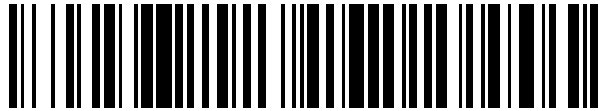


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 159**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/18 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07755918 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2024399**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en disolución de etileno/alfa-olefina/dieno**

30 Prioridad:

17.05.2006 US 801182 P

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

10.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOONE, HAROLD, W.;
IVERSON, CARL, N.;
KONZE, WAYDE, V. y
VANDERLENDE, DANIEL, D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 475 159 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización en disolución de etileno/alfa-olefina/dieno

Declaración de referencia cruzada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de patente de EE.UU. 60/801.182, presentada el 17 de mayo de 2006.

Antecedentes de la invención

10 Se ha demostrado que composiciones catalíticas basadas en complejos metálicos bien definidos que contienen ligandos donadores, denominados complejos post-metaloceno, dan productos que tienen mejor incorporación de comonomero y una distribución de pesos moleculares estrecha. Sin embargo, estos catalizadores tienen a menudo una pobre estabilidad a alta temperatura, y sufren pobres eficacias catalíticas, especialmente a temperaturas de polimerización elevadas. Cuando se emplean para preparar polímeros que contienen etileno, α -olefina y dieno, especialmente polímeros que contienen etileno, propileno y etiliden-norborneno (ENB), el peso molecular del polímero resultante y la relación de incorporación de comonomero es a menudo deficiente.

15 Se describen ejemplos de un tipo de los catalizadores de post-metaloceno anteriores en la patente de EE.UU. 6.897.276, donde se describen complejos metálicos de lantánidos del Grupo 3-6, preferiblemente complejos metálicos del Grupo 4, de ligandos aromáticos divalentes con puente que contienen un grupo quelante base de Lewis divalente.

20 Se desean particularmente temperaturas de reacción en disolución más altas para polimerizaciones de etileno/ α -olefina/dieno, a fin de mejorar la eficacia de operación. Sin embargo, el uso de temperaturas de reacción más altas a menudo da como resultado conversiones de α -olefina y dieno pobres. Por consiguiente, es sumamente deseada la selección de composiciones catalíticas capaces de incorporar cantidades aumentadas de comonomeros de α -olefina y dieno a temperaturas de reacción elevadas.

25 Los autores de la invención han descubierto ahora que se pueden emplear ciertos complejos metálicos en un procedimiento de polimerización en disolución para preparar interpolímeros que contienen etileno de alto peso molecular que contienen contenidos de α -olefina y dieno relativamente grandes. Los productos poliméricos resultantes poseen propiedades deseables tales como propiedades de tracción mejoradas, densidad reducida (mayor incorporación de comonomero) y rendimiento a alta temperatura mejorado. Además, los autores de la invención han descubierto que estas composiciones catalíticas conservan su alta actividad catalítica usando relaciones molares relativamente bajas de co-catalizadores de alumoxano convencionales. El uso de cantidades reducidas de co-catalizadores de alumoxano (reducidas hasta 90 por ciento o más, comparado con las cantidades empleadas en procedimientos convencionales) permite la preparación de productos poliméricos que tienen un contenido de metal reducido y por consiguiente transparencia aumentada, propiedades dieléctricas mejoradas y otras propiedades físicas mejoradas. Además, el uso de cantidades reducidas de co-catalizadores de alumoxano da como resultado la reducción en los costes de producción del polímero.

35 Compendio de la invención

40 Según la presente invención, se proporciona ahora un procedimiento para la polimerización de etileno, una o más α -olefinas C_{3-20} y un dieno conjugado o no conjugado bajo condiciones de polimerización en disolución con una composición catalítica que comprende un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente que proporciona interpolímeros que tienen altos contenidos de α -olefina y dieno comparado con el uso de catalizadores convencionales.

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

50 La presente invención es particularmente ventajosa para el uso bajo condiciones de polimerización en disolución continua, en donde una mezcla de reacción que comprende un complejo metálico, un co-catalizador activador o mezcla de co-catalizadores, opcionalmente un agente de transferencia de cadenas, etileno, una α -olefina C_{3-30} , especialmente propileno, y al menos un dieno conjugado o no conjugado C_{4-20} son añadidos de manera continua a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en disolución, y el producto polimérico es retirado de manera continua o semicontinua del mismo. En una realización, la invención se usa para preparar copolímeros de etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno que tienen contenidos aumentados de propileno y monómero dieno polimerizados.

55

La invención es particularmente adecuada para la producción de resinas que se usan en la preparación de adhesivos, películas (que incluyen membranas para techos y aplicaciones de arquitectura), y artículos moldeados o extruidos que tienen propiedades mejoradas para uso a altas temperaturas, con o sin curado o reticulación posterior.

Descripción detallada de la invención

5 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria harán referencia a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada con derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. También, cualesquiera referencias a un Grupo o Grupos serán al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos. A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son vigentes a la fecha de presentación de la presente memoria. Para los fines de la práctica de patentes de Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente, o publicación referenciada en la presente memoria se incorporan por la presente por referencia en su totalidad (o la versión de EE.UU. equivalente de los mismos es así incorporada por referencia) especialmente con respecto a la descripción de técnicas de síntesis, definiciones (hasta el punto no inconsistente con ninguna definición proporcionada en la presente memoria) y el conocimiento general en la técnica.

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

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

30 El término “hidrocarbilo” se refiere a sustituyentes univalentes que contienen sólo átomos de hidrógeno y carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo, y alquinilo. “Hidrocarbilo sustituido” se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilo. Los términos “hidrocarbilo que contiene heteroátomo” o “heterohidrocarbilo” se refieren a grupos univalentes en los que al menos un átomo distinto del hidrógeno o 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, pero no átomos de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo, así como los enlaces entre cualesquiera dos heteroátomos, puede ser un enlace covalente simple o múltiple o un enlace coordinante u otro enlace dativo. Por tanto, un grupo alquilo sustituido con un grupo heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido con arilo, heteroarilo, heteroarilo sustituido con alquilo, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbiliborilo, dihidrocarbilsfosfino, dihidrocarbislamino, trihidrocarbilsililo, hidrocarbiltio, o hidrocarbilselenu está dentro del alcance del término heteroalquilo. Los ejemplos de grupos heteroalquilo específicos incluyen grupos cianometilo, benzoilmetilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.

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

55 “Arilo sustituido” se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono es reemplazado por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalos (por ejemplo, CF_3), hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que se condensan al (a

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

5 Las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo procedimiento en disolución para preparar interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno usando una composición catalítica que comprende un complejo de un metal de transición a alta temperatura, alta eficacia catalítica y alta conversión de monómero. De manera sumamente deseable, los polímeros producidos son de alto peso molecular ($I_2 < 5,0$). Tales polímeros se emplean adecuadamente donde se desea un rendimiento a alta temperatura mejorado, tal como en calidades de polímero para moldeo y extrusión, especialmente para aplicaciones de películas extruidas y perfiles o aplicaciones de piezas moldeadas.

10 El término "polímero", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto macromolecular preparado polimerizando uno o más monómeros. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término "interpolímero" se usa en la presente memoria de manera intercambiable con el término copolímero para hacer referencia a polímeros que incorporan en forma polimerizada al menos dos monómeros copolimerizables, o que incorporan ramificación de cadena larga como resultado de reacciones de terminación de cadenas/formación de olefinas *in situ*, y reincorporación de la olefina formada *in situ*.
 15 Por consiguiente, pueden resultar copolímeros de la polimerización de un único monómero, bajo las condiciones de operación correctas. El monómero o monómeros menos prevalentes en el interpolímero resultante son denominados generalmente mediante el término "comonómero". La longitud de cadena de las ramas de cadena larga resultantes referidas anteriormente es por consiguiente más larga que la longitud de carbonos que resulta de la polimerización de cualquier comonómero añadido deliberadamente, y en particular, es más larga que 6 carbonos para copolímeros de etileno/1-octeno. La presencia de ramificación de cadena larga también puede ser detectada por la sensibilidad al cizallamiento aumentada del polímero, como se describe en el documento EP-A-608.369, y en otras partes, o se determina mediante la Relación de Índice de Fusión (MIR, por sus siglas en inglés), una relación de viscosidades en fusión del polímero medidas bajo diferentes cargas, especialmente I_{21}/I_2 .

25 El procedimiento descrito en la presente memoria se puede emplear para preparar cualquier interpolímero olefínico, especialmente copolímeros de etileno, una o más olefinas C_{3-20} , y una o más diolefinas C_{4-20} , y, especialmente, interpolímeros de etileno/propileno/5-etiliden-2-norborneno (EPDM).

Las condiciones de polimerización se refieren generalmente a la temperatura, presión, contenido de monómero (incluyendo concentración de comonómero), concentración de catalizador, concentración de co-catalizador, conversión de monómero u otras condiciones que influyan en las propiedades del polímero resultante. Mediante la operación según las condiciones de polimerización prescritas de la invención se pueden preparar polímeros de alto peso molecular que tienen una incorporación de comonómero relativamente alta, con altas actividades catalíticas, baja utilización de co-catalizador y altos pesos moleculares. En particular, son posibles actividades (basadas en el peso de polímero a peso de metal de transición) mayores que 0,5 g/ μ g, preferiblemente mayores que 0,55 g/ μ g, e incluso mayores que 0,6 g/ μ g.
 30

El peso molecular medio ponderal (M_w) del polímero se mide por cromatografía de permeación sobre gel, de la cual se describe una técnica en el documento US-A-5.272.236. Alternativamente, se puede emplear como una indicación del peso molecular el índice de fusión, I_2 , I_{10} o I_{21} , medidos, por ejemplo, según ASTM D-1238. De manera general, el índice de fusión está relacionado inversamente con el peso molecular del polímero. Cuanto más alto es el peso molecular, más bajo es el índice de fusión, aunque la relación no es necesariamente lineal. Alternativamente, se puede usar la viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100°C) como medida del peso molecular. Los polímeros adecuados son aquellos que tienen una viscosidad Mooney en el intervalo de 10 a 135, más preferiblemente de 25 a 100, y lo más preferiblemente de 30 a 80.
 40

Una realización de esta invención implica un procedimiento que comprende poner en contacto etileno, una o más α -olefinas C_{3-30} , especialmente propileno, y un dieno conjugado o no conjugado, especialmente 5-etiliden-2-norborneno, en un procedimiento de polimerización en disolución. El presente procedimiento inventado es particularmente ventajoso para el uso bajo condiciones de polimerización en las que una mezcla de reacción que comprende complejo metálico, co-catalizador activador, etileno y al menos un comonómero de α -olefina C_{3-30} (o los componentes individuales del mismo) es añadida de manera continua o intermitente a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en disolución, opcionalmente en la presencia adicional de un agente de transferencia de cadenas, y el producto polimerizado es retirado de manera continua o semicontinua del mismo.
 45
 50

En un sentido general, el presente procedimiento comprende polimerizar etileno, una o más α -olefinas C_{3-30} , y una diolefina usando un complejo de circonio y de 10 a 200 moles por mol de circonio de un alumoxano, bajo condiciones de polimerización en disolución, continua, a una temperatura de 120 a 250 °C, preferiblemente de 130 a 250°C, bajo condiciones de alta conversión de etileno (>85 por ciento, preferiblemente >90 por ciento), para preparar un polímero que comprende de 0 a 99, preferiblemente 50 a 90 por ciento de etileno, 9,5 a 99,5, preferiblemente 10 a 50 por ciento de α -olefina, y 0,1 a 50, preferiblemente 0,1 a 20, más preferiblemente 0,1 a 15 por ciento de dieno.
 55

Sorprendentemente, los presentes complejos metálicos son capaces de producir polímeros a partir de monómeros

de dieno que tienen un peso molecular extremadamente alto bajo diversas condiciones de polimerización, y eficacias catalíticas mayores que $0,5 \text{ g}_{\text{polímero}}/\mu\text{g}_{\text{metal}}$, permitiendo de este modo el uso de un agente de transferencia de cadenas para controlar el peso molecular sin sacrificar la distribución de pesos moleculares, el contenido de α -olefina o el contenido de dieno. Se usa preferiblemente una cantidad suficiente del agente de transferencia de cadenas para que se produzca una disminución sustancial en el peso molecular (> 30 por ciento) en comparación con una polimerización comparativa sin el uso de agente de transferencia de cadenas. Cuando el agente de transferencia de cadenas es hidrógeno, se usa al menos $0,01$ por ciento en moles (en base al etileno), y se usa un máximo de aproximadamente 2 por ciento en moles. Es especialmente sorprendente el hecho de que se pueden preparar polímeros de alto contenido en comonomero con altos niveles de agentes de transferencia de cadenas, mientras que aún se proporcionan polímeros con distribución de pesos moleculares estrecha usando bajos niveles de activadores de alumoxano. De manera general, el uso de altos niveles de agente de transferencia de cadenas y altos niveles de comonomero con catalizadores convencionales da como resultado la producción de polímeros que tienen distribuciones de pesos moleculares ensanchadas.

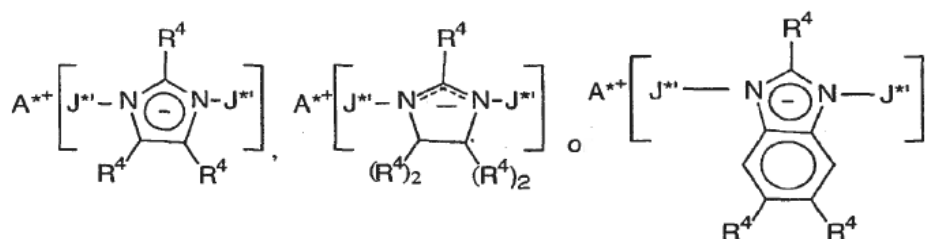
Los complejos metálicos son activados de diversas maneras para dar compuestos catalíticos que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará monómeros polimerizables por adición, especialmente olefina(s). Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y reivindicaciones adjuntas, se define que el término "activador" o "co-catalizador" es cualquier compuesto o componente o método que pueda activar el complejo metálico de la manera anterior. Ejemplos no limitantes de activadores adecuados incluyen ácidos de Lewis, activadores iónicos no coordinantes, activadores ionizantes, compuestos organometálicos, y combinaciones de las sustancias anteriores capaces de convertir el complejo metálico neutro en una especie catalíticamente activa.

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

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

Los métodos de activación que usan compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero son capaces de formar composiciones catalíticas activas, tales como sales de ferrocenio de los aniones no coordinantes anteriores, también están contemplados para el uso en la presente invención, y se describen en los documentos EP-A-426637, EP-A-573403 y la patente de EE.UU. 5.387.568. También está incluido el uso de ácidos de Lewis fuertes, especialmente compuestos de tris(perfluoro)arilborano, tales como tris(pentafluorofenil)borano, que son capaces de abstraer grupos ligando, especialmente un ligando hidrocarbilo, formando de este modo un contraanión no coordinante para el derivado catiónico del complejo metálico.

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



en donde:

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

5 R⁴, independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo C₁₋₂₀, y

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

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

- 10 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,
- 15 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
- 20 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis-dimetilbencimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida,
- 25 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,
- 30 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-bis-dimetilbencimidazolida, y
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida.

35 Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como fluoroaluminato de tris(2,2',2''-nonafluorobifenilo). También están contempladas por la invención combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo, el documento EP-A-0 573 120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. La solicitud de patente internacional WO 98/09996 describe compuestos catalíticos activadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. La solicitud de patente internacional WO 99/18135 describe el uso de
 40 activadores de organoboroaluminio. El documento EP-A-781299 describe usar una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. Se describen otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico

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 PCT WO 98/32775.

Otra clase adecuada de activadores organometálicos o co-catalizadores son los alumoxanos, denominados también alquilaluminóxanos. Los alumoxanos son activadores bien conocidos para el uso con compuestos catalíticos de tipo metaloceno para preparar catalizadores de polimerización por adición. Hay diversos métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, ejemplos no limitantes de los cuales se describen en las patentes de EE.UU. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656; publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y la publicación PCT WO 94/10180. Los alumoxanos preferidos son alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente metilalumoxano modificado con triálquil(C₃₋₆)aluminio, incluyendo metalumoxano modificado con tri(isobutilo), disponible en el mercado como MMAO-3A o metalumoxano modificado con tri(n-octilo), disponible en el mercado como MMAO-12, de Akzo Nobel, Inc.

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

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

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

En la presente invención se pueden emplear adecuadamente procedimientos de polimerización en reactores múltiples. Los ejemplos incluyen los sistemas tales como los descritos en la patente de EE.UU. 3.914.342, entre otros. Los reactores múltiples pueden ser operados en serie o en paralelo, con al menos una composición catalítica acorde con la presente invención empleada en al menos uno de los reactores. Uno o ambos reactores también pueden contener al menos dos catalizadores que tienen diferente capacidad de incorporación de comonómero y/o diferente capacidad de peso molecular. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferiblemente 200.000 a 500.000), mientras que en el segundo reactor se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w de 2.000 a 300.000). Ambos de estos productos de reactor pueden tener densidades similares o diferentes. El producto final es una mezcla de los efluentes de los dos reactores, que se combinan antes de la desvolatilización para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. En otra realización, se puede usar un reactor para preparar un copolímero de alto contenido en etileno que contiene opcionalmente dieno, mientras que el segundo reactor se emplea para preparar un homopolímero de etileno o bien la α -olefina o un copolímero de etileno y una o más α -olefinas. Tal procedimiento de reactor dual permite la preparación de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores están conectados en serie, esto es, el efluente del primer reactor es cargado al segundo reactor. Las condiciones del reactor se ajustan de tal modo que la relación de pesos del polímero producido en el primer reactor al producido en el segundo reactor está idealmente en el intervalo de 5:95 a 95:5. El experto en la técnica apreciará que el procedimiento de reactor dual precedente es capaz de producir polímeros que tienen una distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés) ensanchados. Los polímeros preferidos preparados de la siguiente manera tienen un PDI de 2,8 a 10,0, más preferiblemente de 3,0 a

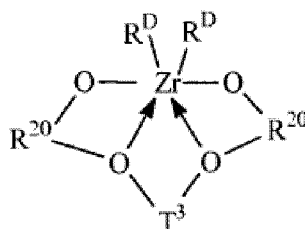
7.0. Además, en una realización deseable, el componente de alto peso molecular contiene cantidades más altas de comonómero de α -olefina (menor densidad) que el componente de bajo peso molecular.

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

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

Complejos metálicos

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



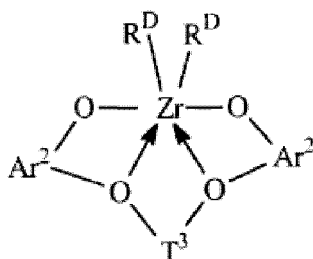
donde:

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

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

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

Preferiblemente, tales complejos corresponden a la fórmula:



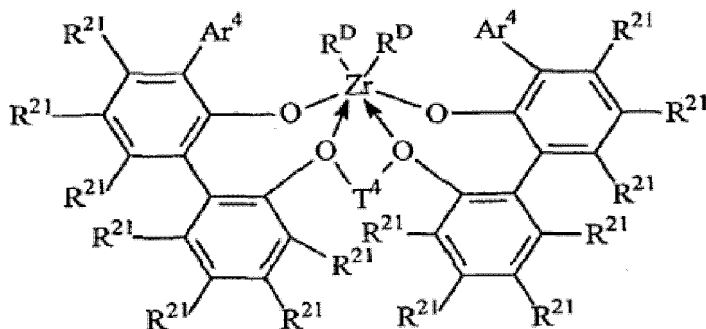
en donde:

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

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

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

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



donde:

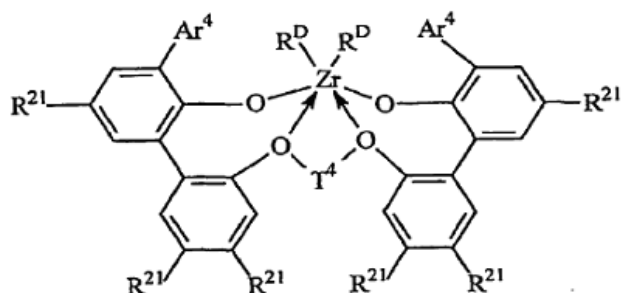
- 15 Ar^4 , independientemente en cada caso, es arilo C_{6-20} o derivados sustituidos de manera inerte del mismo, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracen-5-ilo, 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-ilo;

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

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

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

- 25 Complejos metálicos especialmente preferidos son compuestos de la fórmula:



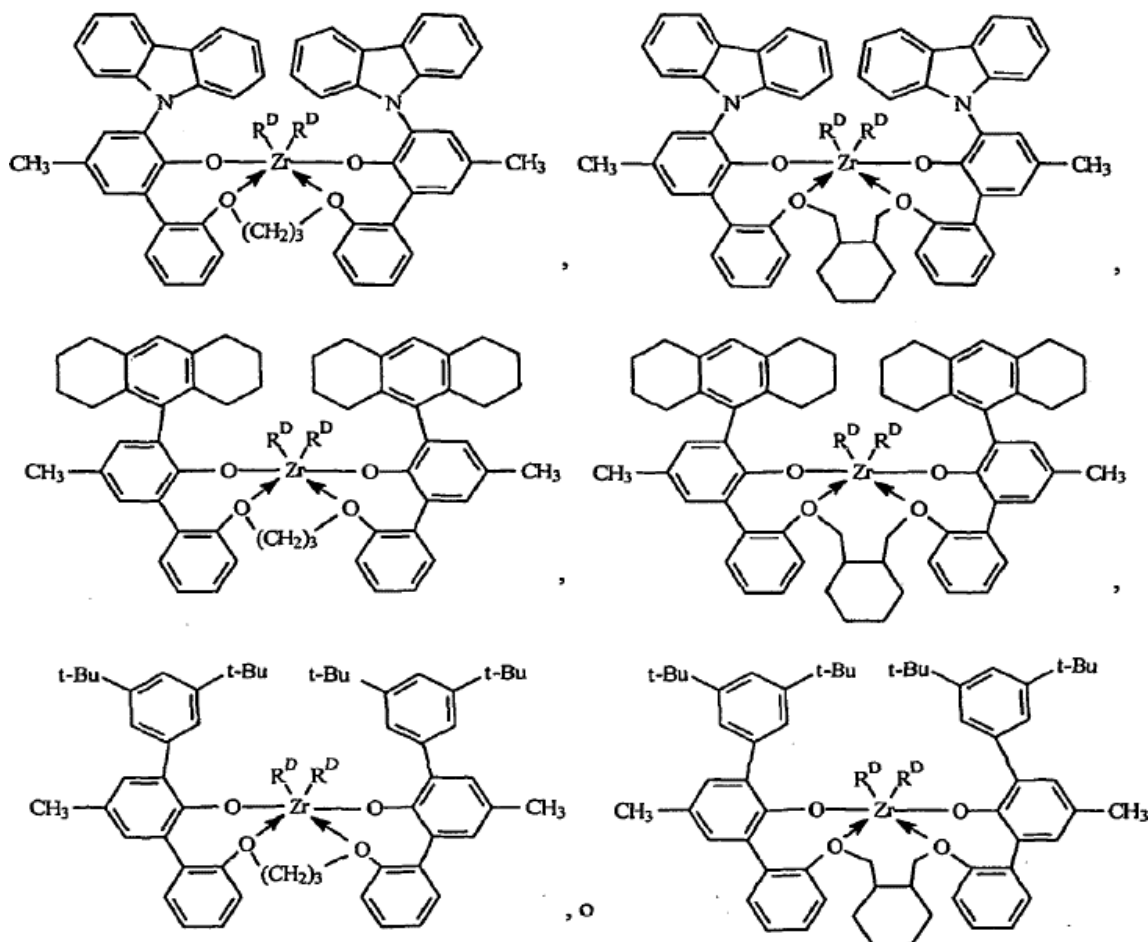
donde Ar^4 , independientemente en cada caso, es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracen-5-ilo,

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

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

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

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



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

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

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

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

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

- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 25 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 30 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 35 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo.
- 40 Los complejos metálicos precedentes se pueden preparar convenientemente por procedimientos de metalación e intercambio de ligando estándar que implican una fuente del metal de transición y una fuente del ligando polifuncional neutra. Además, los complejos también se pueden preparar por medio de un procedimiento de eliminación de amida e hidrocarbilarción, partiendo de la correspondiente tetraamida del metal de transición y un agente de hidrocarbilarción, tal como trimetilaluminio. Las técnicas empleadas son las mismas que o análogas a las descritas en las patentes de EE.UU. 6.320.005, 6.103.657, las solicitudes de patente internacional WO 02/38628, WO 03/40195, el documento US-A-2004/0220050, y en otras partes.
- 45 El complejo metálico es activado para formar la composición catalítica activa mediante la combinación con el co-

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

Monómeros

5 Las mezclas de olefinas adecuadas para el uso en la presente memoria incluyen mezclas de etileno con una o más α -olefinas y uno o más dienos conjugados o no conjugados. Los comonómeros de α -olefina adecuados incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno y vinilciclohexano.

10 Los dienos adecuados para el uso en la presente memoria incluyen dienos hidrocarbonados de cadena lineal, de cadena ramificada, cíclicos y policíclicos que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero no se limitan a, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos de anillos condensados y con puente alicíclicos multianulares, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenil-, alquiliden-, cicloalquenil- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos usados típicamente para preparar EPDMs, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitlopentadieno (DCPD). El dieno más especialmente preferido es el 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

25 En general, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización de olefinas en disolución. Las temperaturas de polimerización preferidas son de 80 a 250 °C, más preferiblemente de 100-200 °C. Las presiones de polimerización preferidas son desde la atmosférica hasta 3000 atmósferas (100 kPa a 300 MPa), más preferiblemente de 1 MPa a 10 MPa. En la mayoría de reacciones de polimerización la relación molar de catalizador:compuesto polimerizable empleada es de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferiblemente de 10^{-11} :1 a 10^{-5} :1. De manera sumamente deseable, la reacción se realiza bajo condiciones de polimerización en disolución, continua, esto es, condiciones en las que el monómero o monómeros son añadidos continuamente a un reactor que opera bajo condiciones de polimerización en disolución, y el producto polimerizado es retirado de manera continua o semicontinua y recuperado o dirigido a un segundo reactor.

30 Deseablemente, la mezcla de polimerización comprende un diluyente líquido alifático o alicíclico. Los ejemplos de tales diluyentes líquidos alifáticos o alicíclicos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos; e hidrocarburos perfluorados tales como alcanos C_{4-10} perfluorados y similares. Se pueden incluir también pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno o xileno, pero no se prefieren. También son adecuadas mezclas de los anteriores. Un diluyente líquido preferido es una mezcla de hidrocarburos alifáticos oligoméricos hidrogenados que tiene una destilación, ASTM D 86, IBP de 118 °C, destilación, ASTM D 86, Punto Seco de 137 °C, y Gravedad Específica, 15,6 °C, ASTM D 1250 de 0,72, vendido en el mercado bajo la designación comercial Isopar™ E, disponible en ExxonMobil Corporation.

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

40 Sin limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo el presente procedimiento de polimerización es como sigue. En un tanque reactor agitado, los monómeros a ser polimerizados se introducen continuamente junto con cualquier disolvente o diluyente. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. El catalizador, junto con co-catalizador y opcionalmente agente de transferencia de cadenas, se introduce de manera continua o intermitente en la fase líquida del reactor o cualquier porción reciclada de la misma. La temperatura del reactor puede ser controlada ajustando la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como mediante el uso de bobinas, camisas refrigerantes o calefactoras, o ambas. La velocidad de polimerización es controlada por la velocidad de adición de catalizador. La presión es controlada por el caudal del monómero y las

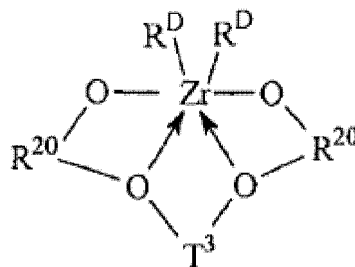
5 presiones parciales de los componentes volátiles. El contenido de etileno del producto polimérico es determinado por la relación de etileno a comonómero en el reactor, que es controlada manipulando las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico es controlado, opcionalmente, controlando otras variables de la polimerización, tales como la temperatura, concentración de monómero, o mediante el caudal del agente de transferencia de cadenas mencionado previamente. Tras salir del reactor, el efluente se pone en contacto con un agente que "mata" al catalizador, tal como agua, vapor o un alcohol. La disolución polimérica es calentada opcionalmente, y el producto polimérico es recuperado por evaporación rápida de los monómeros gaseosos así como del disolvente o diluyente residual a presión reducida, y, si es necesario, realizando una desvolatilización adicional en un equipo tal como un extrusor desvolatilizador. En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador y el polímero en el reactor es generalmente de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

15 Alternativamente, la polimerización precedente se puede llevar a cabo en un reactor de bucle continuo con o sin un gradiente de monómero, comonómero, catalizador o co-catalizador, establecido entre diferentes regiones de los mismos, acompañado opcionalmente por la adición separada de catalizador y/o agente de transferencia de cadenas, y operando bajo condiciones de polimerización en disolución adiabáticas o no adiabáticas o combinaciones de las condiciones de reactor precedentes. Se encuentran ejemplos de reactores de bucle adecuados y diversas condiciones de operación adecuadas para uso con los mismos en las patentes de EE.UU. 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

Realizaciones específicas

20 Las siguientes realizaciones se proporcionan para fines de descripción específica para las reivindicaciones adjuntas.

1. Un procedimiento para la polimerización de etileno, una o más α -olefinas C_{3-30} y uno o más dienos conjugados o no conjugados bajo condiciones de polimerización en disolución, continua, para preparar un interpolímero de alto peso molecular, comprendiendo dicho procedimiento realizar la polimerización en presencia de una composición catalítica que comprende un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente que corresponden a la fórmula:



25 donde:

R^{2O} , independientemente en cada caso, es un grupo aromático divalente o grupo aromático sustituido de manera inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;

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

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

un co-catalizador activador a una temperatura de 80 a 250 °C y una presión de 100 kPa a 300 kPa.

35 2. El procedimiento de la realización 1, en donde el polímero resultante tiene una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , menor que 3,0.

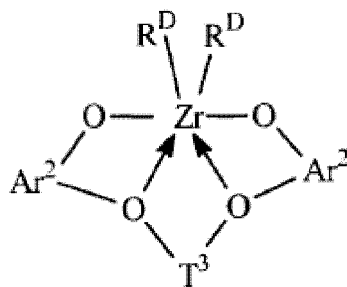
3. El procedimiento de la realización 1, en donde la composición catalítica comprende adicionalmente un agente de transferencia de cadenas.

40 4. El procedimiento de la realización 3, en donde la cantidad de agente de transferencia de cadenas presente en el reactor es suficiente para disminuir el M_w del polímero resultante al menos 30 por ciento en comparación con el peso molecular del polímero resultante preparado en ausencia de un agente de transferencia de cadenas.

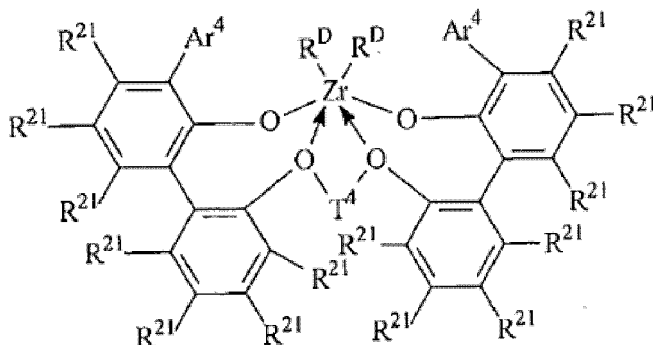
5. El procedimiento de la realización 3, en donde el agente de transferencia de cadenas es hidrógeno, presente en una cantidad de 0,015 a 2,0 por ciento en moles (basado en el etileno).

6. El procedimiento de la realización 1, en donde la conversión de etileno es al menos 85 por ciento en moles.

7. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1-6, en donde se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno, propileno, y un dieno seleccionado del grupo que consiste en 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno y dicitropentadieno.
8. El procedimiento de la realización 7, en donde se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno.
9. El procedimiento de la realización 1, realizado a una temperatura de 100 a 200 °C en presencia de un agente de transferencia de cadenas para preparar un polímero que tiene un índice de fusión, I_2 , <5,0, una distribución de pesos moleculares M_w/M_n <3,0 y una eficacia catalítica mayor que 0,5 $\text{g}_{\text{polímero}}/\mu\text{g}_{\text{metal}}$.
10. El procedimiento de la realización 9, en donde el agente de transferencia de cadenas está presente en una cantidad tal que la disminución en M_w del polímero resultante es >30 por ciento en comparación con el M_w del polímero resultante preparado en ausencia de agente de transferencia de cadenas.
11. El procedimiento de la realización 10, en donde el agente de transferencia de cadenas es hidrógeno, presente en el reactor en una cantidad de 0,015 a 2,0 por ciento en moles basada en el etileno.
12. El procedimiento de la realización 1, en donde el co-catalizador es alumoxano, presente en una cantidad para proporcionar una relación molar basada en el Zr de 20:1 a 150:1.
13. El procedimiento de la realización 12, en donde el alumoxano es metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio o metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio.
14. Un procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1-6, en donde el complejo metálico corresponde a la fórmula:



- en donde:
- Ar², independientemente en cada caso, es un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo, arilo, alcoxi o amino de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno ni ningún átomo de ningún sustituyente;
- T³ es un grupo hidrocarbonado divalente formador de puente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alifático C₃₋₆ divalente sustituido o no sustituido, un grupo cicloalifático o un grupo cicloalifático sustituido con bis(alquileno); y
- R^D, independientemente en cada caso, es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 40 átomos, sin contar el hidrógeno.
15. El procedimiento de la realización 14, en donde el complejo metálico corresponde a la fórmula:



donde:

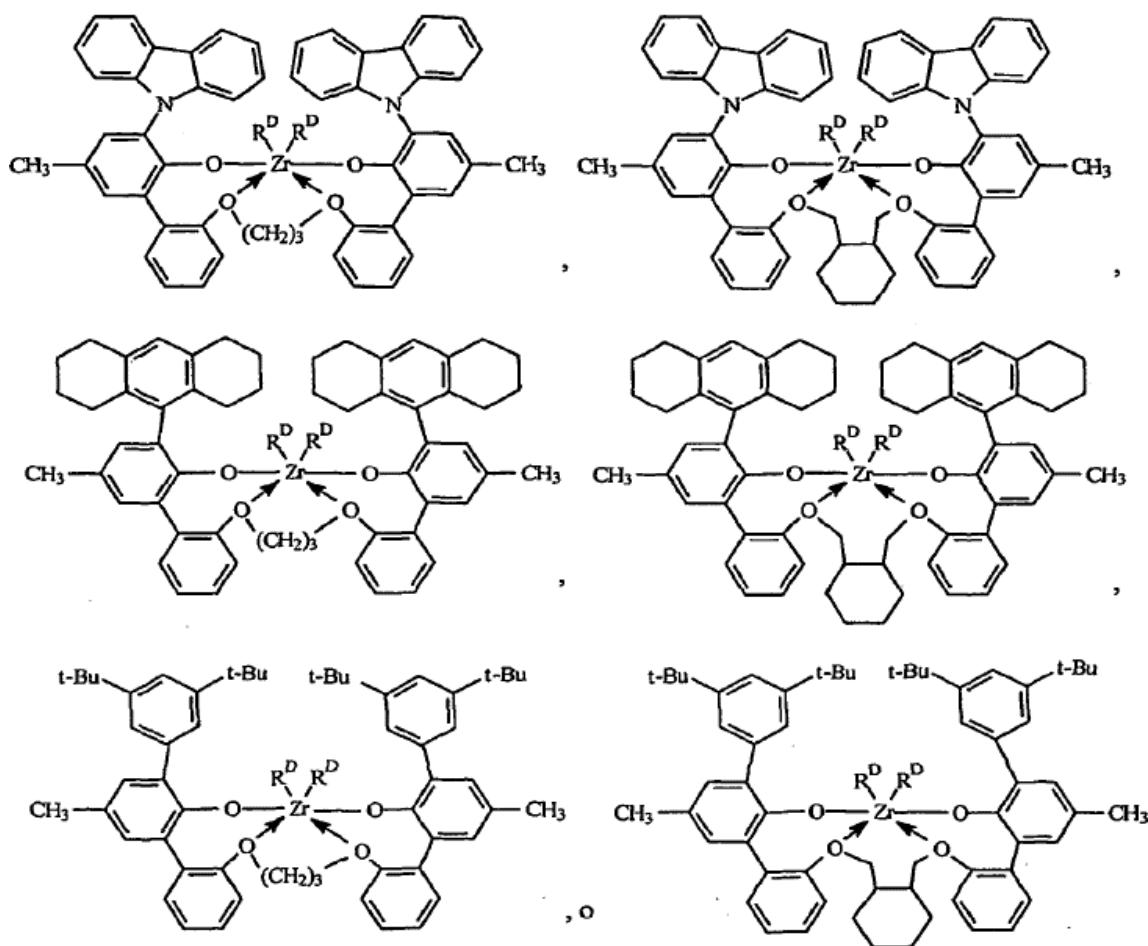
Ar⁴, independientemente en cada caso, es arilo C₆₋₂₀ o derivados sustituidos de manera inerte del mismo, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracen-5-ilo, 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-ilo;

5 T⁴, independientemente en cada caso, es un grupo propilen-1,3-diilo, un grupo ciclohexan-1,2-diilo, un grupo bis(alquilen)ciclohexan-1,2-diilo, un grupo ciclohexen-4-,5-diilo, o un derivado sustituido de manera inerte de los mismos;

R²¹, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; y

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

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



15 en donde R^D, independientemente en cada caso, es cloro, metilo o bencilo.

17. El procedimiento de la realización 14, en donde el complejo metálico se selecciona del grupo que consiste en:

A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dicloruro, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dibencilo,

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

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

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

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

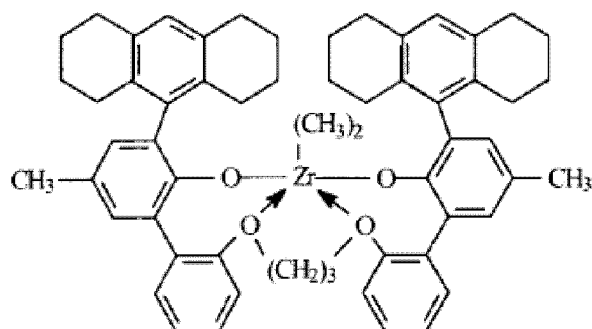
- dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
-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

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

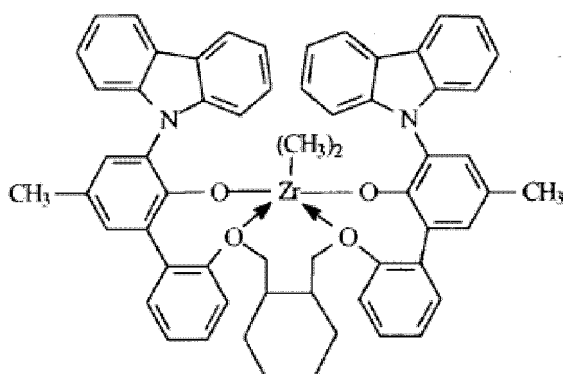
EJEMPLOS

40 Preparación del complejo metálico

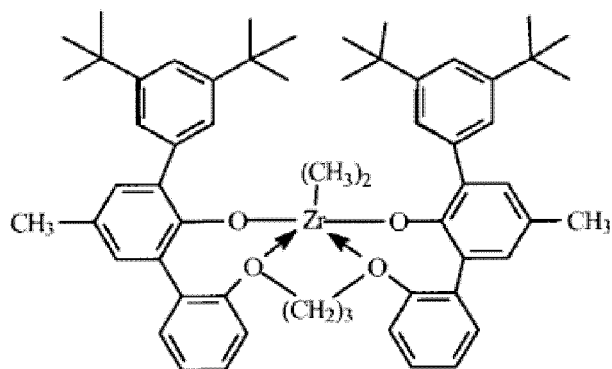
Se repitieron sustancialmente los procedimientos de síntesis del documento US-A-2004/0010103 para preparar los complejos metálicos A1 y A11 y Comp.



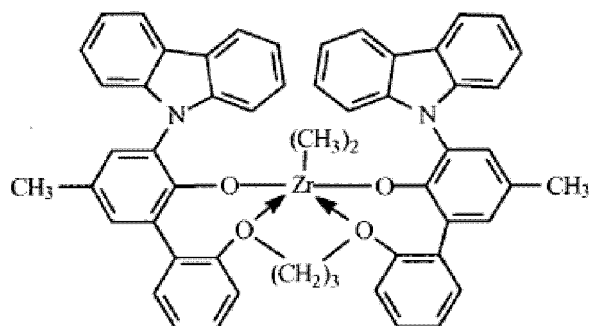
A1: bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahydroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



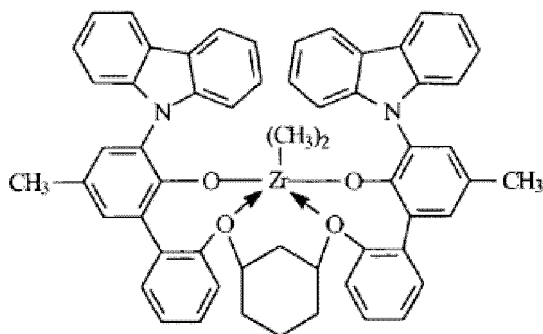
A2: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo



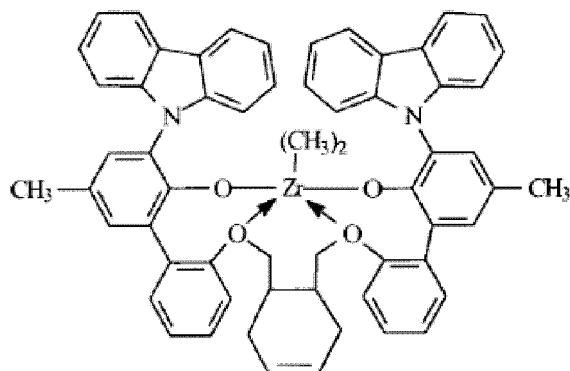
A3: bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



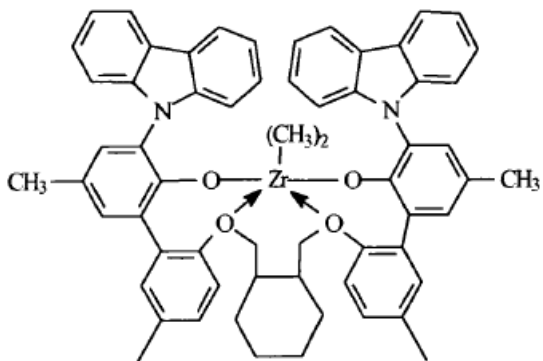
A4: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



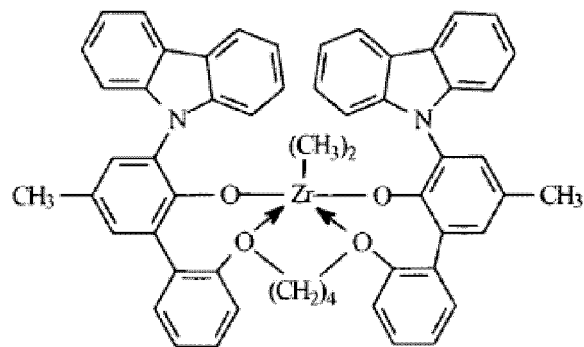
A5: bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo



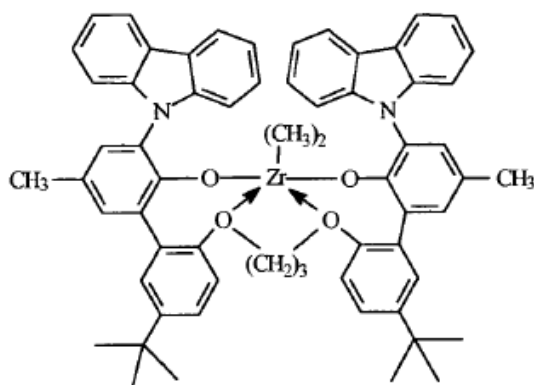
A6: bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo



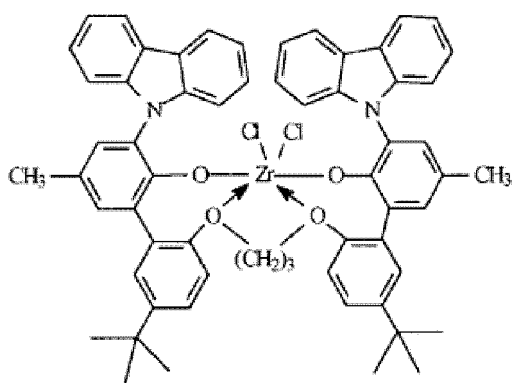
A7: bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo



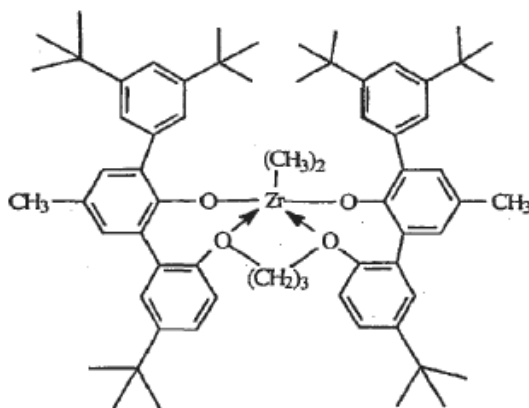
A8: bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,4-butanodiilcirconio (IV) dimetilo



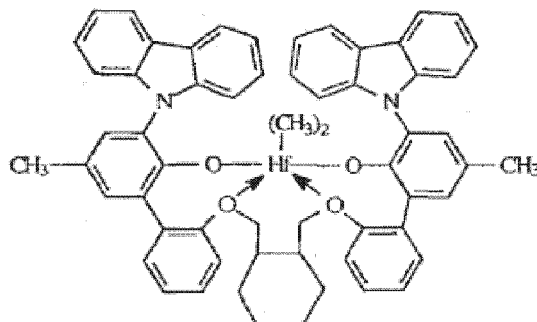
A9: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-(2-metil)propano-2-il)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



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



A11: bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-5-(2-metil)propano-2-il)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilcirconio (IV) dimetilo



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

Condiciones de polimerización en disolución continua

5 Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo en un reactor autoclave controlado por ordenador, equipado con un agitador interno. Se suministra continuamente disolvente de alcanos mixtos purificados (Isopar™ E, disponible en ExxonMobil, Inc.), etileno, propileno, 5-etiliden-2-norborneno e hidrógeno a un reactor de 3,8 L
 10 equipado con una camisa para el control de temperatura y un termopar interno. La alimentación del disolvente al reactor se mide mediante un controlador de masa-flujo. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal y la presión del disolvente al reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de inundación para las tuberías de inyección de catalizador y co-catalizador y el agitador del reactor. Estos flujos se miden por medidores de masa flujo y son controlados por válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja. El disolvente restante es combinado con monómeros e hidrógeno y alimentado al reactor. Se usa un controlador de masa flujo para entregar hidrógeno al reactor según se necesite. La temperatura de la disolución disolvente/monómero es controlada mediante el uso de un intercambiador de calor antes de entrar en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalítico y co-catalizador se miden usando bombas y medidores de masa flujo y son combinadas con el disolvente de inundación de catalizador e introducidas en el fondo del reactor. El co-catalizador usado en las ejecuciones 1-12 es un borato de alquilamonio de cadena larga de estequiometría aproximadamente igual a tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio (MDB) combinado con un componente terciario, metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio (MMAO) que contiene una relación molar de grupos i-butilo/metilo de aproximadamente 1/3 en una relación molar basada en metal de transición de 5/1. Para las ejecuciones 13-17 el co-catalizador es MAO solo en una relación molar basada en el Zr de 50:1. El reactor se pone en marcha lleno de líquido a 3,45 MPa (500 psig) con agitación vigorosa. El producto se retira mediante tuberías de salida en la parte superior del reactor. Todas las tuberías de salida del reactor tienen traceado de vapor y están aisladas. La polimerización es detenida mediante la adición de una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con cualesquiera estabilizantes u otros aditivos, y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. Después, la corriente de producto es calentada haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polimérico se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador y un granulador enfriado por agua.

30 Están contenidos en la Tabla 1 más detalles y resultados del procedimiento. Las propiedades del producto se proporcionan en la Tabla 2. Las viscosidades del polímero se miden a velocidades de cizallamiento de 0,1 y 100 radianes/segundo a 190 °C en una atmósfera de nitrógeno usando un espectrómetro dinámico mecánico tal como un RMS-800™ o ARES™ de Rheometrics Corporation. Las viscosidades a 0,1 rad/s y 100 rad/s se pueden representar, respectivamente, como V0,1 y V100 con una relación de las dos denominada RR y expresada como V0,1/V100.

Tabla 1

| Ejec. | Cat. | Al:Zr | B:Zr | T (°C) | Flujo de C ₂ H ₄ (kg/h) | Flujo de C ₃ H ₆ (kg/h) | Flujo de ENB (kg/h) | Flujo de disolv (sccm) | Flujo de H ₂ ¹ (sccm) | Conv. de C ₂ H ₄ ² | Efic. ³ |
|-------|------|-------|------|--------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|
| 1 | A1 | 30 | 1,5 | 133 | 0,49 | 0,33 | 0,07 | 8,35 | 13,0 | 87,6 | 0,54 |
| 2 | " | 20 | " | 125 | " | 0,31 | 0,06 | " | 17,7 | 87,8 | 0,83 |
| 3* | Comp | 25 | " | 127 | " | 0,32 | 0,07 | " | 54,1 | 87,5 | 0,28 |
| 4 | A1 | 75 | 0 | 124 | 0,47 | 0,20 | 0,01 | 7,26 | 23,5 | 88,9 | 1,98 |
| 5 | " | 15 | 1,5 | 101 | 0,33 | 0,40 | 0,43 | 8,35 | 1,7 | 90,5 | 0,51 |
| 6 | " | 10 | " | " | " | 0,41 | 0,55 | " | 1,3 | 91,0 | 0,31 |
| 7 | " | 25 | " | 115 | 0,15 | 0,73 | 0,27 | " | 0 | 90,7 | 0,47 |
| 8 | " | " | " | 114 | " | 0,72 | 0,39 | " | 0 | 90,0 | 0,38 |
| 9* | Comp | " | " | 115 | 0,14 | 0,83 | 0,06 | " | 7,7 | 87,9 | 0,12 |
| 10 | A1 | 75 | " | 101 | " | 0,84 | 0,13 | " | 0 | 88,1 | 0,78 |
| 11 | " | " | " | " | 0,11 | 0,92 | 0,09 | " | 0 | 85,9 | 0,69 |
| 12 | " | 20 | " | 103 | 0,12 | 1,00 | 0,03 | " | 0 | 87,9 | 0,95 |

35 * Comparativo, no un ejemplo de la invención
 1. cm³ estándar/min

ES 2 475 159 T3

2. tanto por ciento de conversión del etileno en el reactor
3. eficacia, g polímero/μg metal

Tabla 2

| <u>Ejec.</u> | <u>Mooney</u> ¹ | <u>Porcentaje C₂</u> | <u>Porcentaje C₃</u> | <u>Porcentaje ENB</u> | <u>RR</u> |
|--------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------|
| 1 | 44,02 | 71,27 | 28,25 | 0,48 | 61 |
| 2 | 41,11 | 70,36 | 29,19 | 0,44 | 44 |
| 3* | 43,04 | 67,19 | 32,30 | 0,51 | 10 |
| 4 | 13,9 | 73,79 | 25,20 | 1,01 | - |
| 5 | 59,35 | 51,81 | 44,51 | 3,68 | 68 |
| 6 | 54,48 | 50,50 | 44,60 | 4,90 | 88 |
| 7 | 17,88 | 22,60 | 74,10 | 3,30 | - |
| 8 | 14,98 | 22,00 | 75,60 | 2,40 | - |
| 9* | 19,53 | 20,19 | 79,40 | 0,41 | - |
| 10 | 17,27 | 17,22 | 80,80 | 1,98 | 44 |
| 11 | 17,81 | 16,92 | 81,40 | 1,68 | - |
| 12 | 16,90 | 16,21 | 82,75 | 1,04 | - |

5

- * Comparativo, no un ejemplo de la invención
1. Viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C)

Tabla 3

| <u>Ejec.</u> | <u>Cat.</u> | <u>T (°C)</u> | <u>Flujo de C₂H₄ (kg/h)</u> | <u>Flujo de C₃H₆ (kg/h)</u> | <u>Flujo de ENB (kg/h)</u> | <u>Flujo de disolv (sccm)</u> | <u>H₂ (% en moles)</u> | <u>Conv. de C₂H₄ (%)</u> ¹ | <u>Efic. Cat.</u> ² |
|--------------|-------------|---------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 13 | A1 | 153 | 1,08 | 0,71 | 0,03 | 10,4 | 0,013 | 88,2 | 2,29 |
| 14 | A7 | 150 | " | " | " | 10,5 | 0,070 | 88,1 | 2,01 |
| 15 | A5 | 120 | " | 0,77 | 0,02 | 11,1 | 0,001 | 87,5 | 2,00 |
| 16 | A11 | 150 | " | 0,94 | 0,03 | 10,5 | 0,009 | 88,2 | 1,72 |
| 17 | A9 | 120 | " | 0,91 | " | 10,1 | 0,003 | 87,7 | 0,86 |

10

1. tanto por ciento de conversión del etileno en el reactor
2. eficacia, g PE/μg Zr

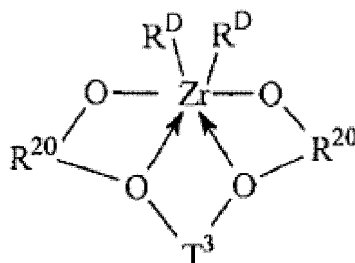
Tabla 4

| <u>Ejec.</u> | <u>Mooney</u> ¹ | <u>Porcentaje C₂</u> | <u>Porcentaje C₃</u> | <u>Porcentaje ENB</u> | <u>RR</u> |
|--------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------|
| 13 | 43 | 71,0 | 28,1 | 0,9 | 123,6 |
| 14 | 46 | 71,8 | 27,2 | 1,0 | 122,9 |
| 15 | 40 | 71,5 | 27,4 | 1,0 | 40,3 |
| 16 | 44 | 71,7 | 27,3 | 0,9 | 52,9 |
| 17 | 10 | 72,6 | 26,4 | 1,0 | 6,7 |

1. Viscosidad Mooney (ML 1+4 @ 100 °C)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la polimerización de etileno, una o más α -olefinas C_{3-30} y uno o más dienos conjugados o no conjugados bajo condiciones de polimerización en disolución, continua, para preparar un interpolímero de alto peso molecular, comprendiendo dicho procedimiento realizar la polimerización en presencia de una composición catalítica que comprende un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente que corresponden a la fórmula:

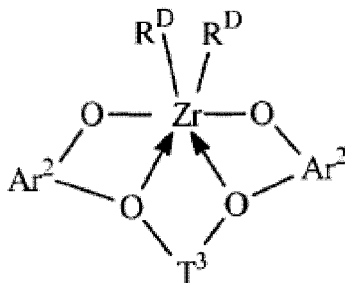


donde:

- R^{20} , independientemente en cada caso, es un grupo aromático divalente o grupo aromático sustituido de manera inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;
- 10 T^3 es un grupo hidrocarbonado o silano divalente que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado sustituido de manera inerte del mismo;
- R^D , independientemente en cada caso, es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente de 1 a 40 átomos, sin contar el hidrógeno; y
- un co-catalizador activador a una temperatura de 80 a 250 °C y una presión de 100 kPa a 300 kPa.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el polímero resultante tiene una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , menor que 3,0.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la composición catalítica comprende adicionalmente un agente de transferencia de cadenas.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde la cantidad de agente de transferencia de cadenas presente en el reactor es suficiente para disminuir el M_w del polímero resultante al menos 30 por ciento en comparación con el peso molecular del polímero resultante preparado en ausencia de un agente de transferencia de cadenas.
5. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el agente de transferencia de cadenas es hidrógeno, presente en una cantidad de 0,015 a 2,0 por ciento en moles (basada en el etileno).
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la conversión de etileno es al menos 85 por ciento en moles.
- 25 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno, propileno, y un dieno seleccionado del grupo que consiste en 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-viniliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno y dicitlopentadieno.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno.
- 30 9. El procedimiento de la reivindicación 1, realizado a una temperatura de 100 a 200 °C en presencia de un agente de transferencia de cadenas para preparar un polímero que tiene un índice de fusión, I_2 , <5,0, una distribución de pesos moleculares M_w/M_n <3,0 y una eficacia catalítica mayor que $0,5 \text{ g}_{\text{polímero}}/\mu\text{g}_{\text{metal}}$.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde el agente de transferencia de cadenas está presente en una cantidad tal que la disminución en M_w del polímero resultante es >30 por ciento en comparación con el M_w del polímero resultante preparado en ausencia de agente de transferencia de cadenas.
- 35 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el agente de transferencia de cadenas es hidrógeno, presente en el reactor en una cantidad de 0,015 a 2,0 por ciento en moles basada en el etileno.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el co-catalizador es alumoxano, presente en una cantidad para proporcionar una relación molar basada en el Zr de 20:1 a 150:1.
- 40 13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el alumoxano es metalumoxano modificado con

tri(isobutil)aluminio o metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio.

14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el complejo metálico corresponde a la fórmula:



5

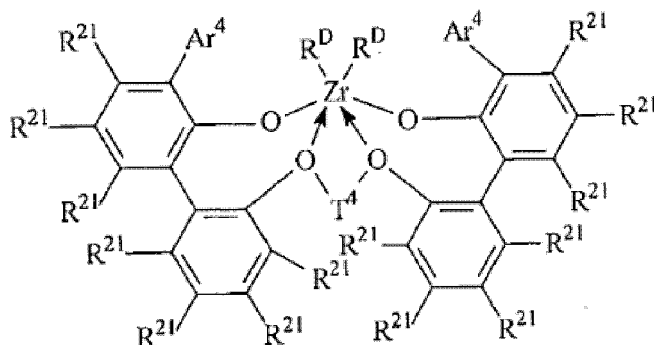
en donde:

Ar², independientemente en cada caso, es un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo, arilo, alcoxi o amino de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno ni ningún átomo de ningún sustituyente;

T³ es un grupo hidrocarbonado divalente formador de puente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, y

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

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



donde:

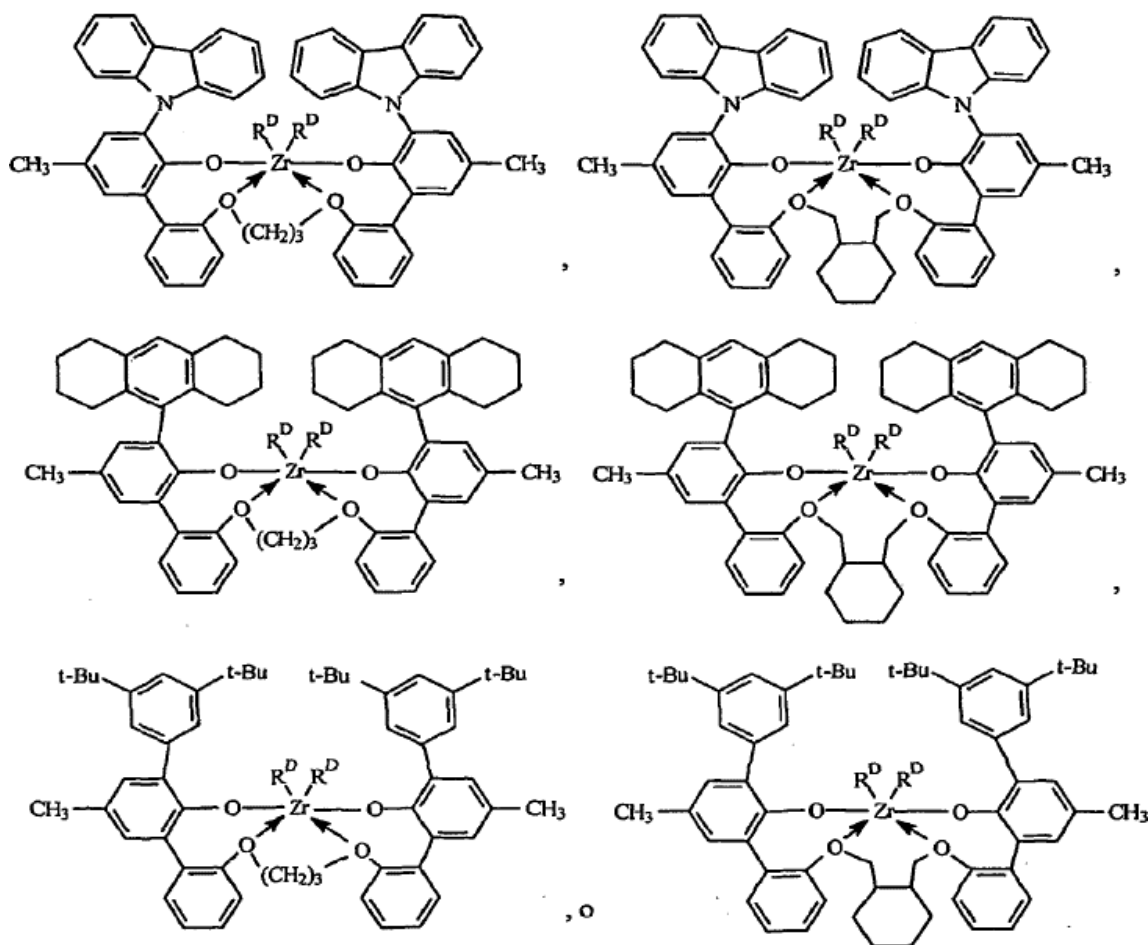
15 Ar⁴, independientemente en cada caso, es arilo C₆₋₂₀ o derivados sustituidos de manera inerte del mismo;

T⁴, independientemente en cada caso, es un grupo propilen-1,3-diilo, un grupo ciclohexan-1,2-diilo, un grupo bis(alquilen)ciclohexan-1,2-diilo, un grupo ciclohexen-4-,5-diilo, o un derivado sustituido de manera inerte de los mismos;

20 R²¹, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; y

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

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



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

17. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde el complejo metálico se selecciona del grupo que consiste en:

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

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

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

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

- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 5 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 10 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 15 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro,
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo,
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dimetilo,
- 20 bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dicloruro, y
- bis((2-oxoil-3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilcirconio (IV) dibencilo.