequeños regulares o irregulares, de manera que, a lo largo del tiempo el procedimiento sea sustancialmente continuo. Además, como se explicó previamente, se mantiene un gradiente de monómeros, un gradiente de temperatura, un gradiente de presión, u otras diferencias en las condiciones de polimerización entre al menos dos regiones del reactor que experimentan la polimerización o en diferentes reactores conectados en un circuito cerrado o ciclo, de manera que se formen segmentos de diferentes composiciones tales como contenido de comonómeros, cristalinidad, densidad, tacticidad, regularidad de regiones, u otras diferencias químicas o físicas, en diferentes momentos durante la formación de la cadena polímera en crecimiento.

El procedimiento puede ser realizado como un procedimiento de polimerización en solución, suspensión o fase gaseosa a alta presión. Para un procedimiento de polimerización en solución resulta deseable emplear dispersiones homogéneas de los componentes catalizadores en un diluyente líquido en el que el polímero es soluble bajo las condiciones de polimerización empleadas. En el documento US-A-5.783.512 se describe uno de dichos procedimientos que utilizan sílice extremadamente fina o un agente dispersante similar para producir dicha dispersión de catalizador homogénea en la que o bien el complejo metálico o el cocatalizador es sólo pobremente soluble. Un procedimiento a alta presión se lleva a cabo usualmente a temperaturas de 100°C a 400°C y a presiones por encima de 500 bares (50 MPa). Un procedimiento en suspensión típicamente usa un diluyente hidrocarbonado inerte y una temperatura de 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante llega a ser sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Temperaturas preferidas en una polimerización en suspensión son de 30°C, preferiblemente de 60°C hasta 115°C, preferiblemente hasta 100°C. Las presiones están típicamente comprendidas en el intervalo de presiones atmosféricas (100kPa) hasta 3,4 MPa.

En todos los procedimientos anteriores, se emplean condiciones de polimerización continuas o sustancialmente continuas. El uso de dichas condiciones de polimerización, especialmente los procedimientos de polimerización en solución continuos, permite el uso de temperaturas del reactor elevadas que dan lugar a la producción económica de copolímeros de pseudo-bloques con rendimientos y eficiencias elevadas. Se pueden emplear condiciones de reacción de tipo tanto homogéneo como de flujo tapón siempre y cuando se consiga un gradiente de al menos una condición de procedimiento con respecto a la formación de cadenas polímeras a lo largo del tiempo. De manera deseable, al menos algún polímero está presente en el punto de la adición de catalizador o monómero. Esto se puede llevar a cabo en una realización mediante el uso de cantidades variables de reciclado (incluyendo no reciclado). Un reactor muy preferido para su uso en esta memoria es un reactor de circuito cerrado o tubular. Es también adecuado el uso de reactores múltiples, especialmente reactores múltiples de agitación o de mezclado posterior continuos (CSTR), de forma deseada conectados en serie, o de zonas múltiples en el reactor.

El complejo metálico se puede preparar como una composición homogénea mediante la adición del complejo metálico requerido o de múltiples complejos a un disolvente en el que se realizará la polimerización o en un diluyente compatible con la mezcla de reacción definitiva. El cocatalizador o activador deseado y el agente de

desplazamiento se pueden combinar con la composición catalizadora o bien antes, simultáneamente con, o después de la combinación con los monómeros que van a ser polimerizados y cualquier diluyente de reacción adicional.

En todo momento, los ingredientes individuales así como cualquier composición catalizadora activa se debe proteger del oxígeno, la humedad y otros venenos de catalizadores. Por lo tanto, los componentes catalizadores, el agente de desplazamiento y los catalizadores activados se deben preparar y almacenar en un ambiente libre de oxígeno y humedad, preferiblemente, bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno.

Sin que limiten de ningún modo el alcance de la invención, un medio para realizar dicho procedimiento de polimerización es como sigue. En uno o más reactores de circuito cerrado que operan bajo condiciones de polimerización en solución, se introducen continuamente los monómeros que van a ser polimerizados junto con cualquier disolvente o diluyente en una parte del reactor. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y el polímero disuelto. Disolventes preferidos incluyen compuestos hidrocarbonados de C<sub>4-10</sub> o sus mezclas, especialmente alcanos tales como hexano o mezclas de alcanos, así como uno o más de los monómeros empleados en la polimerización. En las Patentes de EE.UU. 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149 se encuentran ejemplos de reactores de circuito cerrado adecuados y una variedad de condiciones de operación adecuadas para su uso, incluyendo el uso de reactores de circuito cerrado múltiples que operan en serie.

El catalizador junto con el cocatalizador y el agente de desplazamiento de cadenas se introducen continua o intermitentemente en la fase líquida del reactor o cualquier parte reciclada del mismo en un mínimo de una ubicación. Se pueden controlar la temperatura y presión del reactor ajustando la relación de disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como mediante bobinas, camisas de enfriamiento o calentamiento, o ambas. La velocidad de polimerización se controla mediante la velocidad de adición del catalizador. El contenido de etileno del producto polímero se determina mediante la relación de etileno a comonómero en el reactor, que se controla manipulando las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes en el reactor. Se controla el peso molecular del producto polímero, opcionalmente, controlando otras variables de la polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero, o mediante el agente de desplazamiento de cadenas previamente mencionado, como es bien conocido en la técnica. Entre al menos dos regiones del reactor, se establece un diferencial en al menos una condición de proceso. Preferiblemente, para su uso en la formación de un copolímero de dos o más monómeros, la diferencia es una diferencia en el contenido de comonómeros. A la salida del reactor, el efluente se pone en contacto con un agente aniquilador de catalizador tal como agua, vapor o un alcohol. La solución de polímero es opcionalmente calentada, y el producto polímero se recupera mediante extracción de monómeros en fase gaseosa así como el disolvente o diluyente residual a presión reducida y, si es necesario, realizando una desvolatilización adicional en un equipo tal como un extrusor de desvolatilización. En un procedimiento continuo el tiempo de residencia medio del catalizador y del polímero en el reactor es generalmente de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

Alternativamente, la polimerización anterior se realiza en un reactor de flujo tapón con un monómero, catalizador, agente de desplazamiento, temperatura u otro gradiente establecido entre diferentes regiones del mismo, opcionalmente acompañado de la adición separada de catalizadores y/o agente de desplazamiento de cadenas, y que opera bajo condiciones de polimerización adiabáticas o no adiabáticas.

La composición catalizadora se puede preparar y emplear también como un catalizador heterogéneo mediante la adsorción de los componentes requeridos sobre un sólido particulado inorgánico u orgánico inerte, como se describió anteriormente. En una realización preferida, se prepara un catalizador heterogéneo mediante la precipitación conjunta del complejo metálico y el producto e reacción de un compuesto inorgánico inerte y un 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 hidroxialtri(pentafluorofenil)borato, tal como una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-ditercbutilfenil)tris(pentafluorofenil)borato. Cuando se prepara en forma heterogénea o en soporte, la composición catalizadora se puede emplear en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como una limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polímero es sustancialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más compuestos hidrocarbonados con menos de 5 átomos de carbono. Si se desea, se pueden usar compuestos hidrocarbonados saturados tales como etano, propano o butano enteramente o en parte, como el diluyente. Como con una polimerización en solución, el comonómero de  $\alpha$ -olefina o una mezcla de monómeros de  $\alpha$ -olefinas diferentes se puede usar enteramente o en parte como el diluyente. Más preferiblemente, al menos la mayor parte del diluyente comprende el monómero o monómeros de  $\alpha$ -olefinas que se van a polimerizar.

Preferiblemente para su uso en procedimientos de polimerización en fase gaseosa, el material soporte y el catalizador resultante tiene un diámetro medio de partículas de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 30  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , y lo más preferido de 50  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente para su uso en procedimientos de polimerización en suspensión, el soporte tiene un diámetro medio de partículas de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , y lo más preferido de 10  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ .

Los procedimientos de polimerización en fase gaseosa adecuados para su uso en esta memoria son sustancialmente similares a los procedimientos conocidos usados comercialmente a gran escala para la fabricación

de copolímeros de polipropileno, etileno/ $\alpha$ -olefinas, y otros polímeros de olefinas. El procedimiento en fase gaseosa empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho agitado mecánicamente o un lecho fluidizado por gas como la zona de reacción de polimerización. Se prefiere el procedimiento en el que la reacción de polimerización se realiza en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero soportado o suspendido por encima de una placa perforada o una rejilla de fluidización, mediante un flujo de gas de fluidización.

El gas empleado para fluidizar el lecho comprende el monómero o los monómeros que se van a polimerizar, 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 una zona de tranquilización, también conocida como una zona de reducción de la velocidad, que tiene un diámetro más ancho que el lecho fluidizado y en el que las partículas finas que entran en la corriente gaseosa tienen la oportunidad de precipitarse por gravedad de vuelta al lecho. Puede resultar ventajoso también usar un ciclón para retirar partículas ultra-finas de la corriente gaseosa caliente. El gas luego se recicla normalmente al lecho mediante un soplador o compresor y uno o más intercambiadores de calor para retirar del gas el calor de la polimerización.

Un método preferido de enfriar el lecho, además del enfriamiento proporcionado por el gas de reciclado frío, es alimentar un líquido volátil al lecho para proporcionar un efecto de enfriamiento por evaporación, a menudo denominado como operación en el modo de condensación. El líquido volátil empleado en este caso puede ser, por ejemplo, un líquido inerte volátil, por ejemplo, un compuesto hidrocarbonado saturado que tiene de 3 a 8, preferiblemente de 4 a 6, átomos de carbono. En el caso de que el propio monómero o comonómero sea un líquido volátil, o se pueda condensar para proporcionar dicho líquido, éste se puede alimentar adecuadamente al lecho para proporcionar un efecto de enfriamiento por evaporación. El líquido volátil se evapora en el lecho fluidizado caliente para formar un gas que se mezcla con el gas de fluidización. Si el líquido volátil es un monómero o comonómero, experimentará algún grado de polimerización en el lecho. El líquido evaporado luego emerge del reactor como parte del gas de reciclado caliente, y entra en la parte de compresión/intercambio de calor del circuito de reciclado. El gas de reciclado se enfría en el intercambiador de calor y, si la temperatura a la que se enfría el gas está por debajo del punto de rocío, el líquido precipitará desde el gas. Este líquido es deseablemente reciclado de forma continua al lecho fluidizado. Es posible reciclar el líquido precipitado al lecho como gotitas de líquido transportadas en la corriente de gas de reciclado. Este tipo de procedimiento se describe, por ejemplo, en los documentos EP-89691; U.S. 4.543.399; WO-94/25495 y U.S.5.352.749. Un método particularmente preferido de reciclar el líquido al lecho es separar el líquido de la corriente de gas de reciclado y reinyectar este líquido directamente en el lecho, preferiblemente usando un método que genera finas gotitas de líquido dentro del lecho. Este tipo de procedimiento se describe en el documento WO-94/28032.

La reacción de polimerización que ocurre en el lecho fluidizado por gas está catalizada por la adición continua semicontinua de composición catalizadora según la invención. La composición catalizadora se puede someter a una etapa de polimerización previa, por ejemplo, polimerizando una pequeña cantidad de monómero de olefina en un diluyente inerte líquido, para proporcionar un material compuesto de catalizador que comprende partículas de catalizador soportadas embebidas en partículas de polímero de olefina también.

El polímero es producido directamente en el lecho fluidizado mediante la polimerización del monómero o la mezcla de monómeros en las partículas fluidizadas de la composición catalizadora, la composición catalizadora soportada o la composición catalizadora prepolimerizada dentro del lecho. El inicio de la reacción de polimerización se consigue usando un lecho de partículas de polímero preconformadas, que son preferiblemente similares al polímero deseado, y acondicionando el lecho mediante secado con un gas inerte o nitrógeno antes de introducir la composición catalizadora, los monómeros y cualquier otro gas que se desee tener en la corriente gaseosa de reciclado, tal como un gas diluyente, un agente de transferencia de cadenas de hidrógeno, o un gas condensable inerte cuando se opera en modo de condensación de fase gaseosa. El polímero producido es descargado continua o semi-continuamente desde el lecho fluidizado, según se desee.

Los procedimientos en fase gaseosa más adecuados para la práctica de esta invención son procedimientos continuos que proporcionan el suministro continuo de reactivos a la zona de reacción del reactor y la retirada de productos desde la zona de reacción del reactor, con lo que se proporciona un ambiente en estado estable a escala macroscópica en la zona de reacción del reactor. Los productos son fácilmente recuperados mediante la exposición a presión reducida y opcionalmente temperaturas elevadas (desvolatilización) según técnicas conocidas. Típicamente, el lecho fluidizado del procedimiento en fase gaseosa se opera temperaturas por encima de 50°C, preferiblemente de 60°C a 110°C, más preferiblemente de 70°C a 110°C.

Procedimientos en fase gaseosa adecuados que pueden ser adaptados para su uso en el procedimiento de esta invención se describen en las Patentes de EE.UU.: 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019 y 5.616.661.

Como se mencionó anteriormente, los derivados funcionalizados de copolímeros de pseudo-bloques están también incluidos dentro de la presente invención. Los ejemplos incluyen polímeros metalizados en los que el metal es el remanente del catalizador o el agente de desplazamiento de cadenas empleado, así como sus derivados

adicionales, por ejemplo, el producto de reacción de un polímero metalizado con una fuente de oxígeno y luego con agua para formar un polímero acabado en grupos hidroxilo. Ejemplos adicionales incluyen polímeros acabados en olefinas formados mediante eliminación de  $\beta$ -hidruro.

5 Debido a que una fracción sustancial del producto polímero que sale del reactor está acabada con el agente de desplazamiento de cadenas, la funcionalización adicional es relativamente fácil. Las especies polímeras metalizadas se pueden utilizar en reacciones químicas bien conocidas tales como las adecuadas para otros compuestos de alquil-aluminio, alquil-galio, alquil-zinc o alquil-Grupo I para formar productos polímeros funcionalizados acabados con amino, hidroxilo, epoxi y otros productos polímeros acabados funcionalizados. Ejemplos de técnicas de reacción adecuadas que se pueden adaptar para su uso en esta invención se describen en Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis" Vol. 1 y 2 (1980), y otros textos estándar en síntesis organometálica y orgánica.

#### 10 Productos polímeros

15 Utilizando el procedimiento de la presente invención se pueden preparar facialmente nuevos polímeros, incluyendo copolímeros de pseudo-bloques de uno o más monómeros de olefinas. Polímeros preferidos comprenden en su forma polimerizada al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno y 4-metil-1-penteno. Altamente deseable es que los polímeros sean interpolímeros que comprenden en su forma polimerizada etileno, propileno o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero de  $\alpha$ -olefina de  $C_{2-20}$  diferente, y opcionalmente uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Comonómeros adecuados se seleccionan de diolefinas, olefinas cíclicas, diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados, y compuestos aromáticos de vinilideno.

20 Los polímeros de la invención pueden tener un índice de fusión,  $I_2$ , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferiblemente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,01 a 500 g/10 minutos, y especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Deseablemente, los polímeros de la presente invención pueden tener pesos moleculares,  $M_w$ , de 1.000 g/mol hasta 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1000 g/mol a 1.000.000 más preferiblemente de 1000 g/mol a 500.000 g/mol y especialmente de 1.000 g/mol a 300.000 g/mol. La densidad de los polímeros de la presente invención puede ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> y preferiblemente para polímeros que contienen etileno de 0,85 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

25 Los polímeros de la invención se pueden diferenciar de copolímeros aleatorios convencionales, mezclas físicas de polímeros, y copolímeros de bloques preparados mediante técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica de adición secuencial de monómeros, catalizadores fluxionales. Las regiones o bloques separados dentro de cada polímero contienen cambios graduales en la composición (reducción) más que distintos puntos de inicio y finalización. Además, pueden estar presentes en cada polímero diversos ciclos entre extremos de la composición de polímero, tales como cambios graduales múltiples en la distribución de comonómeros. Por ejemplo, la distribución de comonómeros, tacticidad u otras propiedades de los segmentos dentro del polímero se pueden dar cíclicamente varias veces entre un máximo y un mínimo dentro del mismo polímero debido a que el polímero experimentó diferentes condiciones de procedimiento durante el transcurso de su producción y los segmentos que se formaron bajo diversas condiciones mientras estaban unidos al catalizador activo están todos presentes en el polímero. Los diversos máximos y mínimos se caracterizan por mayor cristalinidad, tacticidad u otras propiedades físicas, dependiendo de la condición del procedimiento que se varió. Preferiblemente, el polímero se forma en regiones del reactor en las que la se varía la relación monómero/comonómero o contenido de comonómero. Debido a que los productos polímeros tienen múltiples bloques o segmentos, pero pocos o ninguno de los bloques son idénticos en tamaño o composición, éstos se denominan copolímeros de pseudo-bloques. Los polímeros resultantes tienen propiedades que se aproximan en muchos aspectos a las de los copolímeros de bloques puros, y en algunos aspectos sobrepasan las propiedades de los copolímeros de bloques puros. En una característica de distinción final, se puede mostrar que los bloques o segmentos de los copolímeros de pseudo-bloques en una realización de la invención cambian gradualmente en una o más propiedades físicas o las medidas sobre conjuntos de bloques adyacentes cambian más bien abruptamente entre bloques. Los polímeros preferidos tienen al menos 4, más preferiblemente al menos 5 segmentos formados según la presente invención.

30 En comparación con un copolímero aleatorio de los mismos monómeros y contenido de monómeros a una cristalinidad o módulo equivalente, los polímeros de la invención tienen uno o más propiedades distinguibles, incluyendo mejor (más alta) resistencia al calor medida por el punto de fusión, temperatura de penetración de TMA más alta, resistencia a la tracción a elevadas temperaturas más alta y/o un módulo de torsión a elevada temperatura más alto, determinado por análisis mecánico dinámico. En comparación con un copolímero aleatorio que comprende los mismos monómeros y contenido de monómeros, los polímeros de la invención tienen una o más de las siguientes propiedades: punto de compresión inferior, particularmente a altas temperaturas, relajación de esfuerzos inferior, resistencia al deslizamiento más alta, resistencia a desgarrar más alta, resistencia al moldeo más alta, disposición más rápida debido a temperaturas de cristalización (solidificación) más altas, recuperación más alta (particularmente a elevadas temperaturas), mejor resistencia a la abrasión, mayor fuerza de retracción y mejor aceptación a aceites y cargas.

35 Los polímeros comprenden deseablemente distribuciones en número, tamaño de bloques, y/o composición de bloques de polímeros, que son distribuciones Schultz-Flory o las más probables.

Otras composiciones muy deseables según la presente invención son interpolímeros elastómeros de etileno, una  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$ , especialmente propileno, y opcionalmente uno o más monómeros de dieno. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas para su uso en esta realización de la presente invención se representan por la fórmula  $CH_2=CHR^*$ , en la que  $R^*$  es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de  $\alpha$ -olefinas adecuadas incluyen, pero sin limitarse a las mismas, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Una  $\alpha$ -olefina particularmente preferida es propileno. Los polímeros basados en propileno se denominan generalmente en la técnica polímeros de EP o EPDM dependiendo de si está también presente un dieno copolimerizado. Dienos adecuados para su uso en la preparación de polímeros de tipo EPDM de pseudo-bloques incluyen dienos cíclicos o policíclicos de cadena lineal o ramificada conjugados o no conjugados que contienen de 4 a 20 átomos de carbono. Dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, diclopentadieno, ciclohexadieno y 5-butiliden-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es 5-etiliden-2-norborneno.

Debido a que los polímeros que contienen dieno contienen segmentos o bloques alternos que contienen cantidades mayores o menores del dieno (incluyendo ninguno) y  $\alpha$ -olefina (incluyendo ninguno), se puede reducir la cantidad total de dieno y  $\alpha$ -olefina y sin pérdida de las propiedades del polímero posteriores. Es decir, debido a que los monómeros de dieno y la  $\alpha$ -olefina se incorporan preferiblemente en un tipo de bloque del polímero más que de manera uniforme o aleatoria por todo el polímero, estos se utilizan más eficazmente y por consiguiente se puede controlar mejor la densidad de reticulación del polímero. Dichos elastómeros reticulables y los productos curados tienen propiedades ventajosas, incluyendo mayor resistencia a la tracción y mejor recuperación elástica.

Además preferiblemente, los polímeros de pseudo-bloques de la invención tienen un contenido de etileno de 1 a 99 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 10 por ciento, y un contenido de estireno y/o  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-8}$  de 99 a 1 por ciento, basado en el peso total del polímero. Son polímeros preferidos los interpolímeros de etileno, propileno, y opcionalmente dieno. De manera deseable, los polímeros de la invención tienen un peso molecular medio ponderado ( $M_w$ ) de 10.000 a 2.500.000, una polidispersidad de menos que 3,5, más preferiblemente menos que 3,0, y una viscosidad de Mooney (ML (1 + 4) 125°C) de 1 a 250.

Más preferiblemente, dichos polímeros tienen un contenido de etileno de 10 a 98 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 6 por ciento, un contenido de  $\alpha$ -olefina de 2 a 90 por ciento, un  $M_w$  de 20.000 a 250.000, una polidispersidad de 1,5 a 3,0, una viscosidad de Mooney de 10 a 100. Interpolímeros especialmente preferidos son copolímeros de propileno/etileno que contienen más de 10 por ciento de etileno, preferiblemente más de 15 por ciento de etileno, y que tienen una resistencia de moldeo en nódulos inferior o igual a 3 KPa o un punto de compresión menor o igual a 50 por ciento a 23°C.

El polímero puede ser prolongado con aceite con de 5 a 75 por ciento, preferiblemente de 10 a 60 por ciento, más preferiblemente de 20 a 50 por ciento, basado en el peso de la composición total, de un aceite de tratamiento. Aceites adecuados incluyen cualquier aceite que se usa convencionalmente en la fabricación de formulaciones de caucho EPDM prolongadas. Los ejemplos incluyen aceites tanto nafténicos como parafínicos, siendo los aceites parafínicos preferidos.

Altamente deseable, una formulación de caucho EPDM curable se prepara mediante la incorporación de uno o más agentes de curado junto con aceleradores convencionales u otros adyuvantes. Agentes de curado adecuados son los basados en azufre. Ejemplos de agentes de curado basados en azufre adecuados, incluyen, pero sin limitarse a los mismos, azufre, disulfuro de tetrametiluram, (TMTD), tetrasulfuro de dipentilmetilentiuram (DPTT), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), disulfuro de 2-mercaptobenzotiazolato (MBTS), zinc-2-mercaptobenzotiazolato (ZMBT), dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC), dibutilditiocarbamato de zinc (ZDBC), tetrasulfuro de dipentametilentiuram (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, los componentes anteriores se emplean en cantidades de 0,1 a 5 por ciento, basados en el peso de la composición total.

Una composición elastómera preferida según esta realización de la invención puede incluir también negro de carbono. Preferiblemente, el negro de carbono está presente en la cantidad de 10 a 80 por ciento, más preferiblemente de 20 a 60 por ciento, basado en el peso de la composición total.

Componentes adicionales de las presentes formulaciones empleadas de forma útil según la presente invención incluyen otros diversos ingredientes en cantidades que no afecten a las propiedades de la composición resultante. Estos ingredientes incluyen, pero sin limitarse a los mismos, activadores tales como óxidos de calcio o magnesio, ácidos grasos tales como ácido esteárico, y sus sales; cargas y fortalecedores tales como carbonato cálcico o magnésico, sílice, y silicatos de aluminio; plastificantes tales como diaquil-ésteres o ácidos dicarboxílicos; antidegradantes; suavizantes; ceras; y pigmentos.

#### 55 Aplicaciones y usos finales

Los polímeros de la invención se pueden emplear de forma útil en una variedad de procedimientos de fabricación de materiales termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa o al menos una capa en una película de múltiples

capas preparada por procedimientos de recubrimiento, de colado, soplado, calandrado, o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o moldeados por rotación; extrusiones; fibras; y telas tejidas y no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden los polímeros de la presente invención, incluyen mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, prolongadores, agentes de reticulación, agentes de soplado, y plastificantes. Son de particular utilidad las fibras de múltiples componentes tales como fibras de núcleo/cubierta, que tienen una capa superficial externa, que comprende al menos en parte, uno o más de los polímeros de la invención.

Fibras que se pueden preparar a partir de los polímeros o mezclas de la presente invención incluyen fibras básicas, estopa, de multicomponentes, cubierta/núcleo, trenzadas, y monofilamento. Procedimientos adecuados de formación de fibras incluyen técnicas de soplado en fusión y unión por hilado, como se describen en las Patentes de EE.UU. 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566, y 4.322.027, fibras hiladas en gel como se escribe en la Patente de EE.UU. 4.413.110, telas tejidas y no tejidas, como se describe en la Patente de EE.UU. 3.485.706, o estructuras hechas de dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nylon o algodón, artículos termoconformados, formas extruidas, incluyendo extrusiones o coextrusiones, artículos calandrados, e hilos o fibras fruncidas, trenzadas o rizadas. Los nuevos polímeros descritos en esta memoria son también útiles para operaciones de revestimientos de alambres y cables, así como en extrusión de láminas para operaciones de conformado en vacío, y conformado de artículos moldeados, incluyendo el uso de procedimientos de moldeo por inyección, moldeo por soplado o moldeo por rotación. Las composiciones que comprenden los polímeros de olefinas se pueden conformar también en artículos fabricados tales como los previamente mencionados usando técnicas de tratamientos de poliolefinas convencionales que son bien conocidos por los expertos en las técnicas de tratamientos de poliolefinas.

Se pueden formar también dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los polímeros de la presente invención o formulaciones que comprendan dichos polímeros. Se pueden conformar también espumas que comprenden los polímeros de la invención, como se describe en la solicitud PCT N° 2004/027593, archivada el 25 de Agosto de 2004. Los polímeros se pueden reticular también mediante cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida y otras técnicas de reticulación. Los polímeros se pueden modificar también químicamente, tales como mediante injerto (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otros agentes de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Los aditivos y adyuvantes pueden estar incluidos en cualquier formulación que comprende los polímeros de la presente invención. Dichos aditivos incluyen cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre o malla de acero, cordón de nylon o poliéster, partículas de tamaño nano, arcillas, etcétera; espesantes, prolongadores de aceites, incluyendo aceites parafínicos o naftelínicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros según la invención,

Polímeros adecuados para mezclar con los polímeros de la invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Ejemplos de polímeros para mezclamiento incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificado por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, como copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, incluyendo LDPE de radicales libre de alta presión, LLDPE de Ziegler Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las Patentes de EE.UU. 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341, acetato de etileno-vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol de vinilo, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Se pueden ser también útiles como componentes en mezclas que comprenden los polímeros de la presente invención, polímeros homogéneos tales como plastómeros y elastómeros de olefinas, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la denominación comercial VERSITY<sup>TM</sup> disponibles de The Dow Chemical Company y VISTAMAXX<sup>TM</sup> disponible de ExxonMobil.

Usos finales adecuados para los productos anteriores incluyen películas y fibras; artículos moldeados, tales como mangos de cepillos de dientes, y mangos de electrodomésticos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas de zapatos y forros interiores de zapatos); partes interiores y perfiles para automóviles; artículos de espuma (tanto de celdas abiertas como cerradas), modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como EPDM, polipropileno isotáctico, u otros polímeros de olefinas; telas revestidas; mangueras; tubos; tiras de aislamientos climatológico; revestimientos interiores de tapa; materiales para suelos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores de punto de vertido, para lubricantes.

En una realización altamente deseada de la invención las composiciones termoplásticas que comprenden un polímero de matriz termoplástica, especialmente polipropileno isotáctico, y un copolímero de pseudo-bloques elastómero según la invención, son exclusivamente capaces de formar partículas de tipo núcleo-cubierta que tienen bloques cristalinos y semicristalinos duros en forma de un núcleo rodeado por bloques blandos o elastómeros que forman una "cubierta" alrededor de las esferas ocluidas de polímero duro. Estas partículas son formadas y dispersadas dentro del polímero de matriz por las fuerzas que actúan durante la formación o mezclamiento de la

masa fundida. Se cree que esta morfología altamente deseable se produce debido a las propiedades físicas únicas de los copolímeros de múltiples bloques que permiten que regiones del polímero compatibles tales como las regiones elastómeras de la matriz y de mayor contenido de comonómeros del copolímero de pseudo-bloques se reunan propiamente en la masa fundida debido a fuerzas termoplásticas. Se cree que las fuerzas de cizalladura durante la formación producen regiones separadas del polímero de matriz rodeadas por elastómero. Durante la solidificación, estas regiones se transforman en partículas elastómeras ocluidas encerradas en la matriz de polímero.

Son mezclas particularmente deseables mezclas de poliolefinas termoplásticas (TPO), mezclas de elastómeros termoplásticos (TPE), vulcanisitas termoplásticas (TPV) y mezclas de polímeros estirénicos. Las mezclas de TPE y TPV se pueden preparar combinando los polímeros de pseudo-bloques de la presente invención, incluyendo sus derivados funcionalizados o insaturados con un caucho opcional, incluyendo copolímeros de bloques convencionales, especialmente un copolímero de bloques de SBS, y opcionalmente un agente de reticulación o vulcanización. Las mezclas de TPO se preparan generalmente mezclando los copolímeros de pseudo-bloques de la presente invención con una poliolefina, y opcionalmente una gente de reticulación o vulcanización. Las mezclas anteriores se pueden usar en el conformado de un objeto moldeado, y opcionalmente en la reticulación del artículo moldeado resultante. Se ha descrito previamente en la Patente de EE.UU. 6.797.779 un procedimiento similar que usa diferentes componentes.

Los copolímeros de bloques convencionales para esta aplicación tienen deseablemente una viscosidad de Mooney (ML 1+4 @ 100°C) comprendida en el intervalo de 10 a 135, más preferiblemente de 25 a 100, y lo más preferido de 30 a 80. Las poliolefinas adecuadas incluyen especialmente polietileno lineal o de baja densidad, polipropileno (incluyendo sus formas atácticas, isotácticas, sindiotácticas y modificadas por impacto) y poli(4-metil-1-penteno). Los polímeros estirénicos adecuados incluyen poliestireno, poliestireno modificado con caucho (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), SAN modificados con caucho (ABS o AES) y copolímeros de estireno y anhídrido maleico.

Las mezclas se pueden preparar mezclando o amasando los respectivos componentes a una temperatura alrededor o por encima del punto de fusión de uno o ambos de los componentes. Para la mayoría de los copolímeros de múltiples bloques, esta temperatura puede estar por encima de 130°C, más generalmente por encima de 145°C, y los más preferido por encima de 150°C. Se pueden emplear equipos típicos de mezclamiento o amasamiento de polímeros que sean capaces de alcanzar las temperaturas deseadas y plastificar por fusión la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusores, (tanto de un único tornillo como de doble tornillo), mezcladoras Banbury, y calandradoras. La secuencia del mezclamiento y el método pueden depender de la composición final. Se puede emplear una combinación de mezcladores Banbury de tandas y mezcladores continuos, tales como un mezclador Banbury seguido de un mezclador de molino seguido de un extrusor. Típicamente, una composición de TPE o TPV tendrán una concentración más alta de polímero reticulable (típicamente, conteniendo el copolímero de bloques convencional insaturación), en comparación con las composiciones de TPO. Generalmente, para las composiciones de TPE y TPV, la relación en peso de copolímero de bloques a copolímero de pseudo-bloques ha de ser de 90:10 a 10:90, más preferiblemente de 80:20 a 20:80, y lo más preferido de 75:25 a 25:50. Para las aplicaciones de TPO, la relación en peso de copolímero de pseudo-bloques a poliolefina puede ser de 49:51 a 5:95, más preferiblemente de 35:65 a 10:90. Para las aplicaciones de polímeros estirénicos modificados, la relación en peso de copolímero de pseudo-bloques a poliolefina puede ser de 49:51 a 5:95, más preferiblemente de 35:65 a 10:90. Las relaciones se pueden cambiar cambiando las relaciones de viscosidad de los diversos componentes. Hay un considerable número de técnicas que se ilustran en la bibliografía para cambiar la continuidad de fases cambiando las relaciones de viscosidades de los constituyentes de una mezcla y un experto en esta técnica las puede consultar, si es necesario.

Las composiciones de mezclas anteriores pueden aceites de tratamiento, plastificantes, o agentes auxiliares de tratamiento. Los aceites de tratamiento de caucho tienen unas ciertas denominaciones de ASTM y los aceites de tratamiento parafínicos, naftánicos o aromáticos son también adecuados para su uso. Se pueden emplear generalmente de 0 a 150 partes, más preferiblemente de 0 a 100 partes, y lo más preferido de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes del polímero total. Cantidades más altas de aceite pueden tender a mejorar el tratamiento del producto resultante en detrimento de algunas propiedades físicas. Agentes auxiliares de tratamiento adicionales incluyen ceras, sales de ácidos grasos convencionales, tales como estearato cálcico o estearato de zinc, (poli)alcoholes incluyendo glicoles, (poli)alcohol-éteres, incluyendo glicol-éteres, (poli)ésteres, incluyendo (poli)glicol-ésteres, y sal metálica, especialmente de metal del Grupo 1 ó 2 o de zinc-, y sus derivados de sales.

Se sabe que los cauchos no hidrogenados tales como los que comprenden formas polimerizadas de butadieno o isopreno, incluyendo copolímeros de bloques (de aquí en adelante cauchos de dieno), tienen menor resistencia al UV, ozono y a la oxidación, en comparación con los cauchos principal o altamente saturados. En aplicaciones tales como neumáticos hechos de composiciones con concentraciones más altas de cauchos basadas en dieno, se conoce la incorporación de negro de carbono para mejorar la estabilidad del caucho, junto con aditivos anti-ozono o antioxidantes. Los copolímeros de pseudo-bloques según la presente invención tienen niveles de insaturación extremadamente bajos y encuentran una aplicación particular como una capa superficial protectora (revestido, coextruido o laminado) o como película resistente a la intemperie adherida a artículos formados a partir de composiciones polímeras modificadas de elastómeros de dienos convencionales.

Para determinadas aplicaciones de TPO, TPV y TPE de la presente invención, el negro de carbono es el aditivo de elección para la absorción de UV y estabilización. 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, N907, N908, N990, y N991. Estos negros de carbono tienen adsorciones de yodo de 9 a 145 g/kg y volúmenes medios de poros comprendidos en el intervalo de 10 a 150 cm<sup>3</sup>/100 g. Generalmente se emplean negros de carbono de tamaños de partículas más pequeños, hasta que las consideraciones de coste total lo permitan. Para muchas aplicaciones, los copolímeros de pseudo-bloques de la presente invención y sus mezclas requieren poca o ninguna cantidad de negro de carbono, con lo que se permite una considerable libertad de diseño para incluir pigmentos alternativos o no incluir pigmentos en absoluto.

Las composiciones, incluyendo mezclas termoplásticas según la invención pueden contener también antiozonantes y antioxidantes que son conocidos en la química del caucho por un experto común. Los antiozonantes pueden ser protectores físicos tales como materiales céreos que llegan a la superficie y protegen la parte del oxígeno o el ozono, o pueden ser protectores químicos que reaccionan con el oxígeno o el ozono. Protectores químicos adecuados incluyen fenoles estirenados, fenol butilado y octilado, di(metilbencil)fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados o p-cresol y dicitlopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioésteres, y sus mezclas. Algunos nombres comerciales representativos de dichos productos son antioxidante Wingstay<sup>TM</sup>S, antioxidante Polystay<sup>TM</sup>100, antioxidante Polystay<sup>TM</sup> 100 AZ, antioxidante Polystay<sup>TM</sup> 200, antioxidante Wingstay<sup>TM</sup>L, antioxidante Wingstay<sup>TM</sup> LHLS, antioxidante Wingstay<sup>TM</sup> K, antioxidante Wingstay<sup>TM</sup> 29, antioxidante Wingstay<sup>TM</sup> SN-1, y antioxidantes Irganox<sup>TM</sup>. En algunas aplicaciones, los antioxidantes y antiozonantes usados serán preferiblemente compuestos que no manchen ni migren.

Para proporcionar una estabilidad adicional frente a la radicación UV, se pueden usar también estabilizantes de luz de aminas impedidas (HALS), y absorbedores de radiación UV. Ejemplos adecuados 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 de Ciba Specialty Chemicals, y Chemisorb<sup>TM</sup> T944, disponibles de Cytex Plastics, Houston, TX, EE.UU. Se pueden incluir adicionalmente un ácido de Lewis con un compuesto de HALS para conseguir una calidad superficial superior, como se describe en la Patente de EE.UU. 6.051.681.

Para algunas composiciones, se pueden emplear procedimientos de mezclamientos adicionales para dispersar previamente los antioxidantes, antiozonantes, negro de carbono, absorbedores de UV, y/o estabilizantes de luz para formar una tanda patrón y posteriormente formar mezclas de polímeros a partir de la misma.

Agentes de reticulación adecuados (también denominados agentes de curado o vulcanizado) para su uso en esta memoria incluyen compuestos basados en azufre, basados en peróxidos o basados en compuestos fenólicos. En la técnica se encuentran ejemplos de los materiales anteriores, incluyendo las Patentes de EE.UU.: 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 y 5.248.729.

Cuando se 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 la temperatura requeridos para la vulcanización dinámica y para mejorar las propiedades del artículo reticulado resultante. En una realización, se usa un único acelerador o acelerador primario. El acelerador o los aceleradores primarios se pueden usar en cantidades totales comprendidas en el intervalo de 0,5 a 4, preferiblemente de 0,8 a 1,5, phr, basadas en el peso de la composición total. En otra realización, se podrían usar combinaciones de un acelerador primario y uno secundario, usándose el acelerador secundario en cantidades más pequeñas, tales como de 0,05 a 3 phr, para activar y mejorar las propiedades del artículo curado. Las combinaciones de aceleradores generalmente producen artículos que tienen propiedades que son algo mejores que las de los producidos mediante el uso de un único acelerador. Además, se pueden usar aceleradores de acción retardada que no se vean afectados por las temperaturas normales de tratamiento y que produzcan aún un curado satisfactorio a temperaturas de vulcanización comunes. Se podrían usar también retardadores de vulcanización. Tipos adecuados de aceleradores que se pueden usar en la presente invención son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiuram, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. Preferiblemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es preferiblemente un compuesto de guanidina, ditiocarbarnato o tiuram. Se pueden usar también ciertos agentes auxiliares de tratamiento y activadores de curado tales como ácido esteárico y ZnO. Cuando se usan agentes de curado basados en peróxidos, se pueden usar en combinación con los mismos coactivadores y coagentes. Coagentes adecuados incluyen triacrilato de trimetilopropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilopropano (TMPTMA), trialil-cianurato (TAC), trialil-isocianurato (TAIC), entre otros. Se conoce en la técnica el uso de agentes de reticulación y coagentes opcionales para la vulcanización dinámica parcial o completa, y se describen, por ejemplo, en la publicación, "Peroxide Vulcanization of Elastomers", Vol. 74, N° 3, Julio-Agosto 2001.

Cuando la composición que contiene copolímero de pseudo-bloques está al menos parcialmente reticulada, el grado de reticulación se pueden medir disolviendo la composición en un disolvente una duración específica y calculando el porcentaje de gel o caucho no extraíble. El porcentaje de gel normalmente aumenta al aumentar los niveles de

reticulación. Para los artículos curados según la invención, el porcentaje de contenido de gel está deseablemente comprendido en el intervalo de 5 a 100 por ciento.

5 Los copolímeros de pseudo-bloques de la invención así como sus mezclas tienen una capacidad de tratamiento mejorada en comparación con las composiciones de la técnica anterior, se cree que debido a una viscosidad de la masa fundida inferior. De este modo, la composición o mezcla demuestra tener una mejor apariencia superficial, especialmente cuando se conforma en un artículo moldeado o extruido. A su vez, las composiciones de la presente invención y sus mezclas tienen exclusivamente propiedades de resistencia en fusión mejoradas, con lo que se permite que los copolímeros de pseudo-bloques de la presente invención y sus mezclas, especialmente mezclas de TPO, se empleen de forma útil en forma de espuma y en aplicaciones de termoconformado en las que la resistencia en fusión es comúnmente inadecuada,

10 Las composiciones termoplásticas según la invención pueden contener también cargas orgánicas o inorgánicas u otros aditivos tales como almidón, talco, carbonato cálcico, fibras de vidrio, fibras polímeras (incluyendo nylon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras metálicas, copos o partículas, silicatos estratificados expandibles, fosfatos o carbonatos, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, bigotes de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluyendo nanotubos, wollastonita, grafito, zeolitas y materiales cerámicos, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o titanias. Se pueden emplear también agentes de acoplamiento basados en silano u otros compuestos, para una mejor unión de la carga.

15 Las composiciones termoplásticas de esta invención, incluyendo las mezclas anteriores, se pueden tratar mediante técnicas de moldeo convencionales tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoconformado, moldeo por derretimiento, sobremoldeo, moldeo por inserción, moldeo por soplado y otras técnicas. Se pueden producir películas, incluyendo películas de múltiples capas, mediante procesos de colado o termofijado, incluyendo tratamientos de películas por soplado.

#### Métodos de ensayo

20 En la anterior descripción de caracterización y los ejemplos que siguen, se emplean las siguientes técnicas analíticas.

#### Método CRYSTAF estándar

25 Se determinan la distribución de ramificaciones mediante fraccionamiento de análisis de cristalización (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 comercialmente disponible de PolymerChar, Valencia, España. Las muestras se disuelven en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/ml), durante 1 hora y se estabilizan a 95° C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo varían de 95 a 30°C a un ritmo de enfriamiento de 0,2 °C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de la solución de polímero. Se mide la concentración soluble acumulable a medida que el polímero cristaliza mientras se disminuye la temperatura. El derivado analítico del perfil acumulativo refleja la distribución de ramificaciones de cadenas cortas del polímero.

30 La temperatura y área del pico CRYSTAF se identifican por el módulo de análisis del pico incluido en el software CRYSTAF (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de encuentro del pico CRYSTAF identifica una temperatura de pico como un máximo en la dW/dT y el área entre las inflexiones positivas más grandes en cualquier lado del pico indentificados en la curva de la derivada.

#### Método estándar de DSC

35 Los resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial se determinan usando un equipo de DSC TAI modelo Q1000 equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un automuestreador. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se prensa para formar una película y se funde en la prensa a 175°C y luego se enfría con aire hasta temperatura ambiente (25°C). Se pesan exactamente 10 g de material en forma de un disco de 5-6 mm de diámetro y se coloca en una olla de papel de aluminio (ca 50 mg) que luego se cierra formando un rulo. Se investiga el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos para retirar cualquier historia térmica anterior. La muestra luego se enfría hasta -40°C a un ritmo de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra luego se calienta hasta 150°C a un ritmo de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

40 Se mide el pico de fusión de DSC como el máximo en un ritmo de flujo de calor (W/g) con respecto a la línea de base recta representada entre -30°C y el final de la fusión. El calor de fusión se mide como el área bajo la curva de fusión entre -30°C y el final de la fusión usando una línea de base recta.

#### Resistencia a la abrasión

45 Se mide la resistencia a la abrasión en placas moldeadas por compresión según la norma ISO 4649. Se registra el valor medio de 3 medidas. Se moldean por compresión placas de 6,4 mm usando una prensa caliente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). Los nódulos se colocan entre láminas de politetrafluoroetileno, calentadas a 190°C a 380

KPa durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos y luego a 2,6 MPa durante 3 minutos. Luego, la película se enfría en la prensa con agua corriente fría a 1,3 Mpa durante 1 minuto.

#### Método GPC

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

10 La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares estando los pesos moleculares comprendidos en el intervalo de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas "cocktail" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se compran en Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan en 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con suave agitación durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechas se utilizan primero y en el orden de disminución de componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico del patrón de poliestireno se transforman a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, *J.Polym.Sci. Polym. Let* 6, 621 (1968)  $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$ ).

15 Los cálculos de pesos moleculares equivalentes de polietileno se realizan usando un software Viscotek TriSEC Versión 3.0

#### Punto de compresión

25 Se mide el punto de compresión según la norma ASTM D 395. La muestra se prepara apilando discos redondos de 24,5 mm de diámetros de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm de espesor hasta que se alcanza un espesor total de 12,7 mm. Los discos se cortan para formar placas moldeadas por compresión de 12,7 cm x 12,7 cm con un prensa caliente en las siguientes condiciones: presión cero durante 3 min a 190°C, seguido de 86 MPA durante 2 minutos a 190°C, seguido de enfriamiento dentro de la prensa con agua corriente fría a 86 MPa.

#### Densidad

30 Las medidas de densidad se realizan según la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen dentro de una hora de prensado de muestras usando el método B de ASTM D792.

#### Módulos de flexión/secante

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

35 Propiedades ópticas, tracción, histéresis y desgarro

40 Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de espesor usando una prensa caliente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). Los nódulos se colocan entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190°C a 380 kPa durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, y luego a 2,6 MPa durante 3 minutos. La película se enfría luego en la prensa con agua corriente fría a 1,3 MPa durante 1 minuto. Las películas moldeadas por compresión se usan para medidas ópticas, comportamiento frente a la tracción, recuperación y relajación de esfuerzos.

La transparencia se mide usando BYK Gardner Haze-gard como se especifica por la norma ASTM D 1746. Se mide el brillo a 45° usando un Gardner BYK Glossmeter Microgloss 45° como se especifica por la norma ASTM D-2457.

La turbidez interna se mide usando BYK Gardner Haze-gard basado en la norma ASTM D 1003.

Procedimiento A. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para retirar los rasguños.

45 Se mide el comportamiento estrés-tensión en tensión uniaxial usando especímenes de microtracción de ASTM D 1708. Las muestras se estiran con un Instron a  $500\% \text{ min}^{-1}$  a 21°C. Se registra la resistencia a la tracción y el alargamiento en la rotura de una media de 5 especímenes.

50 Se determinan la histéresis a 100% y 300% a partir de cargas cíclicas a tensiones de 100% y 300% según la norma ASTM D 1708 con un instrumento Instron<sup>TM</sup>. La muestra se carga y se descarga a  $267\% \text{ min}^{-1}$  durante 3 ciclos a 21°C. Se realizan experimentos cíclicos a 300% y 80°C usando una cámara ambiental. En el experimento a 80°C, se deja que la muestra alcance el equilibrio durante 45 minutos a la temperatura de ensayo antes de realizar el ensayo. En el experimento cíclico de tensión a 300% a 21°C, se registra el estrés retroactivo a 150% de tensión del primer

ciclo de descarga. Se calcula el porcentaje de recuperación para todos los experimentos a partir del primer ciclo de descarga usando la tensión a la que la carga vuelve a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

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

- 5 en la que  $\varepsilon_f$  es la tensión tomada para la carga cíclica y  $\varepsilon_g$  es la tensión a la que la carga vuelve a la línea de base durante el 1<sup>a</sup> ciclo de descarga.

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

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

en la que  $L_0$  es la carga a una tensión de 50% a un tiempo 0 y  $L_{12}$  es la carga a una tensión del 50 por ciento después de 12 horas.

- 15 Se realizan experimentos de desgarro con muescas de tracción sobre muestras que tenían una densidad de 0,88 g/cm<sup>3</sup> o inferior usando un instrumento Instron<sup>TM</sup>. 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 del espécimen. La muestra se alarga a 508 mm min<sup>-1</sup> a 21°C hasta que se rompe. Se calcula la energía del desgarro como el área bajo la curva de estrés-alargamiento hasta la tensión a la carga máxima. Se registran un valor medio de al menos 3 especímenes.

## 20 TMA

Se realiza un Análisis Mecánico Térmico en discos moldeados por compresión de 30 min de diámetro x 3,3 mm de espesor, conformados a 180°C y una presión de moldeo de 10 MPa durante 5 minutos y luego se enfrían con aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible de Perkin-Elmer. En el ensayo, se aplica una sonda con una punta de 1,5 mm de radio (P/N N-519-0416) a la superficie del disco de muestra con una fuerza de 1N. Se eleva la temperatura a 5°C/min desde 25°C. Se mide la distancia de penetración de la sonda como una función de la temperatura. El experimento finaliza cuando la sonda ha penetrado 1 mm en el interior de la muestra.

- 25

## DMA

Se mide el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) en discos moldeados por compresión conformados en una prensa caliente a 180°C a una presión de 10 MPa durante 5 minutos y luego se enfrían con agua en la prensa a 90°C/min. El ensayo se realiza usando un reómetro de tensión controlada ARES (instrumentos TA), equipado con elementos fijos de ménsula dobles para el ensayo de torsión.

- 30

Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32x12 mm. La muestra se sujeta con abrazaderas en ambos extremos entre los elementos fijos separados 10 mm (separación de rendija  $\Delta L$ ) y se somete a sucesivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). En cada temperatura se mide el módulo de torsión  $G'$  a una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de la tensión entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el torque es suficiente y que la medida permanece en el régimen lineal.

- 35

Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo auto-tensión) para evitar la distensión en la muestra cuando se produce la expansión térmica. Como consecuencia, aumenta la separación de rendija  $\Delta L$  con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo se detiene a la temperatura máxima o cuando la separación entre los elementos fijos alcanza los 65 mm.

- 40

Comportamiento frente al empaquetamiento de nódulos.

Se cargan nódulos (150g) en un cilindro hueco de 5 cm de diámetro que está hecho de dos mitades mantenidas juntas por una abrazadera de manguera. Se aplica una carga de 1,25 kg a los nódulos en el cilindro a 45°C durante 3 días. Después de 3 días, los nódulos se reúnen holgadamente formando un tapón cilíndrico. El tapón se retira del molde y se mide la fuerza de empaquetamiento de los nódulos cargando el cilindro de nódulos moldeados por compresión usando un instrumento Instron<sup>TM</sup> para medir la fuerza de compresión necesaria para romper el cilindro en nódulos.

- 45

Propiedades de fusión

Se miden el caudal de la masa fundida (Melt Flow Rate, MFR) y el índice de fusión, o I<sub>2</sub>, según la norma ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg.

ATREF

- 5 Se realiza un análisis de fraccionamiento analítico por elución con elevación de temperatura (ATREF) según el método descrito en la Patente de EE.UU. 4.798.081. La composición que se va a analizar se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (cartucho de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20°C a un ritmo de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojo. Luego se genera la curva de cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado desde la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 120°C a un ritmo de 1,5°C/min.

Realizaciones específicas

- 15 Las siguientes realizaciones específicas de la invención y sus combinaciones son especialmente deseables y se enumeran en esta memoria para proporcionar una descripción detallada para las reivindicaciones adjuntas.

1. Un procedimiento continuo para la polimerización de uno o más monómeros polimerizables por adición, preferiblemente dos o más monómeros polimerizables por adición, especialmente etileno y al menos un comonómero copolimerizable, propileno y al menos un comonómero copolimerizable, o 4-metil-1-penteno y al menos un comonómero copolimerizable, para formar un copolímero que comprende múltiples regiones o segmentos de composición de polímero o propiedades diferenciadas, especialmente regiones que comprenden diferentes índices de incorporación de comonómeros, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un monómero polimerizable por adición o una mezcla de monómeros bajo condiciones de polimerización por adición, con una composición que comprende un catalizador de polimerización de olefinas sencillo, un cocatalizador y un agente de desplazamiento de cadenas, estando dicho procedimiento caracterizador por la formación de al menos alguna de las cadenas de polímero en crecimiento bajo condiciones de procedimiento diferenciadas, de manera que dos o más bloques o segmentos formados dentro de al menos algo del polímero resultante son química o físicamente distinguibles.

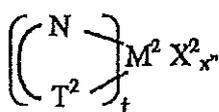
2. Un procedimiento según la realización 1, en el que el catalizador comprende un complejo metálico que se corresponde con la fórmula:



30 en la que

- R<sup>11</sup> se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo, y sus derivados inertemente sustituidos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o uno de sus derivados divalentes; T<sup>1</sup> es un grupo puente divalente de 1 a 41 átomos diferentes al hidrógeno, preferiblemente de 1 a 20 átomos diferentes al hidrógeno, preferiblemente de 1 a 20 átomos diferentes al hidrógeno, y lo más preferido un grupo silano o metileno sustituido con hidrocarbilo de C<sub>1-20</sub>; y R<sup>12</sup> es un grupo heteroarilo de C<sub>5-20</sub> que contiene una funcionalidad de una base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o uno de sus derivados divalentes; M<sup>1</sup> es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio; X<sup>1</sup> es un grupo ligando aniónico, neutro, o dianiónico; x' es un número de 0 a 5 que indica el número de dichos grupos X<sup>1</sup>; y los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donadoras de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas respectivamente.

3. Un procedimiento según la realización 1, en el que el catalizador comprende un complejo metálico que se corresponde con la fórmula:



en la que

$M^2$  es un metal de los Grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos;  $T^2$  es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;  $X^2$  es un halógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo; t es uno o dos; x" es un número seleccionado para proporcionar equilibrio de cargas; y  $T^2$  y N están unidos mediante un ligando puente.

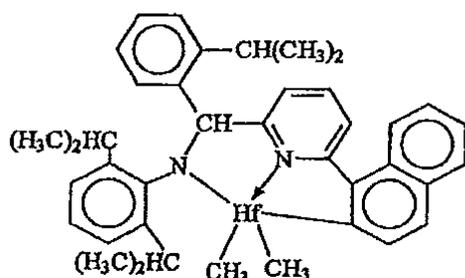
5 El experto en la técnica apreciará que la invención descrita en esta memoria se puede poner en práctica en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito específicamente.

### Ejemplos

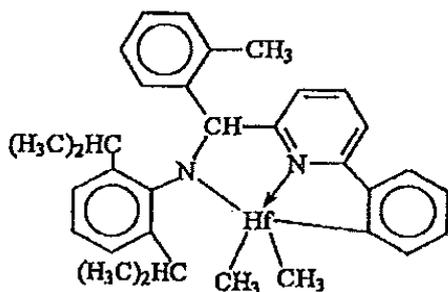
10 Los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustración adicional de la invención y no se pretende que sean limitantes. El término "durante toda la noche", cuando se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16 a 18 horas, el término "temperatura ambiente", se refiere a una temperatura de 20-25°C, y el término "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida comercialmente de compuestos hidrocarbonados alifáticos de  $C_{6-9}$  disponible bajo la denominación comercial Isopar E©, de Exxon Mobil Chemicals Inc. En el caso de que el nombre de un compuesto de esta memoria no concuerde con su representación estructural, la representación estructural predominará. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de prueba se realizaron en una atmósfera en seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados eran de calidad HPLC y se secaron antes de su uso.

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

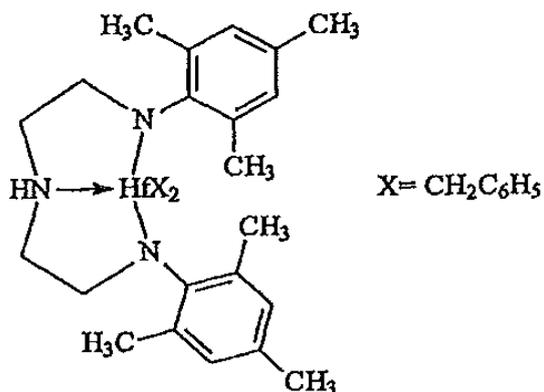
El catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio-dimetilo, preparado según los contenidos de los documentos WO 03/40195 y WO 04/24740.



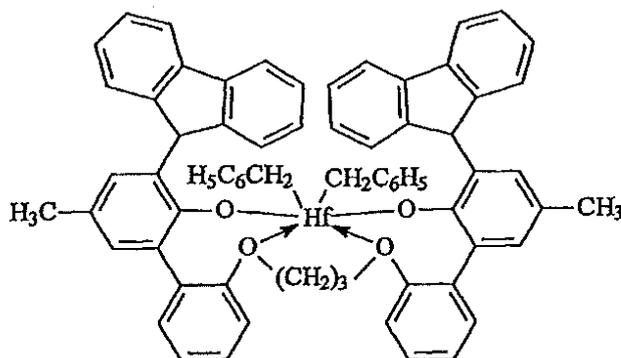
20 El catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)hafnio-dimetilo, preparado según los contenidos de los documentos WO 03/40195 y WO 04/24740.



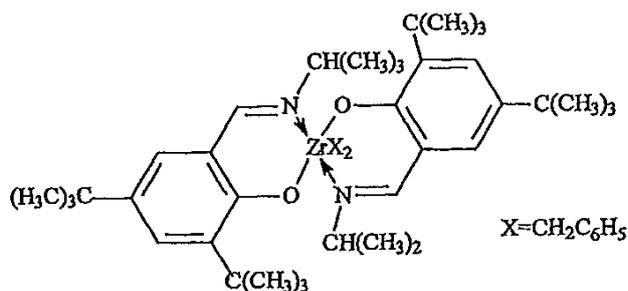
El catalizador (A3) es bis[N,N'"-(2,4,6-tri(1-metilfenil)amido)etilendiamino]hafnio-dibencilo,



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



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



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

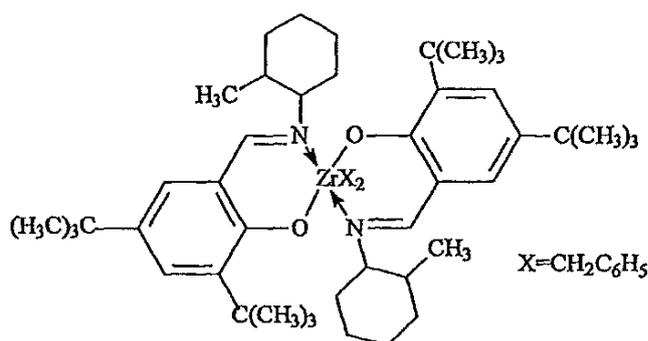
a) Preparación de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina

10 Se añade a 10 ml de isopropilamina 3,5-di-t-butilsalicilaldehído (3,00 g). La solución se vuelve rápidamente amarillo brillante. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, se retiran los compuestos volátiles en vacío para producir un sólido cristalino amarillo brillante (rendimiento de 97 por ciento).

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

15 Se añade lentamente una solución de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mol) en 5 ml de tolueno a una solución de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (500 mg, 1,1 mmol) en 50 ml de tolueno. La solución amarilla oscura resultante se agitó durante 30 min. El disolvente se retiró bajo presión reducida para producir el producto deseado como un sólido marrón rojizo.

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



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

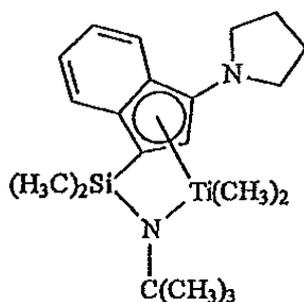
a) Preparación de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)iminia

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

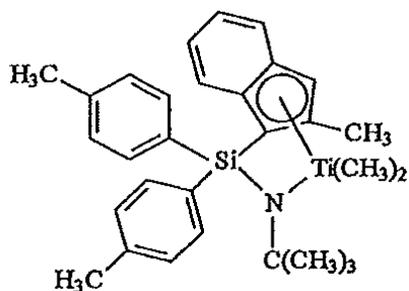
b) Preparación de bis(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)iminio)zirconio-bencilo

- 10 Se añade lentamente una solución de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)iminia (7,63 g, 23,2 mmoles) en 200 ml de tolueno, a una solución de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 ml de tolueno. La solución amarilla oscura resultante se agita durante 1 hora a  $25^{\circ}\text{C}$ . La solución se diluye además con 680 ml de tolueno para dar una solución que tiene una concentración de 0,00783 M.

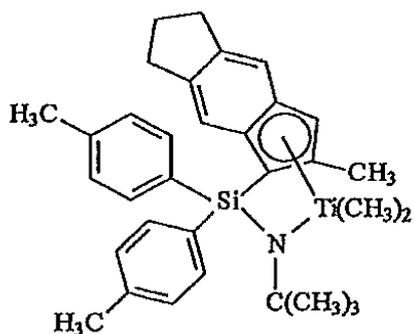
- 15 El catalizador (A7) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitanio-dimetilo preparado sustancialmente según las técnicas de la Patente de EE.UU. 6.268.444;



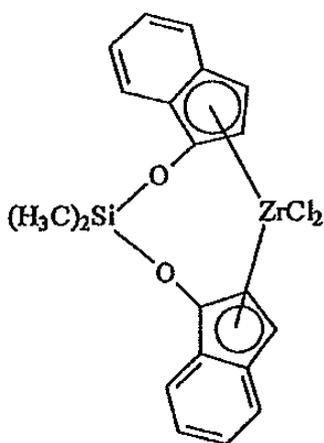
El catalizador (A8) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitanio-dimetilo preparado sustancialmente según los contenidos del documento US-A-2003/004286.



- 20 El catalizador (A9) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a- $\eta$ -s-indacen-1-il)silanotitanio-dimetilo preparado sustancialmente según los contenidos del documento US-A-2003/004286:



El catalizador (A10) es dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)zirconio disponible de Sigma-Aldrich.



5 El cocatalizador 1 es una mezcla de sales de metildi(alquilo de C<sub>14-18</sub>)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato (de ahora en adelante borato de armenio), preparado mediante la reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armmen™ 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 EE.UU. 5.919.983, Ej. 2.

El cocatalizador 2 es una sal de (alquilo de C<sub>14-18</sub>)dimetilamonio mixta de bis(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazoluro, preparado según la Patente de EE.UU. 6.395.671, Ej 16.

10 Agentes de desplazamiento. Los agentes de desplazamiento empleados incluyen dietilzinc (DEZ, SAI), di(i-butil)zinc (SA2), di(n-hexil)zinc (SA3), trietilaluminio (TEA, SA4), trioctilaluminio (SA5), trimetilgalio (SA6), bis(t-butildimetilsiloxi)i-butilaluminio (SA7), bis(di(trimetilsilil)amido)isobutilaluminio (SA8), di(2-pirridilmetoxi)n-octilaluminio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilaluminio (SA10), bis(di(n-pentil)amido)isobutilaluminio (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenoxi)n-octilaluminio (SA12), di(1-naftil)etilamido)n-octilaluminio (SA13), bis(t-butildimetilsiloxi)etilaluminio (SA14),  
 15 bis(di(trimetilsilil)amido)etil-aluminio (SA15), bis(2,3,6,7-dibenzoazaciclohexan-1-il)etilaluminio (SA16), bis(2,3,6,7-dibenzoazaciclohexan-1-il)n-octilaluminio (SA17), bis(dimetil(t-butil)siloxil)n-octil-aluminio (SA18), etil(2,6-difenilfenoxi)zinc (SA19) y etil(t-butoxi)zinc (SA20).

#### Condiciones de polimerización paralela de alto rendimiento generales

20 Las polimerizaciones se realizan usando un reactor de polimerización paralelos de alto rendimientos (PPR) disponible de Symyx technologies, Inc. y que opera sustancialmente según las Patentes de EE.UU. 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 y 6.316.663. Las copolimerizaciones de etileno se realizan a 130°C y 550 kPa con etileno a demanda usando 1,2 equivalentes de cocatalizador 2 basados en el catalizador total usado. Se realizan una serie de polimerizaciones en un reactor de presión paralelo (PPR) compuesto de 48 celdas de reactor individuales en una disposición 6 x 8 que se fijan con un tubo de vidrio previamente pesado. El volumen de trabajo  
 25 en cada celda del reactor es de 6000 µl. La temperatura y presión de cada celda se controla con agitación proporcionada por palas de agitación individuales. El gas monómero y el gas de enfriamiento (aire) se introducen con una sonda directamente en la unidad PPR y se controlan mediante válvulas automáticas. Se añaden robóticamente los reactivos líquidos a cada celda del reactor mediante jeringuillas y el disolvente del depósito son alcanos mixtos. El orden de adición es disolvente de alcanos mixtos (4 ml), comonómero de etileno y 1-octeno, (143  
 30 mg), 0,419 µmol de cocatalizador, agente de desplazamiento en las cantidades indicadas, y finalmente, 0,3495 µmoles de catalizador A3. Después del enfriamiento, los reactores se enfrían y los tubos de vidrio se descargan. Los tubos se transfieren a una unidad de centrifugado/secado en vacío, y se secan durante 12 horas a 60°C. Los tubos

que contienen el polímero seco se pesan y la diferencia entre este peso y el peso tara da el rendimiento neto del polímero. Los resultados están contenidos en la Tabla 1.

Método 1 de selección de catalizador/agente de desplazamiento.

5 Se realizan series de polimerizaciones de etileno/1-octeno usando conversiones de monómeros diferentes y uno de los dos agentes de desplazamiento de cadenas potenciales, t-butildimetilsiloxidi(isopropil)aluminio (TSA, Ciclos A-F) y dietilzinc (DEZ, Ciclos 1-6) usando la técnica de polimerización de alto rendimiento anterior. Los polímeros resultantes se miden para determinar su peso molecular (Mw y Mn) usando GPC. Se calcula el índice de Polidispersidad (PDI=Mw/Mn) para cada polímero. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Ciclo | conversión (%) | Rendimiento | Mw (g/mol) | Mn (g/mol) | Mw/Mn |
|-------|----------------|-------------|------------|------------|-------|
| A     | 25             | 0,052       | 495,202    | 159,079    | 3,11  |
| B     | 51             | 0,086       | 455,178    | 103,781    | 4,39  |
| C     | 75             | 0,102       | 490,448    | 210,174    | 2,33  |
| D     | 100            | 0,131       | 510,722    | 260,894    | 1,96  |
| 15 E  | 150            | 0,194       | 871,458    | 194,801    | 4,47  |
| F     | 184            | 0,235       | 605,453    | 137,957    | 4,39  |
| 1     | 26             | 0,0589      | 8,908      | 6,477      | 1,38  |
| 2     | 52             | 0,0852      | 2,393      | 9,592      | 1,29  |
| 3     | 77             | 0,1173      | 16,570     | 13,176     | 1,26  |
| 20 4  | 101            | 0,1416      | 21,387     | 17,397     | 1,23  |
| 5     | 151            | 0,1923      | 29,187     | 23,715     | 1,23  |
| 6     | 200            | 0,2752      | 41,043     | 32,203     | 1,27  |

25 Se puede observar que los polímeros producidos en los ciclos 1 a 6 tiene una polidispersidad relativamente estrecha (Mw/Mn) comparada con los polímeros de las series A-F. Esto indica que el DEZ es un agente de desplazamiento de cadenas efectivo en las condiciones de la polimerización, mientras que el TSA no lo es. Los polímeros preparados en un reactor, especialmente un reactor de tipo flujo tapón, de semitandas, de circuito cerrado, de manera que se exponga un centro activo del catalizador a al menos dos conjuntos diferentes de condiciones de reacción, especialmente condiciones que abarcan diferencias en la relación de monómero/comonómero, generarían, por lo tanto, productos polímeros que tienen múltiples bloques o segmentos (copolímeros de pseudo-bloques), Estos polímeros se esperaría que tuviesen propiedades parecidas a las de los copolímeros de bloques puros y distinguibles de las de los copolímeros aleatorios de similar contenido de comonómero en bruto.

Método 2 de selección de catalizador/agente de desplazamiento

35 Las condiciones de polimerización de alto rendimiento previamente descritas se repiten sustancialmente usando diversos catalizadores, el cocatalizador 1, y agentes de desplazamiento potenciales. La presión de etileno se aumenta a 1,4MPa. Se realizan sobre 500 reacciones. Los copolímeros de etileno/1-octeno resultantes se ensayan para determinar el Mn y el PDI y el ritmo de producción de polímero en comparación con los ritmos obtenidos a partir de un control que utiliza MMAO en lugar del agente de desplazamiento. Las mejores composiciones luego se seleccionan basándose en una combinación de la mayor reducción de peso molecular (Mn), la mayor reducción de PDI, y la menor reducción (o aumento real) en la velocidad de polimerización. En la Tabla 2 se presentan las combinaciones seleccionadas que muestran los mejores resultados (clasificados por reducción de Mn).

Tabla 2

| Ciclo | Catalizador | Agente de desplazamiento | Mn relativo | PDI relativo | Velocidad relativa |
|-------|-------------|--------------------------|-------------|--------------|--------------------|
| i     | A1          | SA7                      | 0,07        | 0,88         | 1,33               |

|       |    |      |      |      |      |
|-------|----|------|------|------|------|
| ii    | "  | SA5  | 0,18 | 0,85 | 0,57 |
| iii   | "  | SA15 | 0,19 | 0,93 | 6,29 |
| iv    | A2 | SA19 | 0,27 | 0,73 | 0,18 |
| v     | A3 | SA2  | 0,29 | 0,80 | 9,74 |
| vi    | "  | SA8  | 0,38 | 1,01 | 1,15 |
| vii   | "  | SA7  | 0,60 | 1,06 | 1,38 |
| viii  | "  | SA11 | 0,65 | 1,04 | 1,43 |
| ix    | "  | SA3  | 0,65 | 0,86 | 4,61 |
| x     | "  | SA17 | 0,66 | 0,95 | 6,36 |
| xi    | "  | SA20 | 0,68 | 0,82 | 4,37 |
| xii   | A4 | SA9  | 0,52 | 1,12 | 2,32 |
| xiii  | "  | SA7  | 0,53 | 1,07 | 0,91 |
| xiv   | "  | SA11 | 0,59 | 1,11 | 2,47 |
| xv    | "  | SA14 | 0,69 | 1,07 | 2,12 |
| xvi   | "  | SA18 | 0,69 | 1,10 | 3,16 |
| xvii  | "  | SA12 | 0,70 | 1,07 | 0,97 |
| xviii | "  | SA5  | 0,93 | 0,95 | 0,81 |
| xix   | A5 | SA2  | 0,29 | 0,92 | 0,71 |
| xx    | "  | SA13 | 0,59 | 0,97 | 0,93 |
| xxi   | "  | SA3  | 0,63 | 0,95 | 0,93 |
| xxii  | "  | SA5  | 0,79 | 1,10 | 1,19 |
| xxiii | A6 | SA13 | 0,83 | 0,92 | 0,67 |
| xxiv  | A7 | SA6  | 0,63 | 0,96 | 0,66 |
| xv    | "  | SA7  | 0,74 | 1,15 | 0,96 |
| xvi   | D1 | SA14 | 0,54 | 1,10 | 1,14 |
| xvii  | "  | SA10 | 0,59 | 1,10 | 0,77 |
| xviii | "  | SA5  | 0,74 | 1,01 | 0,72 |
| xix   | "  | SA16 | 0,82 | 1,05 | 2,62 |

5 Haciendo referencia a la Tabla 2, se pueden seleccionar combinaciones adecuadas de catalizador y agente de desplazamiento. Se va a resaltar que se pueden seleccionar en diferentes realizaciones, combinaciones preferidas de catalizador/agente de desplazamiento en base a un objetivo deseado, tal como una reducción máxima en Mn o una mejora en el ritmo de producción asociado a una reducción de Mn más modesta. Adicionalmente, los anteriores resultados se basan en un reactor en tandas, mientras que en la práctica, se puede considerar también, si se desea, efecto de usar condiciones de polimerización continuas en la selección de la combinación final de los catalizadores y el agente o los agentes de desplazamiento.

#### Reacciones de polimerización en solución continua

10 Se preparan muestras de polímeros según la invención y ejemplos de polímeros comparativos en un reactor de circuito cerrado de solución usando un disolvente de alcanos mixtos. Se disuelven en el disolvente propileno etileno,

hidrógeno, empaquetamiento de catalizador y polímero, durante el procedimiento de polimerización. Después de la polimerización, el sistema catalizador se desactiva con agua. El polímero resultante se separa del disolvente mediante extracción o desvolatilización, del disolvente. La mezcla de disolvente/propileno recuperada se condensa, se purifica, y recicla al reactor, que opera sustancialmente según los contenidos de las Patentes de EE.UU. 6.355.741, 5.977.251 ó 5.684.097.

Haciendo referencia a la Figura 2, el reactor 30, comprende un circuito cerrado de conductos a alta presión tales como un conducto de acero al carbono de esquema 80 de 7,5 cm de diámetro, equipado con una bomba de circulación 32, que circula el contenido del reactor (disolvente, monómeros, catalizador y polímero) a través del conducto, y los intercambiadores de calor asociados 34a y 34b, caudalímetro, 36, y elementos de mezclamiento estáticos, 38a, 38b y 38c. En comunicación operativa con el reactor están las entradas 52, para la inyección de monómero o monómeros y opcionalmente hidrógeno, 54, para la inyección de catalizador, 56, para la inyección de cocatalizador y opcionalmente agente de transferencia de cadenas, y 58, para la inyección de monómero o monómeros, disolvente del proceso reciclado (que comprende monómero o comonómero sin reaccionar) y opcionalmente hidrógeno. La salida del reactor, 50, sirve como un puerto para la retirada de los contenidos del reactor y está en comunicación operativa con una zona de recuperación del polímero (no mostrada). Después de salida del reactor, el polímero se separa del disolvente de proceso y de los monómeros sin reaccionar en la zona de recuperación. El disolvente de proceso recuperado y el monómero sin reaccionar se vuelven a inyectar en el reactor en las entradas 52 ó 58, u opcionalmente en cantidades variables en ambas para proporcionar relaciones de monómero reciclado en las dos entradas de 1:99 a 99:1.

Durante la operación, se varían las concentraciones de etileno y propileno en diferentes secciones del reactor para crear concentraciones heterogéneas o gradientes de monómero y comonómero dentro del reactor. Este gradiente se establece mediante ajustes de velocidad de bombeo, repartos de alimentación al reactor, cambios de puntos de inyección de monómero y comonómero, y conversiones de monómeros. Por ejemplo, se añade etileno en un punto de inyección separado del punto de adición de comonómero de recién aportación, para crear regiones separadas de concentraciones diferentes de los dos monómeros. La cantidad de disolvente de proceso reciclado inyectada con el etileno se puede minimizar también con el fin de maximizar la relación molar de monómero/comonómero cerca del punto de inyección del reactor. En ciertos experimentos, se emplean también velocidades de bombeo reducidas para disminuir el mezclamiento del reactor y maximizar la heterogeneidad del etileno dentro del reactor de circuito cerrado.

Para los ejemplos comparativos, no se emplea agente de desplazamiento de cadenas en combinación con un reactor pobremente mezclado para crear mezclas de polímeros que tienen contenidos de cristalinidad más altos y más bajos. Para los ejemplos según la invención, se añade un agente de desplazamiento de cadenas. El agente de desplazamiento de cadenas crea una fracción de moléculas de polímero que contienen segmentos de polímero hecho en regiones tanto ricas en etileno como pobres en etileno del reactor. En una realización de la invención, el agente de desplazamiento de cadenas se inyecta cerca del punto de concentración de etileno más baja, con lo que se da lugar a la generación de una concentración más alta de polímero en la que los extremos de las cadenas comprenden un polímero de mayor cristalinidad (bajo contenido de etileno). Los resultados se proporcionan en las Tablas 3, 4 y 5.

#### Ejemplo 1-6, Ejemplos Comparativos A-B

Los Ejemplos 1-6 y los ejemplos comparativos A y B se realizan con los siguientes reactivos y condiciones: catalizador A1, cocatalizador 1, agente de desplazamiento de cadenas, SA1 (DEZ), temperatura de polimerización, 105°C, presión del reactor, 3,7 MPa, flujo total de disolvente 455 kg/h, conversión de propileno, 64 por ciento, densidad de la solución 656 kg/m<sup>3</sup>, porcentaje de sólidos en el reactor, 19 por ciento. Los detalles del procedimiento adicional son como sigue:

Comparativo A. El reactor se configura con todo el etileno que entra en el reactor en un punto. No se emplean agente de desplazamiento de cadenas. Se prepara un copolímero de propileno/etileno con un contenido de etileno de 8 por ciento que tiene un caudal de masa fundida de aproximadamente 8 dg/min.

Ejemplo 1. Se introduce un agente de desplazamiento de cadenas en el reactor mientras se mantiene el reactor a una log(viscosidad) constante la misma que para la resina 8MFR producida en el Comparativo A y con adición discontinua de hidrógeno. La resina resultante, en la hidrólisis de la corriente de alimentación, presenta un MFR de aproximadamente 14. La discrepancia entre la viscosidad o peso molecular medido en el reactor y el peso molecular del producto definitivo indica la presencia de alguna fracción de especies (polímero)<sub>2</sub>Zn en el reactor, con lo que se indica que se está produciendo desplazamiento de cadenas en el reactor.

Ejemplo 2. Se alteran las condiciones de reacción del Ejemplo 1 reduciendo el flujo de agente de desplazamiento de cadenas hasta que se obtiene un producto que tiene un caudal de masa fundida de 8 dg/min.

Ejemplo 3. Se alteran las condiciones de reacción del Ejemplo 2 reduciendo la velocidad de bombeo para maximizar el gradiente de etileno en el reactor mientras se asegura todavía que el contenido del reactor permanezca soluble en

el diluyente. Los otros flujos se mantienen como en el ejemplo 2. El polímero resultante tiene un MFR medido de aproximadamente 5.

5 Ejemplo 4. Se alteran las condiciones de reacción del Ejemplo 3 aumentando el flujo de agente de desplazamiento de cadenas hasta que se obtiene nuevamente un producto que tiene un caudal de masa fundida medido de aproximadamente 8.

Ejemplo 5. Se alteran las condiciones de reacción del ejemplo 4 aumentando el flujo de etileno para producir un polímero objeto que comprende aproximadamente un 15 por ciento de etileno polimerizado. El flujo de agente de desplazamiento de cadenas se mantiene al mismo nivel pero el flujo de hidrógeno al reactor se aumenta para mantener un producto que tiene aproximadamente 8 MFR.

10 Ejemplo 6. Se alteran las condiciones de reacción del Ejemplo 5 aumentando el flujo de etileno con lo que se produce un producto que tiene un contenido de etileno de aproximadamente un 20 por ciento.

Comparativo B. Se alteran las condiciones de reacción del ejemplo 6 deteniendo el flujo de agente de desplazamiento de cadenas y aumentando el flujo de hidrógeno con el fin de producir un copolímero que tiene un MFR de aproximadamente 8 dg/min, mientras se mantiene un contenido de etileno de 20 por ciento.

Tabla 3 Condiciones del procedimiento

| Ej. | Alimentación de polipropileno de recién aportación (pph) | Alimentación de etileno de recién aportación (pph) | Alimentación de polipropileno total (pph) | Alimentación de reparto (parte superior/fondo) | Flujo de H <sub>2</sub> de recién aportación (pph) | Log de viscosidad (logCp) | Concentración de catalizador (ppm Hf) | Flujo de catalizador (pph) | Conc. de cocat. (ppm) | Flujo de Cocat. (pph) | Conc. de SA (ppm Zn) | Flujo de SA (pph) | Relación de reciclado |
|-----|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|
| A*  | 201                                                      | 16,59                                              | 285                                       | 85/25                                          | 2061                                               | 2,79                      | 521                                   | 1,40                       | 8598                  | 0,63                  | 0                    | 0                 | 9,90                  |
| 1   | "                                                        | 17,47                                              | 286                                       | "                                              | 0                                                  | 2,82                      | "                                     | 2,49                       | "                     | 1,11                  | 5500                 | 2,00              | 9,75                  |
| 2   | "                                                        | 17,50                                              | 283                                       | "                                              | "                                                  | 3,02                      | "                                     | 2,52                       | "                     | 1,13                  | "                    | 1,77              | 9,80                  |
| 3   | "                                                        | 17,49                                              | 284                                       | "                                              | "                                                  | 3,27                      | "                                     | 2,24                       | "                     | 1,00                  | "                    | 1,57              | 7,80                  |
| 4   | "                                                        | "                                                  | 283                                       | "                                              | "                                                  | 3,02                      | 490                                   | 2,34                       | "                     | 0,98                  | 5000                 | 1,92              | "                     |
| 5   | 178                                                      | 30,18                                              | 260                                       | 72/28                                          | 1002                                               | 3,01                      | "                                     | 1,61                       | 8598                  | 0,68                  | "                    | 1,33              | 7,70                  |
| 6   | 162                                                      | 40,29                                              | 244                                       | 62/38                                          | 2212                                               | 2,90                      | "                                     | 1,32                       | 7659                  | 0,62                  | "                    | 1,09              | "                     |
| B*  | "                                                        | 40,21                                              | 240                                       | "                                              | 4458                                               | 2,85                      | "                                     | 0,94                       | "                     | 0,45                  | 0                    | 0                 | 7,60                  |

Reparto en la alimentación (parte superior/fondo), se refiere al porcentaje de propileno inyectado en forma de mezcla de disolvente/propileno reciclada (número de fondo)

Tabla 4 propiedades físicas del polímero

| Ej. | Contenido de etileno (porcentaje) | Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | MFR (dg/min) | Tc (°C) | Tm (°C) | AH (J/g) | Cris. (%) | Mw (x10 <sup>3</sup> ) | Mw/Mn | Módulo de Flex (MPa) | Módulo secante 2% (MPa) | Carga en la Rotura (porcen taje) | Elongación en la rotura (porcentaje ) | Recupe ración de 300% en 1 ciclo a 23°C (porcen taje) | Punto de compresión a 23°C (porcen taje) | Resistenci a al empaqueta miento (KPa) |
|-----|-----------------------------------|-------------------------------|--------------|---------|---------|----------|-----------|------------------------|-------|----------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| A*  | 8                                 | 0,8792                        | 9,5          | 68      | 121     | 55       | 33        | 209                    | 2,4   | 175                  | 152                     | 30                               | 830                                   | -                                                     | -                                        | -                                      |
| 1   | "                                 | 0,8791                        | 14,9         | 62      | 120     | 54       | 33        | 179                    | 2,5   | 178                  | 155                     | 28                               | 850                                   | -                                                     | -                                        | -                                      |
| 2   | "                                 | 0,8795                        | 9,3          | 61      | 118     | 53       | 32        | 201                    | 2,5   | 166                  | 141                     | 24                               | 721                                   | -                                                     | -                                        | -                                      |
| 3   | "                                 | 0,9793                        | 5,5          | 67      | 127     | 54       | 33        | 227                    | 2,4   | 179                  | 155                     | 27                               | 802                                   | -                                                     | -                                        | -                                      |
| 4   | "                                 | 0,8806                        | 9,0          | 67      | 130     | 55       | 33        | 202                    | 2,5   | 189                  | 158                     | 27                               | 842                                   | -                                                     | -                                        | -                                      |
| 5   | 15                                | 0,8692                        | 7,9          | 47      | 110     | 32       | 20        | 193                    | 2,5   | 41                   | 30                      | 17                               | 1069                                  | 67                                                    | 34                                       | 0                                      |
| 6   | 20                                | 0,8625                        | 8,8          | 28      | 93      | 20       | 12        | 175                    | 2,4   | 19                   | 11                      | 7                                | 1,187                                 | 70                                                    | 41                                       | 3                                      |
| B*  | 20                                | 0,8623                        | 9,4          | 22      | 95      | 20       | 12        | 190                    | 1,9   | 29                   | 15                      | 5                                | 900                                   | 56                                                    | 60                                       | 6                                      |

Tabla 5 Propiedades ópticas del polímero

| Ej. | Transparencia (%) | Brillo a 45° (%) | Turbidez interna (%) | Transparencia | Brillo | turbidez |
|-----|-------------------|------------------|----------------------|---------------|--------|----------|
| A*  | 75                | 57               | 23                   | 0,5167        | 0,3911 | 1,2      |
| 1   | 75                | 63               | 12                   | 0,3742        | 0,1414 | 0,1923   |
| 2   | 75                | 62               | 12                   | 0,6148        | 0,3209 | 0,2588   |
| 3   | 75                | 63               | 12                   | 0,7266        | 0,1516 | 0,2345   |
| 4   | 75                | 60               | 15                   | 0,5495        | 0,3033 | 0,2588   |
| 5   | 76                | 61               | 15                   | 0,2915        | 0,4615 | 0,614    |
| 6   | 80                | 63               | 12                   | 0,3781        | 1,215  | 0,2168   |
| B*  | 68                | 54               | 33                   | 0,3701        | 0,9899 | 0,3781   |

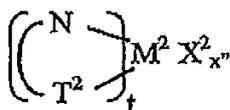
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para la polimerización de uno o más monómeros polimerizables por adición para formar un copolímero que comprende múltiples regiones o segmentos que tienen composiciones o propiedades de polímero distinguibles, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un monómero polimerizable por adición o una mezcla de monómeros bajo condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende un catalizador de polimerización de olefinas sencillo, un cocatalizador y un agente de desplazamiento de cadenas, estando dicho procedimiento caracterizado por la formación de al menos algunas de las cadenas de polímero en crecimiento bajo condiciones de procedimiento diferenciadas de manera que dos o más bloques o segmentos formados dentro de al menos algo del polímero resultante, son química o físicamente distinguibles.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, realizado en un reactor de circuito cerrado.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador comprende un complejo metálico que se corresponde con la fórmula:



en la que:

- $R^{11}$  se selecciona de un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo o uno de sus derivados inertemente sustituidos que contienen de 1 a 30 átomos, sin contar el hidrógeno o uno de sus derivados divalentes;
- $T^1$  es un grupo puente divalente de 1 a 41 átomos diferentes al hidrógeno, preferiblemente de 1 a 20 átomos diferentes al hidrógeno, y lo más preferido un grupo metileno o silano sustituido con mono o dihidrocarbilo de  $C_{1-20}$ ; y
- $R^{12}$  es un grupo heteroarilo de  $C_{5-20}$  que contiene una funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o uno de sus derivados divalentes;
- $M^1$  es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;
- $X^1$  es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;
- $x^1$  es un número de 0 a 5 que indica el número de grupos  $X^1$ ; y los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donadoras de electrones se representan por líneas, líneas de puntos y flechas, respectivamente.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador comprende un complejo metálico que se corresponde con la fórmula:



en la que:

- $M^2$  es un metal de los Grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos;
- $T^2$  es un grupo que contiene nitrógeno, oxígeno o fósforo;
- $X^2$  es halógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo;
- $t$  es uno o dos;
- $x^2$  es un número seleccionado para proporcionar un equilibrio de carga;
- y  $T^2$  y  $N$  están unidos por un ligando puente.

35

Fig. 1

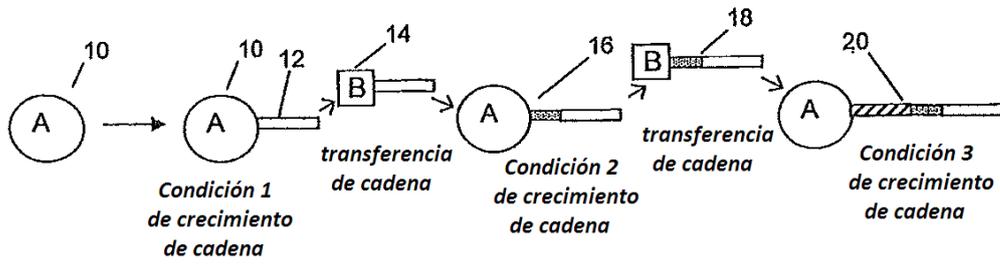


Fig. 2

