

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 779**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 210/18 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07776212 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2024403**

54 Título: **Proceso de polimerización en disolución de poliolefinas y polímero**

30 Prioridad:

17.05.2006 US 801182 P

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

12.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KONZE, WAYDE V. y
VANDERLENDE, DANIEL D.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 524 779 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

Proceso de polimerización en disolución de poliolefinas y polímero

Antecedentes de la invención

5 Se ha demostrado que las composiciones catalizadoras basadas en ligandos dadores bien definidos que contienen complejos metálicos, que se denominan complejos post-metaloceno, dan productos que tienen una mejor incorporación del comonomero y una distribución de pesos moleculares estrecha. Sin embargo, con frecuencia, estos catalizadores tienen a menudo una baja estabilidad a altas temperaturas y proporcionan pobres eficiencias catalíticas, especialmente a temperaturas de polimerización elevadas.

10 Se describen ejemplos de un tipo de los catalizadores post-metaloceno precedentes en el documento de la patente de Estados Unidos 6.897.276, en el cual se describen complejos de metales de los grupos 3-6 o lantánidos, preferentemente complejos de metales del grupo 4, de ligandos aromáticos divalentes puente que contienen un grupo quelante o complejante que es una base de Lewis divalente.

15 El documento de la patente de Estados Unidos US-A-2005/0164872 describe complejos metálicos con ligandos bis-aromáticos puente que catalizan, entre otras, la polimerización etileno / olefina para preparar polímeros con una alta incorporación de comonomero. Los complejos incluyen algo dentro de la definición de los complejos de zirconio usados en la presente invención. Se hace referencia a polimerización en disolución a temperaturas por encima de 130 °C pero todas las polimerizaciones etileno / olefina puestas como ejemplo se llevaron a cabo a 110 °C. También se hace referencia al uso de agentes de transferencia de cadena pero no se emplea ninguno en las polimerizaciones etileno / olefina puestas como ejemplo. En las polimerizaciones etileno / olefina puestas como ejemplo el activador es tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N'-dimetilaniilinio y se usa metilalumoxano modificado para alquilar los ligandos del catalizador.

25 El documento de la patente WO-A-2006020624 describe entre otros procesos una polimerización etileno / olefina que emplea una composición catalizadora heterogénea que comprende como sustrato un compuesto de óxido inorgánico sólido, en forma de partículas, de alta área superficial y modificado en la superficie; un complejo de metal del grupo 4 de un ligando bis(hidroxiaril-ariloxi) y un co-catalizador de activación. El metal del grupo 4 preferido y el único que se pone como ejemplo es hafnio. Se hacen referencias a una temperatura de reacción preferida de 70 a 150 °C, más preferentemente de 90 a 135 °C; al uso de agentes de transferencia de cadena y a polimerización en disolución. todas las polimerizaciones ejemplificadas son homopolimerizaciones de propileno que se llevan a cabo sin presencia de un agente de transferencia de cadena a 60 °C utilizando bien el aducto de trimetilaluminio de (p-hidroxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metilbis(grupo alquilo de 18 a 22 átomos de carbono)amonio o metaalumoxano como co-catalizador.

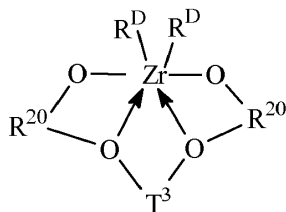
35 Son convenientes en especial temperaturas de reacción en disolución más altas para polimerizaciones de olefinas con el fin de mejorar la eficiencia del proceso y para producir en el polímero resultante ramificación de cadena larga. Se cree que la ramificación de cadena larga en polímeros de olefina se produce, en una realización, por la incorporación de polímeros terminados en grupos vinilo, generados, in situ, por eliminación β -hidruro, que da como resultado la formación de grupos vinilo en las cadenas de polímero crecientes. Estos procesos resultan beneficiados por el empleo de altas temperaturas de reacción y altas condiciones de conversión del monómero. De acuerdo con ello, es altamente deseada la selección de las composiciones catalizadoras capaces de incorporar ramificaciones de cadena larga, como por ejemplo la reincorporación de los polímeros terminados en grupos vinilo producidos *in situ*, bajo las condiciones extremas de reacción precedentes.

45 Hemos descubierto ahora que ciertos complejos de metales se pueden emplear en un proceso de polimerización en disolución para preparar interpolímeros de alto peso molecular que contienen etileno que contienen cantidades relativamente grandes de ramificación de cadena larga con altas conversiones de olefina si se observan ciertas condiciones de proceso. Los productos de polímero resultantes poseen propiedades convenientes como una mejor flexibilidad, una densidad disminuida (mayor incorporación del comonomero) y capacidad de procesado mejorada (menos energía necesaria para la extrusión, fractura del fundido disminuida y disminución de las imperfecciones de la superficie o formación de "piel de tiburón"). Además, hemos descubierto que estas composiciones catalizadoras mantienen su alta actividad catalizadora y su capacidad de formación de ramas de cadena larga usando proporciones molares relativamente bajas de co-catalizadores de alumoxano convencionales. El uso de cantidades menores de co-catalizadores de alumoxano (disminuidas hasta 90 por ciento o más, comparadas con las cantidades empleadas en los procesos convencionales) permite la preparación de productos de polímeros que tienen un menor contenido de metal y, en consecuencia, mayor transparencia, mejores propiedades dieléctricas y otras propiedades físicas mejoradas. Además, el uso de menores cantidades de co-catalizadores de alumoxano produce como resultado una disminución de los costes de producción del polímero.

Sumario de la invención

55 De acuerdo con la presente invención, se proporciona ahora un procedimiento para polimerización de etileno y de una o más α -olefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono o diolefinas en condiciones de polimerización en disolución, para preparar un interpolímero de alto peso molecular que tiene una distribución de pesos moleculares

estrecha y una capacidad de procesamiento mejorada, comprendiendo dicho procedimiento llevar a cabo la polimerización en presencia de una composición catalizadora que comprende un complejo de zirconio de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



5 en la que:

cada R^{20} es independientemente uno de otro, un grupo arileno o un grupo arileno sustituido de manera inerte de 6 a 20 átomos sin contar los átomos de hidrógeno o cualquier átomo de cualquier sustituyente, estando dicho grupo sustituido en la posición adyacente al enlace oxil-metal por un ligando cíclico, conteniendo dicho ligando cíclico de 6 a 30 átomos sin contar los de hidrógeno;

10 T^3 es un grupo hidrocarbonado o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno o un grupo derivado de ellos sustituido de forma inerte; y

15 cada R^D , de manera independiente uno de otro, es un grupo ligando monovalente que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o bien dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente que tiene de 1 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno; de forma que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 250 °C para preparar un polímero que tiene una densidad comprendida entre 0,855 y 0,950 g/cm³, un índice de fluidez, I_2 , < 2,0, una eficiencia de catalizador mayor de 0,5 g_{polímero}/μg_{metal}, e $I_{10}/I_2 \geq 10,0$, y en el que está presente un agente de transferencia de cadena en una cantidad tal que la disminución de Mw del polímero resultante es >30 por ciento respecto del Mw del polímero resultante que se produce en ausencia del agente de transferencia de cadena.

20 Adicionalmente, es posible producir interpolímeros que poseen pesos moleculares relativamente altos (con, de manera correspondiente, índices de fusión bajos) y con altos niveles de incorporación de comonomero (bajas densidades), que tienen valores relativamente altos del cociente I_{10}/I_2 , debido a la presencia de ramificación de cadena larga. Esta combinación única de propiedades del polímero es también alcanzable utilizando proporciones molares bajas (de 200 o menos, preferentemente de 100 o menos, más preferentemente de 80 o menos, tomando como base el zirconio) de un catalizador de alquilalumoxano o de un co-catalizador de un alumoxano modificado con trialquilaluminio. Los polímeros se pueden preparar en condiciones de alta temperatura y alta conversión con eficiencias de catalizador altas.

30 La presente invención es para utilizar en condiciones de polimerización en disolución en continuo en las que se añade de manera continua una mezcla de reacción que comprende un complejo metálico, un co-catalizador activador o una mezcla de co-catalizadores, opcionalmente un agente de transferencia de cadena y un etileno y al menos una α -olefina que tiene de 3 a 30 átomos de carbono, a un reactor que funciona en condiciones de polimerización en disolución y en las que se elimina de dicha mezcla un producto polimérico, en forma continua o semi-continua. En una realización, la invención se usa para preparar copolímeros de etileno y de al menos una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente etileno y y al menos una α -olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, que tienen capacidad de procesamiento mejorada.

35 La invención es particularmente adecuada para la producción de resinas que se usan en la capa de aislamiento de alambres metálicos y cables, en especial en aplicaciones de medio y alto voltaje y en películas y objetos extruidos que tienen una apariencia superficial mejorada y que consumen menos energía para su preparación.

Descripción detallada de la invención

40 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A menos que se afirme lo contrario, esté implícito a partir del contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son los habituales en la fecha de presentación de esta descripción.

45 El término "que comprende" y sus derivados no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier otro aditivo, adyuvante o compuesto, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier

relación de hechos posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

- 5 Tal como se usa en el presente documento con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente de otro modo, el singular incluye todas las formas isómeras y viceversa (por ejemplo, "hexano" incluye todos los isómeros del hexano individual o colectivamente). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan indistintamente en la presente memoria para referirse a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término "átomo" se refiere al constituyente más pequeño de un elemento con independencia del estado iónico, es decir, independientemente de si el mismo lleva o no una carga o carga parcial o está enlazado 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 no presenta un punto de fusión cristalino determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) o una técnica equivalente.
- 10 El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen únicamente átomos de hidrógeno y de carbono, incluyendo especies ramificadas y no ramificadas, saturadas y no saturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Ejemplos de dichos sustituyentes son los 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 hidrocarbilos. La expresión "heteroátomo que contiene hidrocarbilo" o "heterohidrocarbilo" se refiere a grupos monovalentes en los que al menos un átomo distinto del hidrógeno o el carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. El término "heterocarbilo" se refiere a los 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 dos heteroátomos cualesquiera pueden ser un enlace covalente sencillo o múltiple o un enlace de coordinación u otro enlace dador. Por lo tanto, un grupo alquilo sustituido con un heterocicloalquil-, heterocicloalquil- sustituido con aril-, heteroaril-, heteroaril- sustituido con alquil-, alcoxi-, ariloxi-, dihidrocarbiliboril-, dihidrocarbiliofosfino-, dihidrocarbilibamino-, trihidrocarbilsilil- o hidrocarbilseleno- está dentro del alcance del término heteroalquilo. Entre los ejemplos de grupos heteroalquilo específicos se incluyen grupos cianometilo, benzoilmetilo, (2-piridil)metilo y trifluorometilo.
- 15 Cuando se usa en la presente memoria, el término "aromático" se refiere a un sistema poliatómico, cíclico, de anillos conjugados que contiene $(4\delta+2)$ electrones π , donde δ es un número entero superior o igual a 1. El término "condensado", cuando se usa en la presente memoria con respecto a un sistema anular que contiene dos o más anillos poliatómicos cíclicos, significa que con respecto a al menos 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 anillo aromático simple o anillos aromáticos múltiples que están condensados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los ejemplos de anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.
- 20 "Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno, unidos a cualquier átomo de carbono, están reemplazados por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalógenos (p. ej., CF_3), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que estén condensados con el (los) anillo(s) aromático(s), enlazados covalentemente o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo de enlace común puede ser también un carbonilo como en la benzofenona u oxígeno como en el difeniléter o nitrógeno como en la difenilamina.
- 25 La invención proporciona un procedimiento con una nueva solución para preparar polímeros de olefinas utilizando una composición catalizadora que comprende un complejo de metal de transición a alta temperatura, con alta eficiencia del catalizador y alta conversión del monómero, en el que los polímeros producidos comprenden un contenido de ramificación de cadena larga aumentado. Los polímeros producidos tienen peso molecular alto ($I_2 < 2,0$) y poseen $I_{10}/I_2 \geq 10$ preferentemente con una distribución estrecha de pesos moleculares ($M_w/M_n < 3,0$), lo cual indica la presencia de ramificación de cadena larga. Tales polímeros se emplean adecuadamente cuando se desea mejorar el rendimiento en la extrusión, tal como en las calidades de polímero para moldeo y extrusión, especialmente para películas, espumas o aplicaciones de aislamiento de alambres y cables.
- 30 El término "polímero", tal como se usa en este documento, se refiere a un compuesto macromolecular preparado por medio de polimerización de uno o más monómeros. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término "interpolímero" se usa en este documento de manera equivalente al 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 cadena / formación de olefina *in situ*, y reincorporación de la olefina formada *in situ*. De acuerdo con ello, los copolímeros pueden resultar de la polimerización de un único monómero, en las condiciones correctas de operación. El monómero menos predominante del copolímero o interpolímero resultante se denomina generalmente con el término "comonómero". La longitud de cadena de las ramas de cadena larga resultantes mencionadas

previamente en el texto es, consecuentemente, mayor que la longitud de carbonos resultante de la polimerización de cualquier comonomero añadido de forma deliberada y, en particular, es mayor de 6 átomos de carbono para los copolímeros etileno / 1-octeno. La presencia de ramificación de cadena larga también se puede detectar por el aumento de la sensibilidad a la cizalladura del polímero, como se describe en el documento de la patente EP-A-608,369, y en otros lugares, o se determina mediante la relación de índices de fluidez (MIR, por sus siglas en inglés), una proporción entre las viscosidades del fundido del polímero bajo diferentes cargas, en especial I_{21}/I_2 .

El procedimiento descrito en este documento se puede emplear para preparar copolímeros de etileno con una o más olefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono y, de manera opcional, una o más diolefinas con 4 a 20 átomos de carbono y especialmente copolímeros de: etileno / propileno, etileno / 1-buteno, etileno / 1-hexeno, etileno / 4-metil-1-penteno, etileno / estireno, etileno / propileno / estireno y etileno / 1-octeno, así como copolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, por ejemplo interpolímeros EPDM.

Generalmente, las condiciones de polimerización se refieren a la temperatura, presión, contenido de monómero (incluyendo concentración de monómero), concentración de catalizador, concentración de co-actulizador, conversión de monómero u otras condiciones que influyen en las propiedades del polímero resultante. Se pueden preparar polímeros de alto peso molecular funcionando en condiciones de polimerización del proceso como las descritas, polímeros que presentan una relativamente alta incorporación de comonomero con altas actividades de catalizador, un bajo uso de co-catalizador y valores altos de I_{10}/I_2 o MIR. En particular, son posibles actividades (basadas en el peso de polímero con respecto al peso de metal de transición) mayores de 0,5 g/μg, preferentemente mayores de 0,55 g/μg e incluso mayores de 0,6 g/μg.

El peso molecular promedio en peso del polímero (M_w) se mide mediante cromatografía de permeación en gel, una técnica que se describe en el documento de la patente de Estados Unidos 5.272.236. De forma alternativa, se puede emplear como indicación del peso molecular el índice de fluidez I_2 , I_{10} o I_{21} , medido, por ejemplo, según el método ASTM D-1238. Generalmente, el índice de fluidez está relacionado de manera inversa con el peso molecular del polímero. Cuanto mayor es el peso molecular del polímero, menor es el índice de fluidez, aunque la relación no es necesariamente lineal.

La presente invención implica un procedimiento que comprende poner en contacto etileno y una o más α -olefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono en un proceso de polimerización en disolución. El procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso para emplearlo en condiciones de polimerización en las cuales se añade de manera continua o de forma intermitente una mezcla de reacción que comprende un complejo metálico, un co-catalizador de activación, etileno y al menos un comonomero de α -olefina con 3 a 20 átomos de carbono (o los componentes individuales de la misma) a un reactor que funciona en condiciones de polimerización en disolución, opcionalmente con la presencia adicional de un agente de transferencia de cadena y en las cuales el producto polimerizado se elimina de dicho reactor de forma continua o semicontinua. Este procedimiento puede consistir en:

1) Polimerizar etileno y una o más α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono o diolefinas utilizando un complejo de zirconio y un co-catalizador, en condiciones de polimerización de disolución, en continuo, a una temperatura de 120 a 250 °C, preferentemente de 130 a 250 °C, en condiciones de alta conversión de etileno (>85 por ciento, preferentemente >90 por ciento), lo que da como resultado un polímero con una densidad comprendida entre 0,855 y 0,950 g/cm³, preferentemente entre 0,855 and 0,885 g/cm³ y un índice de fluidez bajo ($I_2 < 2,0$) con una eficiencia del catalizador mayor de 0,5 g_{polímero}/μg_{metal}, y con $I_{10}/I_2 \geq 10$ o MIR de 30 a 80.

2) Polimerizar etileno y una o más α -olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y/o diolefinas usando un complejo de zirconio y de 10 a 200 moles de un alumoxano por mol de zirconio, en condiciones de polimerización en disolución, en continuo, a una temperatura de 120 a 250 °C, preferentemente de 130 a 250 °C, en condiciones de alta tasa de conversión de etileno (>85 por ciento, preferentemente >90 por ciento), lo que da como resultado un polímero con una densidad comprendida entre 0,855 y 0,950 g/cm³, preferentemente entre 0,855 y 0,885 g/cm³, e $I_2 < 5,0$ con una eficiencia del catalizador mayor de 0,5 g_{polímero}/μg_{metal} y con pocos restos de catalizador y co-catalizador, que producen un polímero que tiene un factor de disipación a 130 °C inferior al 1 por ciento, preferentemente menor de 0,5 por ciento e incluso más preferentemente menor de 0,25 por ciento y con $I_{10}/I_2 \geq 10$ o MIR con valores de 30 a 80.

3) Polimerizar etileno y una o más α -olefinas de 3 a 8 átomos de carbono utilizando un complejo de zirconio y un co-catalizador de activación, en condiciones de polimerización en disolución, en continuo, a una temperatura de 120 a 250 °C, preferentemente de 130 a 250 °C, en condiciones de alta conversión del etileno (>85 por ciento, preferentemente >90 por ciento), lo que da como resultado un polímero con una densidad entre 0,855 y 0,950 g/cm³, preferentemente entre 0,855 y 0,885 g/cm³, un índice de fluidez (MI, por sus siglas en inglés) de 0,1 a 40 e $I_{10}/I_2 > 11,75(MI)^{-0,188}$, preferentemente $I_{10}/I_2 > 12,72(MI)^{-0,168}$.

De manera sorprendente, los complejos metálicos de la presente invención son capaces de producir polímeros de peso molecular extremadamente alto en diversas condiciones de polimerización y con eficiencias de catalizador mayores de 0,5 g_{polímero}/μg_{metal}, lo cual permite el uso de un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular sin necesidad de sacrificar la distribución de pesos moleculares o el contenido de ramificación de cadena larga. Se usa una cantidad suficiente de agente de transferencia de cadena de forma que se produzca una

disminución sustancial de peso molecular (> 30 por ciento), en comparación con una polimerización comparativa sin el uso de agente de transferencia de cadena. Cuando el agente de transferencia de cadena es hidrógeno, se usa al menos 0,015 por ciento en moles (tomando como base etileno) y se usa un máximo de 2 por ciento en moles. Especialmente sorprendente es el hecho de que se pueden preparar polímeros de muy baja densidad (alto contenido de monómero) con altos niveles de agentes de transferencia de cadena, permitiéndose a la vez polímeros con valores altos de I_{10}/I_2 , utilizando opcionalmente niveles bajos de activadores de alumoxano. Generalmente, el uso de altos niveles de agente de transferencia de cadena y altos niveles de comonómero con catalizadores convencionales da como resultado la producción de un aumento en los niveles de grupos finales no polimerizables, lo que produce como resultado una reducción de la formación de ramas de cadena larga y la producción de polímeros con bajos valores de I_{10}/I_2 .

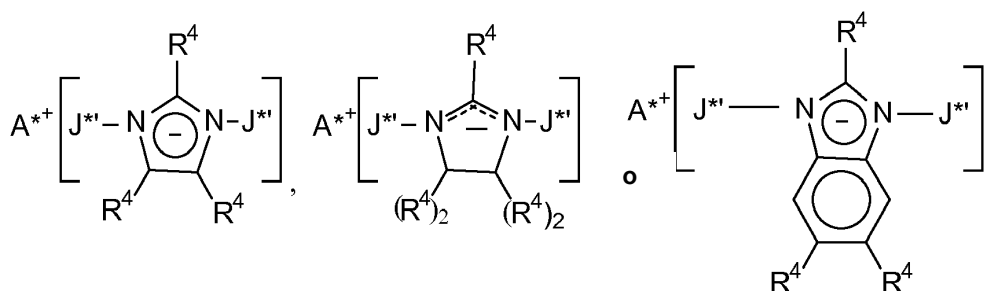
Los complejos metálicos se activan de varias formas para dar lugar a compuestos de catalizador que tienen un sitio de coordinación vacante que dará lugar a la coordinación, inserción y polimerización de monómeros polimerizables por adición, especialmente olefina(s). Para los fines de la presente memoria descriptiva de patente y de las reivindicaciones adjuntas, el término "activador" o "co-catalizador" significa cualquier compuesto o componente o método que puede activar el complejo metálico de la forma anterior. Ejemplos no limitantes de activadores apropiados 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 especies catalíticamente activas.

Se cree, sin que se desee adherirse de manera absoluta a tal creencia, que, en una realización de la invención, la activación del catalizador supone la formación de una especie catiónica, parcialmente catiónica o zwitteriónica, mediante transferencia de protones, oxidación o cualquier otro proceso de activación adecuado. Se comprende que la presente invención funciona y es completamente posible con independencia de que se produzcan o no realmente tales especies identificables como catiónicas, parcialmente catiónicas o zwitteriónicas durante el proceso de la activación, también denominado de manera equivalente en este documento "proceso de ionización" o "proceso de activación iónica".

Los co-catalizadores ionizantes pueden contener un protón activo, o algunos otros cationes asociados con un anión del compuesto ionizante, pero no coordinados o solo débilmente coordinados al mismo. Tales compuestos se describen en las publicaciones de las patentes europeas EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277 003 and EP-A-277004 y en los documentos de las patentes de Estados Unidos: 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 un catión de amonio, especialmente las que contienen cationes de amonio con sustitución de trihidrocarbilo que contienen uno o dos grupos alquilo que tienen de 10 a 40 átomos de carbono, en especial cationes de metilbis(octadecil)-amonio y metilbis(tetradecil)-amonio y un anión no coordinante, especialmente un anión tetraquis(perfluoro)arilborato, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. Se ha de entender también que el catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de diferentes longitudes. Por ejemplo, el catión de amonio protonado procedente de la amina de cadena larga disponible comercialmente que comprende una mezcla de dos grupos alquilo de 14, 16 o 18 átomos de carbono y un grupo metilo. Dichas aminas se encuentran disponibles en la empresa Chemtura Corp., con el nombre comercial de Kemamine™ T9701 y en la compañía Akzo-Nobel con el nombre comercial de Armeen™ M2HT. Un activador de sal de amonio preferido es tetraquis(pentafluorofenil)borato de metil di(alquil con 14 a 20 átomos de carbono)amonio.

También se consideran para ser usados en la presente invención los métodos de activación que usan compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que son capaces de formar composiciones activas de catalizador, tales como sales de ferroceno de los aniones no coordinantes anteriores, y que se describen en los documentos de las patentes EP-A-426637, EP-A-573403 y USP 5.387.568. También se incluye el uso de ácidos fuertes de Lewis, especialmente compuestos de tris(perfluoro)aril borano, tal como tri(pentafluorofenil)borano, que son capaces de abstracción de grupos de ligandos, especialmente un ligando hidrocarbilo, formándose de este modo un contra anión no coordinante para el derivado catiónico del complejo metálico.

Una clase de co-catalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, descritos además en la patente estadounidense 6.395.671, se puede usar adecuadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para polimerización olefínica. Generalmente, estos co-catalizadores (ilustrados por los que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida o bencimidazolida sustituida) se pueden representar como sigue:



en donde:

A*+ es un catión, especialmente un catión que contiene un protón, y preferentemente es un catión de trihidrocarbílamoio que contiene uno o dos grupos alquilo (que tienen de 10 a 40 átomos de carbono), especialmente un catión de metil-di-alquilo (con 14 a 20 átomos de carbono)-amioio;

R⁴, de forma independiente en cada aparición, es hidrógeno o halógeno, un grupo hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo (incluyendo grupos mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógeno, preferentemente un alquilo de 1 a 20 átomos de carbono y

J* es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio.

Entre los ejemplos de estos activadores catalíticos se incluyen sales de trihidrocarbílamoio, especialmente sales metildi(alquilo(grupo alquilo que tiene de 14 a 20 átomos de carbono))amónicas de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina,
 bi(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina, 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, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-
 bis(heptadecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-
 undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-
 4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-dimetilbenzimidazolidina, y bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-
 bis(undecil)benzimidazolidina.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2,2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. La invención considera también combinaciones de activadores, por ejemplo, los alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones; véanse por ejemplo el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes estadounidenses 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos catalíticos activadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento de la patente EP-A-781299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses US 5.849.852, 5.859, 653, 5.869.723, en el documento EP-A-615981 y en la publicación PCT WO 98/32775.

Otra clase apropiada de activadores organometálicos o co-catalizadores son los aluminoxanos, también denominados alquilaluminoxanos. Los alumoxanos son activadores muy conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metalocénico para preparar catalizadores de polimerización por adición. Existe una diversidad de métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados; ejemplos no limitantes de los mismos se describen en los documentos de las patentes de EEUU números 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; las publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y la publicación PCT WO 94/10180. Alumoxanos preferidos son alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente metilalumoxano modificado con tri(alquilo(grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono)aluminio, incluyendo metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio, disponible comercialmente como MMAO-3A o metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio, disponible comercialmente como MMAO-12, de Akzo Nobel, Inc.

Dentro del alcance de la presente invención está el uso de alumoxano(s) o alumoxano(s) modificado(s) como activador o como componente terciario en el proceso de la invención. Es decir, se puede usar el compuesto solo o

en combinación con otros activadores, bien neutros o bien iónicos, tales como compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano polihalogenados como se describe en el documento de la patente WO 98/43983, y combinaciones de dos o más de estos materiales. Cuando se usa como componente terciario, la cantidad empleada de alumoxano es generalmente menor que la necesaria para activar eficazmente el complejo metálico cuando se emplea solo. En esta realización, se cree, sin que necesariamente se desee adherirse completamente a dicha creencia, que el alumoxano no contribuye de manera significativa a la activación real del catalizador. A pesar de lo anterior, debe entenderse que no se excluye necesariamente alguna participación del alumoxano en el proceso de activación.

Entre los alumoxanos apropiados se incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO) así como también alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con trihidrocarbilaruminio, tri(hidrocarbilo)aluminio- halogenado o tri(hidrocarbilo)boro halogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado. Dichos co-catalizadores de activación se han comentado previamente en los documentos de las patentes de Estados Unidos 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379 y en otros lugares. Compuestos preferidos de alumoxano modificado con ácido de Lewis son metalumoxano modificado con tri(i-butil)aluminio y metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio que contiene de 10 a 30, preferentemente de 15 a 30, preferentemente de 15 a 25 % en moles de contenido de i-butilo y de 10 a 20, preferentemente, de 12 a 18 por ciento en moles de contenido de n-octilo, respectivamente, estando los porcentajes molares basados en el contenido total de ligando alquilo. El alumoxano o el activador de alumoxano modificado con ácido de Lewis se utiliza preferentemente en proporciones molares de co-catalizador:catalizador de 20-200, más preferentemente de 20-150, y del modo más preferido de 20-80.

Debido a la capacidad para ser activados a niveles relativamente bajos de co-catalizadores de alumoxano o alumoxano modificado con ácido de Lewis al tiempo que se mantiene una alta eficacia del catalizador, los presentes complejos de zirconio puede lograr niveles reducidos de subproductos de co-catalizador en el polímero resultante, junto con una formación de ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Esto a su vez permite que los polímeros se empleen en aplicaciones exigentes que previamente han resultado inadecuadas para interpolímeros de etileno / α -olefina, tal como alambre y cable para aislamiento eléctrico y procesos de conformación por extrusión para perfiles, tuberías y otras aplicaciones, manteniendo a la vez buenas flexibilidad y propiedades de procesado.

De manera apropiada, se emplean procesos de polimerización de reactor múltiple en la presente invención. Ejemplos que incluyen tales son los que se describen en el documento de la patente de Estados Unidos 3.914.342, entre otros. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo, empleándose al menos una composición de catalizador de acuerdo con la presente invención en al menos uno de los reactores. Uno o ambos reactores pueden contener también al menos dos catalizadores que tienen diferente capacidad de incorporación de comonomero y/o diferente capacidad de variación 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 preferentemente de 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). Los productos de ambos reactores pueden tener densidades similares o diferentes. El producto final es una mezcla de los efluentes de los dos reactores que se combinan antes de la desvolatilización, para dar como resultado una mezcla uniforme de los dos productos poliméricos. En otra realización, el peso molecular de los productos de ambos reactores es casi el mismo, pero las densidades varían en un grado tal que uno de los reactores produce un polímero con una densidad en el intervalo 0,865-0,895, mientras que el otro reactor produce polímero con una densidad diferente en el intervalo 0,885-0,950. Tal procedimiento de reactor dual/catalizador dual permite la preparación de productos con propiedades adaptadas. En una realización, los reactores están conectados en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga al segundo reactor y se añaden opcionalmente al segundo reactor monómero, disolvente e hidrógeno de nuevo aporte. Se ajustan las condiciones del reactor de manera que la proporción en peso del polímero producido en el primer reactor con respecto al producto en el segundo reactor esté idealmente dentro del intervalo de 20:80 a 80:20. La persona conocedora de la técnica se dará cuenta de que el anterior proceso de reactor dual es capaz de producir mezclas poliméricas dentro del reactor que tienen una distribución ensanchada de peso molecular o índice de polidispersidad (PDI). Los polímeros preferidos preparados de la forma anterior tienen un PDI de 2,8 a 10,0, más preferentemente de 3,0 a 7,0. Además, en una realización conveniente, el componente de alto peso molecular contiene cantidades mayores de comonomero (densidad más baja) que el componente de bajo peso molecular.

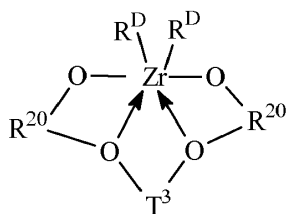
En una realización, uno de los reactores del proceso de polimerización, que incluye el primero de los dos reactores que operan en serie, contiene un catalizador heterogéneo Ziegler-Natta o un catalizador que contiene cromo, tal como uno de los numerosos catalizadores conocidos en la técnica. Entre los ejemplos de catalizadores Ziegler-Natta se incluyen, pero no se limitan a ellos, catalizadores basados en titanio soportados en $MgCl_2$, y comprenden adicionalmente compuestos de aluminio que contienen al menos un enlace aluminio-alquilo. Entre los catalizadores adecuados de tipo Ziegler-Natta se incluyen los descritos en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.612.300, 4.330.646 y 5.869.575, si bien las posibilidades no se limitan a ellos; en dichos documentos se describe su preparación. Catalizadores basados en cromo apropiados se describen en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.981.927, 4.835.219, 4.564.660, 4.173.548, 3.953.413 y en otros lugares.

Los procesos de catalizador múltiple de reactor individual también son útiles en la presente invención. En una realización, se introducen en un único reactor dos o más catalizadores, en las condiciones de alta conversión de

monómero que se describen en este documento, de modo que cada catalizador produce inherentemente diferentes copolímeros de poliolefina. En una realización, se forma un producto de peso molecular relativamente alto (M_w de 100.000 a más de 1.000.000, más preferentemente de 200.000 a 500.000) a partir de un catalizador, mientras que en el segundo reactor se forma un producto de peso molecular relativamente bajo (M_w de 2.000 a 300.000) a partir del otro catalizador. Ambas composiciones catalizadoras pueden tener una capacidad de incorporación del comonómero similar o diferente; al menos una de ellas comprende un complejo metálico como se explica en este documento. El polímero resultante tendrá propiedades que dependen de la proporción de los dos catalizadores que se empleen en el reactor individual. Combinaciones apropiadas de peso molecular de polímero, capacidad de incorporación de comonómero, procesos y proporciones de catalizadores para dichos productos se describen en el documento de la patente de Estados Unidos 6.924.342. Debido a la compatibilidad única de las presentes composiciones de catalizado con otros catalizadores de polimerización de olefinas, incluyendo los catalizadores de Ziegler/Natta, la segunda composición de catalizador puede comprender un complejo metálico, como se ha descrito anteriormente, un metaloceno u otro complejo metálico que contiene un grupo ligando con enlace- π (incluyendo complejos metálicos de geometría impedida) o un complejo metálico que contiene un grupo de ligando de heteroátomo polivalente, especialmente complejos basados en piridilamina o imidazolilamina y complejos metálicos del Grupo 4 basados en bifenilfenol ligado con oxígeno tetradentado.

COMPLEJOS METÁLICOS

Los complejos metálicos para usar de acuerdo con la presente invención son compuestos que corresponden a la fórmula:



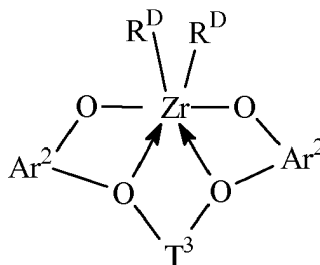
en la que:

cada R^{20} es independientemente uno de otro un grupo arileno o un grupo arileno sustituido de manera inerte de 6 a 20 átomos sin contar los átomos de hidrógeno o cualquier átomo de cualquier sustituyente, estando dicho grupo sustituido en la posición adyacente al enlace oxil-metal por un ligando cíclico, conteniendo dicho ligando cíclico de 6 a 30 átomos sin contar los de hidrógeno;

T^3 es un grupo hidrocarbonado o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno o un grupo derivado de ellos sustituido de forma inerte; y

cada R^D , independientemente uno del otro, es un grupo ligando monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o bien dos grupos R^D juntos forman un grupo ligando divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sin contar hidrógenos.

Preferentemente, tales complejos corresponden a la fórmula:



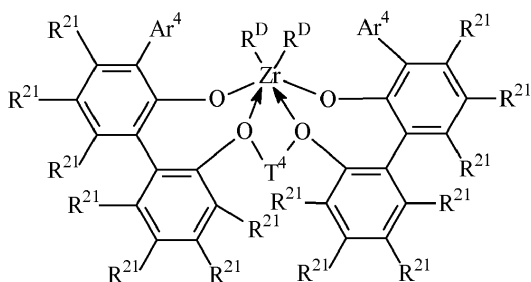
en donde:

cada Ar^2 , independientemente uno del otro, es un grupo fenileno o un grupo fenileno sustituido con un grupo alquilo, arilo, alcoxi o amino, que tiene de 6 a 20 átomos, sin contar los de hidrógeno o cualesquiera átomos de cualquier sustituyente y que están además sustituidos en la posición adyacente al enlace oxil-metal con un grupo arilo policíclico que contiene de 6 a 30 átomos sin contar los de hidrógeno;

T³ es un grupo puente hidrocarbonado divalente que tiene de 2 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno, preferentemente un grupo divalente, sustituido o no sustituido, alifático con 3 a 6 átomos de carbono, cicloalifático o cicloalifático bis(alquileno)-sustituido; y

5 cada R^D, independientemente uno del otro, es un grupo ligando monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o bien dos grupos R^D juntos forman un grupo ligando divalente que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, sin contar hidrógenos.

Más ejemplos preferidos de complejos metálicos adecuados para usarlos en esta invención incluyen los compuestos de fórmula:



10 donde

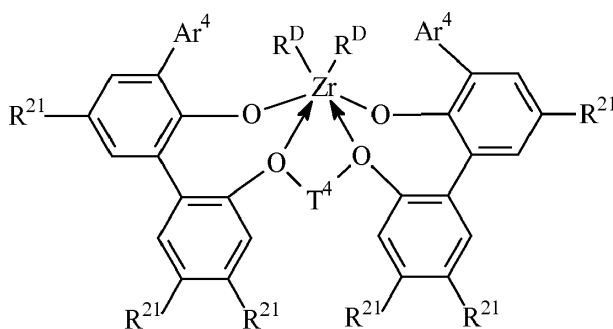
cada Ar⁴, independientemente uno de otro, es un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o cualquier derivado del mismo con sustituyentes inertes, en especial, 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracén-5-ilo, 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracén-5-ilo;

15 cada T⁴, independientemente uno de otro, 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 de dichos grupos con sustituyentes inertes;

R²¹, independientemente en cada caso, es un hidrógeno, un halógeno, un hidrocarbilo, un trihidrocarbilsililo, un trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar los del hidrógeno; y

20 cada R^D, independientemente uno del otro, es un halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo que tiene un máximo de 20 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^D juntos forman un grupo divalente hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo o trihidrocarbilsililo que tiene un máximo de 40 átomos de carbono, sin contar los de hidrógeno.

Complejos metálicos especialmente preferidos son los de fórmula:



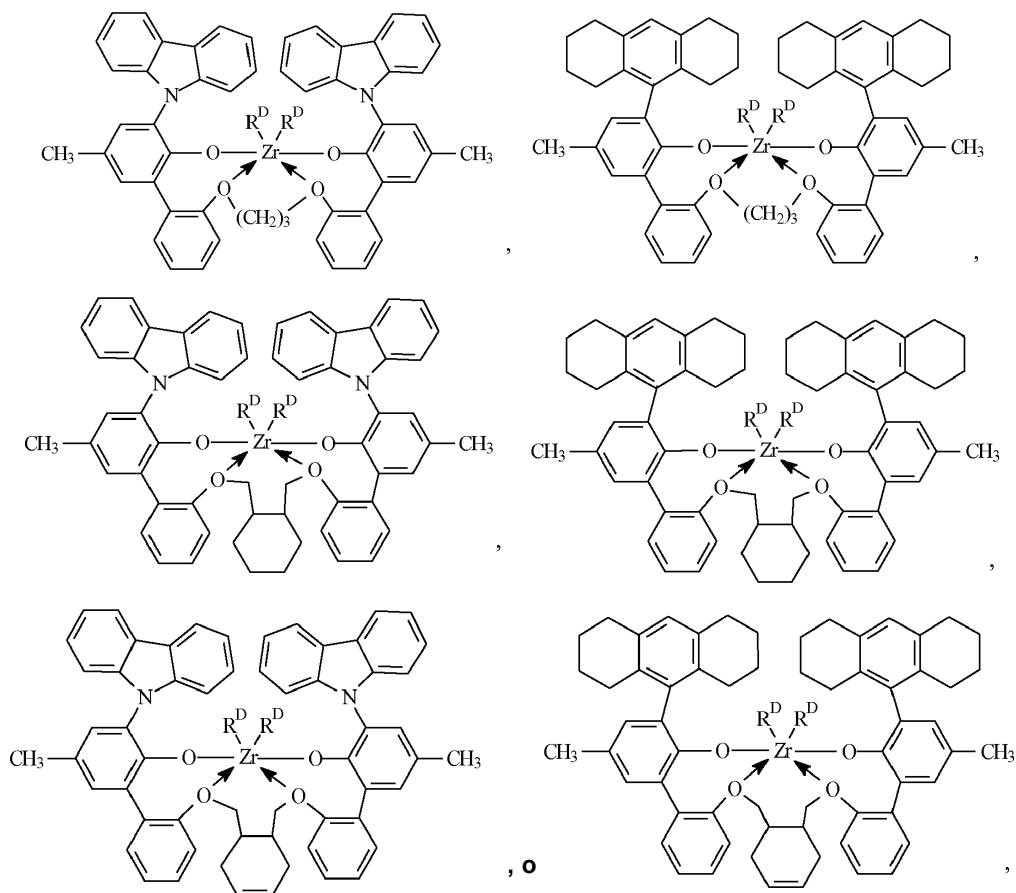
25 donde cada Ar⁴, independientemente uno de otro, es un dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o un antracén-5-ilo;

R²¹, independientemente en cada caso, es un hidrógeno, un halógeno, un hidrocarbilo, un trihidrocarbilsililo, un trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar los del hidrógeno;

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

30 cada R^D, independientemente uno del otro, es un halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo que tiene un máximo de 20 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^D juntos forman un grupo divalente hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo o hidrocarbilsilanodiilo que tiene un máximo de 40 átomos de carbono, sin contar los de hidrógeno.

Comparados con los complejos metálicos que comprenden un grupo 1,4-butanodiilo T⁴, los complejos precedentes presentan eficiencias mejoradas en catálisis, en especial a temperaturas elevadas de polimerización. Los complejos metálicos especialmente preferidos de acuerdo con la invención corresponden a las fórmulas:



en la que R^D, independientemente de cada aparición, es cloro, metilo o bencilo.

Ejemplos específicos de complejos metálicos apropiados son los siguientes compuestos:

- 10 A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dibencilo;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 15 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- 20 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) difenilo;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio dimetilo; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio dicloruro; (IV)
- 5 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio dibencilo; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 10 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio dimetilo; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio dicloruro; (IV)
- 15 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio dibencilo; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 20 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-propanodiilzirconio dimetilo; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio dicloruro; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio dibencilo; (IV)
- 25 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 30 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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 35 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio dimetilo; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio dicloruro; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio dibencilo; (IV)
- 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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- 45 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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;

- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 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-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 10 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (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-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 15 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-propanodiilzirconio (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-propanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-1,3-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 20 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-1,3-propanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (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-fenoximetil))-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil))-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 30 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil))-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil))-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (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-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (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-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 40 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo;

- 5 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dimetilo;
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dicloruro y
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo.

- De manera conveniente, los complejos metálicos anteriores se pueden preparar por medio de procedimientos normalizados de metalación e intercambio de ligando que implican una fuente de un metal de transición y una fuente de ligando polifuncional neutro. Además, los complejos se pueden preparar también por medio de un procedimiento de eliminación amídica e hidrocarbilación partiendo de la correspondiente tetraamida de metal de transición y un agente hidrocarbillante, tal como trimetilaluminio. Las técnicas empleadas son análogas a o las mismas que las descritas en los documentos de las patentes de Estados Unidos 6.320.005, 6.103.657, o en los documentos WO 02/38628, WO 03/40195, US-A-2004/0220050 y en otros lugares.

- 15 El complejo metálico se activa para formar la composición de catalizador activa por medio de la combinación con el co-catalizador. La activación puede tener lugar antes de la adición de la composición de catalizador al reactor con o sin la presencia de otros componentes de la mezcla de reacción, o *in situ* a través de la adición por separado del complejo metálico y del co-catalizador de activación al reactor.

MONÓMEROS

- 20 Las mezclas de olefinas adecuadas para usar en esta invención incluyen las mezclas de etileno con uno o más compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tienen de 3 a 30 átomos de carbono (comonómeros) y que contienen una o más insaturaciones etilénicas. Ejemplos son olefinas o diolefinas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas. Entre los comonómeros preferidos se incluyen los siguientes, si bien las posibilidades no se limitan a ellos: propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, vinilciclohexano, estireno, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinilciclohexeno, dicitopentadieno, norbornadieno, etilidennorborneno y mezclas de estos compuestos.

- Los nuevos procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria son muy adecuados para la producción de polímeros olefínicos que comprenden monómeros aromáticos de monovinilideno incluyendo estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno y similares, y sus mezclas. En particular, siguiendo las enseñanzas de la presente memoria se pueden preparar de forma ventajosa interpolímeros que comprenden etileno y estireno. De manera opcional, se pueden preparar copolímeros que comprenden etileno, estireno y/o una alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y que comprende además, opcionalmente, un dieno conjugado o no conjugado con 4 a 20 átomos de carbono.

- Entre los dienos no conjugados adecuados se incluyen dienos de hidrocarburos de cadena recta, de cadena ramificada o cíclicos que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, 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 mezclados de dihidromirceno 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 anillo enlazados o con multianillos alicíclicos condensados, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-,2,5-dieno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno, tal como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos típicamente usados para preparar los EPDM, los dienos particularmente preferidos son el 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitopentadieno (DCPD). El dieno más especialmente preferido es el 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

- En general, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización de olefinas en disolución. Las temperaturas de polimerización preferidas dependen del contenido de comonómero del polímero resultante. Para polímeros cuya densidad varía de 0,855 a 0,885 g/cc, el intervalo de temperaturas preferidas varía de 120 a 250 °C, más preferentemente de 150 a 220 °C. Para polímeros cuya densidad varía de 0,885 a 0,955 g/cc, el intervalo de temperaturas preferidas varía de 160 a 250 °C, más preferentemente de 180 a 220 °C. Las presiones de polimerización preferidas van de la atmosférica a 3000 atmósferas (100 kPa a 300 MPa), más preferentemente de 1 MPa a 10 MPa. En la mayoría de las reacciones de polimerización la proporción molar catalizador : compuesto polimerizable empleada varía de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferentemente de 10^{-11} :1 a 10^{-5} :1. De forma muy conveniente, la reacción se lleva a cabo en condiciones de

polimerización en disolución, en continuo, esto es, en condiciones en las que el monómero o los monómeros se añaden continuamente a un reactor que está funcionando en condiciones de polimerización en disolución y el producto polimerizado se retira continuamente o de manera semicontinua y se recupera y reenvía a un segundo reactor.

- 5 De forma conveniente, la mezcla de polimerización comprende un diluyente líquido alifático o alicíclico. Entre los ejemplos de tales diluyentes líquidos alifáticos o alicíclicos se incluyen hidrocarburos de cadena recta o de cadena ramificada, como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de ellos; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas; e hidrocarburos perfluorados tales como los alcanos de 4 a 10 átomos de carbono perfluorados y similares. También pueden
10 incluirse pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos como tolueno, etilbenceno o xileno, pero no son preferidos. También son adecuadas las mezclas de los anteriores. Un diluyente líquido preferido es una mezcla de hidrocarburos alifáticos oligoméricos hidrogenados que tiene unos valores de intervalo de destilación, según ASTM D 86, de 118 °C para el punto de ebullición inicial (IBP, por sus siglas en inglés) y de 137 °C para la temperatura final o temperatura de "punto seco" y una gravedad específica a 15.6 °C, según el método ASTM D 1250 de 0,72,
15 vendida comercialmente con el nombre registrado Isopar™ E y obtenible de la compañía ExxonMobil Corporation.

Es conveniente en el presente proceso el uso de agentes de control del peso molecular o agentes de transferencia de cadena. Entre los ejemplos de dichos agentes de control de peso molecular se incluyen compuestos de hidrógeno, triálquilaluminio u otros agentes de transferencia de cadena conocidos. El agente de control de peso molecular o agente de transferencia de cadena más preferido es el hidrógeno. Una ventaja particular del uso de la
20 presente invención es la capacidad (dependiendo de las condiciones de reacción) de producir interpolímeros de etileno / α -olefina con una distribución de pesos moleculares estrecha, que preferentemente tienen una proporción Mw/Mn menor de 3,0 y, más preferentemente, menor de 2,6. Tales productos poliméricos con una distribución de pesos moleculares estrecha son muy convenientes debido a que tienen propiedades mejoradas de resistencia a la tracción, así como niveles reducidos de valores de metal y extraíbles.

25 Sin limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio para la realización del presente procedimiento de polimerización es el siguiente. En un reactor de depósito removido, se introducen los monómeros a polimerizar de manera continua 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 el co-catalizador y el agente de transferencia de cadena se introducen de forma continua o intermitente en la
30 fase líquida del reactor o en cualquier porción reciclada de ella. La temperatura y la presión del reactor se pueden controlar por ajuste de la relación disolvente/monómero, de la velocidad de adición del catalizador, y mediante el uso de serpentines de refrigeración o calentamiento, camisas o ambos. La velocidad de polimerización se controla mediante la velocidad de adición del catalizador. La presión se controla mediante la velocidad de flujo del monómero y con las presiones parciales de los componentes volátiles. El contenido de etileno del producto polimérico está
35 determinado por la relación entre el etileno y el comonómero en el reactor, la cual se controla por manipulación de las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, controlando otras variables de la polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero, o por medio del caudal del agente de transferencia de cadena mencionado anteriormente. A la salida del reactor, el efluente se pone en contacto con un agente de envenenamiento del
40 catalizador, tal como agua, vapor o un alcohol. La disolución de polímero se calienta opcionalmente, y el producto polimérico se recupera por vaporización súbita de los monómeros gaseosos así como del disolvente o diluyente residual a presión reducida y, en caso necesario, realización de una desvolatilización ulterior en un equipo tal como una extrusora desvolatilizadora. En un procedimiento en continuo, el tiempo medio de residencia del catalizador y el polímero en el reactor es generalmente de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

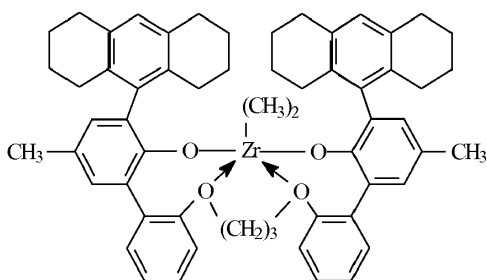
45 De manera alternativa, la polimerización anterior se puede realizar en un reactor de circulación en continuo con o sin un gradiente de monómero, comonómero, catalizador o co-catalizador establecido entre sus diferentes regiones o zonas, opcionalmente acompañado por la adición separada de catalizadores y/o de agente de transferencia de cadena, y operando en condiciones de polimerización en disolución adiabáticas o no adiabáticas o en combinaciones de las condiciones de reactor anteriores. Ejemplos de reactores de recirculación adecuados y de
50 diversas condiciones de operación adecuadas para su uso en ellos se encuentran en los documentos de las patentes de Estados Unidos 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

Se entiende que la presente invención es factible en ausencia de cualquier componente que no se ha descrito específicamente y que se puede combinar con cualquier otra reacción o procedimiento adecuados en un diseño de sistemas de polimerización multi-etapa. Los siguientes ejemplos se dan como ilustración adicional de la invención y
55 no deben interpretarse como limitativos. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en una base ponderal.

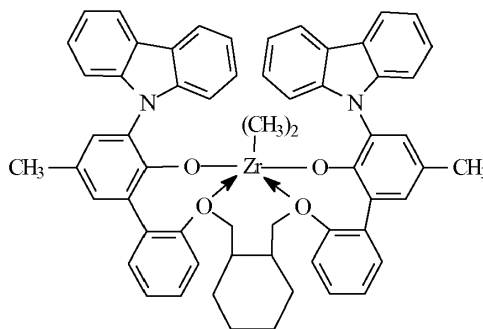
EJEMPLOS 1-10

Preparación del complejo metálico

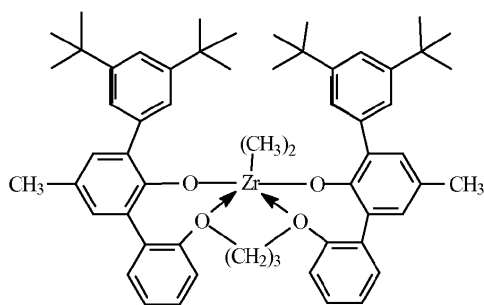
Se repitieron sustancialmente los procedimientos sintéticos del documento de la patente US-A-2004/0010103 para preparar los complejos metálicos A1 - A10.



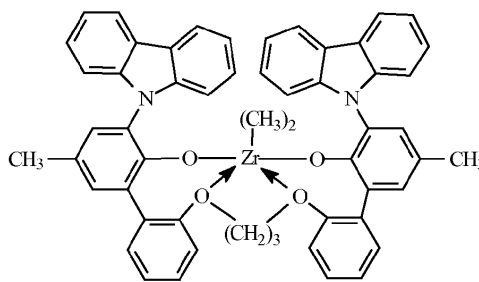
A1: bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidro-Antracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio(IV) dimetilo



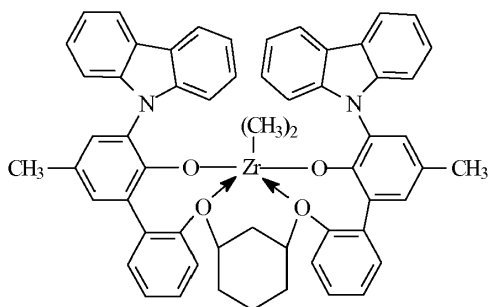
A2: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio(IV) dimetilo



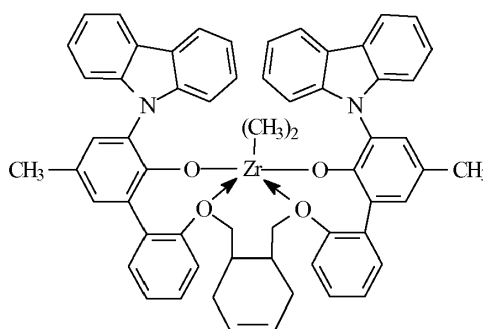
A3: bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio(IV) dimetilo



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



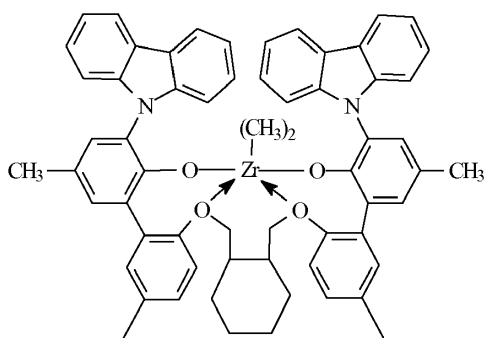
A5: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio(IV) dimetilo



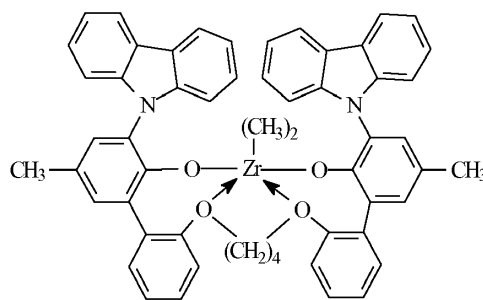
A6: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio(IV) dimetilo

5

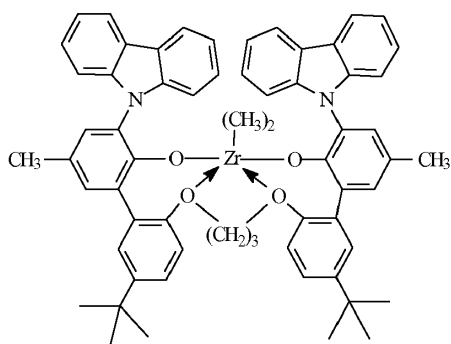
10



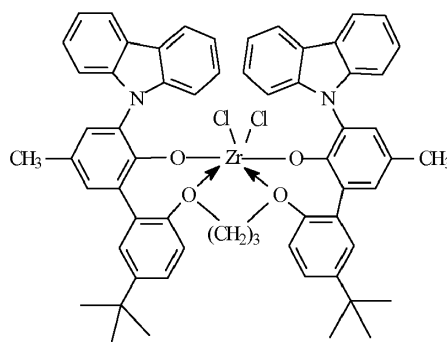
A7: bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil))-trans 1,2-ciclohexanozirconio(IV) dimetilo



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



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



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

5 Condiciones de polimerización en continuo

- Las polimerizaciones en disolución en continuo se realizan en un reactor autoclave controlado por ordenador y equipado con un agitador interno. Se proporcionan a un reactor de 3,8 litros equipado con una camisa para el control de temperatura y con un termopar interno, disolvente de alcanos mezclados (Isopar™ E, que se puede obtener de ExxonMobil, Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno. La alimentación de disolvente en el reactor se mide mediante un controlador de flujo másico. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal y la presión del disolvente hacia el reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de lavado para las líneas de inyección del catalizador y del co-catalizador y para el agitador del reactor. Estos caudales se miden con medidores de flujo másico y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno y se alimenta al reactor. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor a medida que sea necesario. La temperatura del disolvente/disolución del monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de que entre en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. El co-catalizador usado es un borato de alquilamonio de cadena larga de estequiometría aproximadamente igual al tetrakis(pentafluorofenil) borato de metildi(octadecil)-amonio (MDB) combinado con un componente terciario, metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio (MMAO) que contiene una proporción molar de grupos i-butil/metil de aproximadamente 1/3. Las disoluciones de los componentes del catalizador se miden utilizando bombas y caudalímetros másicos y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen al fondo del reactor. El reactor se pone en marcha lleno de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación fuerte. El producto se elimina a través de las tuberías de salida por la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor tienen trazadores de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene por la adición de una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con cualquier estabilizador u otros aditivos y pasando la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta entonces pasándola a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polimérico se recupera por extrusión usando una extrusora con desvolatilización y un granulador enfriado por agua.
- En las tablas 1 y 2 se presentan más detalles del procedimiento, mientras que en la tabla 3 se presentan los datos de los polímeros de los experimentos de la tabla 2.

Tabla 1

Experimento	Complejo metálico	Caudal de disolvente (kg/h)	Caudal de C ₂ H ₄ (kg/h)	Caudal de C ₈ H ₁₆ (kg/h)	Caudal de producto polímero (kg/h)	H ₂ ¹ (sccm)	Conversión de C ₂ H ₄ ²	T (°C)	Ef. ³	MI	I ₁₀ /I ₂	Densidad (g/cc)	M _w (x 10 ³)	M _w /M _n
1	A1	12,7	1,68	0,91	1,84	52,1	91,6	200	1,1	0,91	11,6	0,910	72	1,99
2	A1	11,7	1,25	2,72	1,80	7,2	91,5	180	1,4	0,97	11,1	0,870	97	2,00
3	A2	13,3	1,68	0,52	1,79	46,5	93,5	190	7,6	0,94	13,0	0,911	71	2,02
4	A2	13,3	1,68	0,68	2,03	36,9	91,7	201	2,6	1,00	13,1	0,908	73	1,99
5	A2	12,7	1,25	1,84	1,84	3,0	91,2	179	2,1	0,42	18,2	0,868	109	2,52
6	A2	"	"	1,80	1,81	3,2	91,1	18,3	1,5	0,86	15,5	0,869	99	2,56
7	A2	"	1,91	0,11	1,79	109,9	92,5	200	3,2	0,86	14,2	0,934	66	2,02
8*	A2	"	1,59	0,91	1,77	74,9	91,6	200	1,4	37,2	8,19	0,904	39	1,83
9	A2	11,0	1,77	0,68	1,83	53,9	89,6	190	4,3	1,01	12,4	0,910	79	2,21
10	A2	"	"	"	1,83	55,0	89,3	185	7,3	1,09	11,8	0,909	70	2,11
11	A2	"	"	"	1,85	54,9	89,6	175	12,0	1,01	11,9	0,908	70	2,05
12	A2	13,8	2,21	0,85	2,30	71,0	89,6	175	11,5	1,08	11,3	0,908	72	1,97
13	A2	"	"	"	2,34	75,7	89,1	165	14,4	0,96	11,6	0,909	71	2,12
14	A2	"	"	"	2,25	69,9	86,0	185	8,3	1,03	12,1	0,909	75	2,02
15	A2	"	"	0,99	2,04	86,0	80,0	185	4,6	0,99	10,8	0,910	72	2,03
16	A2	13,0	1,25	1,91	1,71	11,0	85,3	170	3,9	1,03	13,0	0,871	77	2,08

¹. caudal de H₂, en cm³ estándar/min

². porcentaje molar de conversión de etileno en el reactor

³. eficiencia en g PE/μg Zr

* no según la presente invención

Tabla 2

<u>Experimento</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Proporción de borato</u>	<u>Proporción de MMAO</u>	<u>Caudal de C₈H₁₆ (kg/h)</u>	<u>Polímero producido (kg/h)</u>	<u>H₂¹ (sccm)</u>	<u>Conversión de C₂H₄²</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Ef.³</u>
17	A7	0,0	50,4	0,6	1,7	62	90,5	160	4,0
18	A8	0,0	50,3		1,7	74	90,3	160	1,0
19	A9	0,0	49,2		2,1	47	89,9	160	5,5
20	A4	1,1	4,8		1,8	73	91,4	160	1,2
21	A5	1,1	5,0	0,5	1,7	38	90,6	160	1,8
22	A6	1,1	5,0	0,6	1,9	41	90,4	160	2,1
23	A2	1,1	4,9	0,5	2,1	50	92,9	190	6,6
24	A7	0,0	50,2	0,6	2,0	53	91,7	190	2,2
25	A8	0,0	50,4		1,6	35	89,7	190	0,6
26	A9	0,0	50,4		1,9	25	92,5	190	1,8
27	A4	1,1	5,0		1,7	35	91,4	190	0,9
28*	A5	1,1	4,9	0,5	"	30	87,0	190	0,3
29	A6	1,1	5,0	0,6	1,8	6	88,4	190	0,8

¹. cm³ estándar/min

². porcentaje molar de conversión de etileno en el reactor

³. eficiencia en g PE/μg Zr

Para todos los experimentos, el caudal de disolvente es 12,6 kg/h y el caudal de C₂H₄ en todos los experimentos es de 1,7 kg/h.

* no según la presente invención

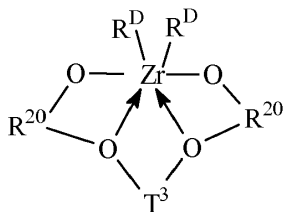
Tabla 3

<u>Experimento</u>	<u>MI</u>	<u>I₁₀/I₂</u>	<u>Densidad (g/cc)</u>	<u>Mw</u>	<u>Mw/Mn</u>
17	1,00	12,4	0,909	69,880	2,02
18	1,59	9,5	0,911	73,240	2,08
19	1,06	13,6	0,910	65,670	2,32
20	0,95	13,0	0,917	63,340	2,28
21	1,05	10,2	0,909	73,470	1,98
22	1,09	10,1	0,908	77,780	1,95
23	0,93	12,7	0,910	67,940	2,12
24	0,98	13,2	0,910	67,080	2,32
25	0,86	12,0	0,910	93,540	2,24
26	0,87	14,4	0,911	67,150	2,39
27	0,88	13,9	0,917	65,710	2,24
28*	1,03	10,8	0,914	83,590	2,01
29	1,03	11,0	0,909	115,570	2,16
* no según la presente invención					

Los resultados anteriores indican que, empleando el procedimiento de la presente invención, se pueden formar copolímeros únicos de etileno / 1-octeno, que tienen altos valores del cociente I₁₀/I₂ y una incorporación del comonómero relativamente alta.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la polimerización de etileno y de una o más α -olefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono o diolefinas en condiciones de polimerización en disolución, en continuo, para preparar un interpolímero de alto peso molecular que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha y una capacidad de procesado mejorada, comprendiendo dicho procedimiento llevar a cabo la polimerización en presencia de una composición catalizadora que comprende un complejo de zirconio de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



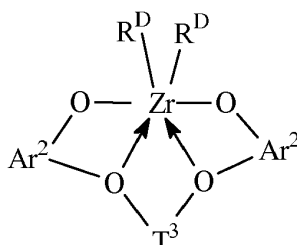
en la que:

- 10 cada R^{20} es independientemente uno de otro un grupo arileno o un grupo arileno sustituido de manera inerte de 6 a 20 átomos sin contar los átomos de hidrógeno o cualquier átomo de cualquier sustituyente, estando dicho grupo sustituido en la posición adyacente al enlace oxil-metal por un ligando cíclico, conteniendo dicho ligando cíclico de 6 a 30 átomos sin contar los de hidrógeno;

T^3 es un grupo hidrocarbonado o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno o un grupo derivado de ellos sustituido de forma inerte; y

- 15 cada R^D , de manera independiente uno de otro, es un grupo ligando monovalente que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno; de forma que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 250 °C para preparar un polímero que tiene una densidad comprendida entre 0,855 y 0,950 g/cm³, un índice de fluidez, I^2 , < 2,0, una eficiencia de catalizador mayor de 0,5 g_{polímero}/μg_{metal}, e $I_{10}/I_2 \geq 10,0$, y en el que está presente un agente de transferencia de cadena en una cantidad tal que la disminución de Mw del polímero resultante es >30 por ciento respecto del Mw del polímero resultante que se produce en ausencia del agente de transferencia de cadena.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente de transferencia de cadena es hidrógeno presente en el reactor en una cantidad de 0,015 a 2 moles por ciento, sobre la base de la cantidad de etileno.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno y una o más α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.
4. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que se polimeriza una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en etileno y una o más α -olefinas que tienen de 6 a 20 átomos de carbono.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el polímero tienen un valor de I_{10}/I_2 de 13 a 80.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que el complejo metálico corresponde a la fórmula:



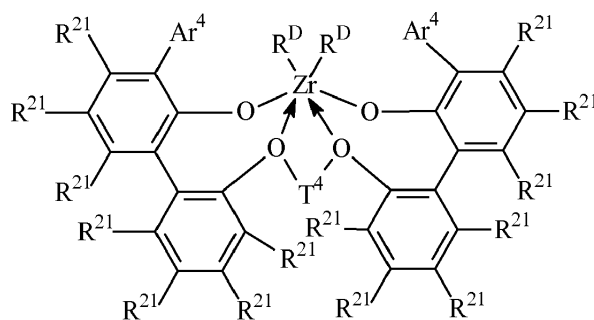
en donde:

- 35 cada Ar^2 , independientemente uno del otro es un grupo fenileno o un grupo fenileno sustituido con un grupo alquilo, arilo, alcoxi o amino, que tiene de 6 a 20 átomos, sin contar los de hidrógeno o los átomos de cualquier sustituyente y que está además sustituido en la posición adyacente al enlace oxil-metal con un grupo arilo policíclico que contiene de 6 a 30 átomos sin contar los de hidrógeno;

T³ es un grupo puente hidrocarbonado divalente que tiene de 2 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno, preferentemente un grupo divalente, sustituido o no sustituido, alifático con 3 a 6 átomos de carbono, cicloalifático o cicloalifático bis(alquileo)-sustituido; y

5 cada R^D, independientemente uno del otro, es un grupo ligando monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o bien dos grupos R^D juntos forman un grupo ligando divalente que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, sin contar hidrógenos.

7. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que el complejo metálico corresponde a la fórmula:



donde

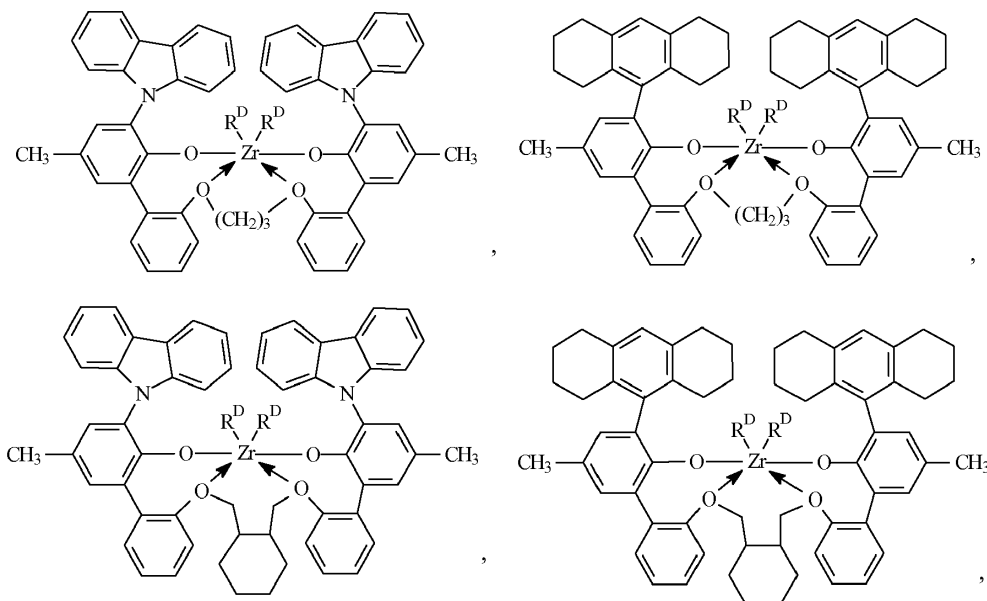
10 cada Ar⁴, independientemente uno de otro, es un grupo dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, naftilo, antracen-5-ilo, o 1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-ilo;

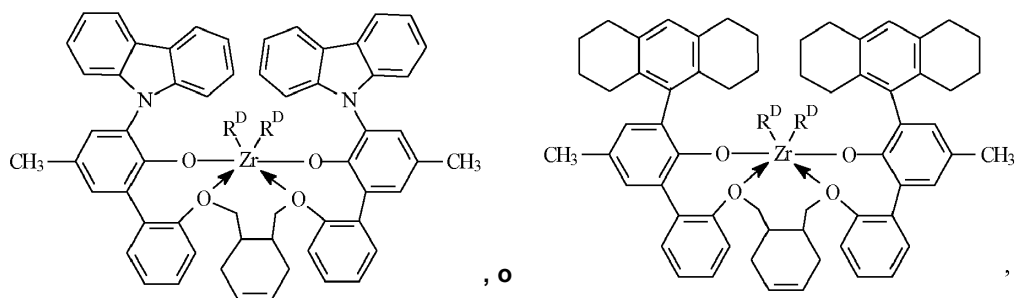
cada T⁴, independientemente uno de otro, es un grupo propilen-1,3-diilo, un grupo ciclohexan-1,2-diilo, un grupo bis(alquilen)ciclohexan-1,2-diilo, un grupo ciclohexen-4,5-diilo o un derivado de dichos grupos con sustituyentes inertes;

15 R²¹, independientemente en cada caso, es un hidrógeno, un halógeno, un hidrocarbilo, un trihidrocarbilsililo, un trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar los del hidrógeno; y

20 cada R^D, independientemente uno del otro, es un halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo que tiene un máximo de 20 átomos sin contar los de hidrógeno, o bien dos grupos R^D juntos forman un grupo divalente hidrocarbilenlo, hidrocarbadiilo o trihidrocarbilsililo que tiene un máximo de 40 átomos de carbono, sin contar los de hidrógeno.

8. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que el complejo metálico corresponde a la fórmula:





en la que, R^D independientemente de cada aparición, es cloro, metilo o bencilo.

- 5 9. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que el complejo metálico se escoge en el 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-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dibencilo;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 10 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) difenilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- 20 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- 25 bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 35 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dimetilo;

- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (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-propanodiilzirconio (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-propanodiilzirconio (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-propanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 10 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 20 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 30 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (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-4,5-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dimetilo;
- 40 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dicloruro;
- bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-metil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (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-propanodiilzirconio (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-propanodiilzirconio dicloruro; (IV)
- bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio dibencilo; (IV)
- 5 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dimetilo;
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (IV) dicloruro;
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi)-1,3-propanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (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-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 15 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio dimetilo; (IV)
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio dicloruro; (IV)
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoximetil)-trans-1,2-ciclohexanodiilzirconio dibencilo; (IV)
- 20 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-ciclohexanodiilzirconio (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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
- 25 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-ciclohexanodiilzirconio (IV) dibencilo;
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dimetilo;
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (IV) dicloruro;
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-1,3-ciclohexanodiilzirconio (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-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dimetilo;
bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octahidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (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-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo;
- 35 bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dimetilo;
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dicloruro y
bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-(4-t-butil-2-fenoxi))-cis-4,5-ciclohexenodiilzirconio (IV) dibencilo.